



Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

*Etude des propriétés physiques des couches
minces de structure chalcopyrite*

Option: Matière condensée

Par

Ouahida Aissaoui

Directeur de thèse : Lakhdar Bechiri

Pr. Université d'Annaba

devant le jury

Président : Liamine Mahdjoubi

Pr. Université d'Annaba

Examineurs : Xavier Portier

Pr. Université de Caen

Ameur Zegadi

Pr. Université de Sétif

Amara Otmani

Pr. Université de Skikda

Abdelaziz Drici

Pr. Université d'Annaba

دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة ذات بنية الككوبيريت

ملخص

أساس العمل في هذه المذكرة يتركز على تحضير وتمييز الطبقات الرقيقة لأنصاف نواقل تحتوي على نحاس و ذات بنية ككوبيريت ، لإستعمالها كطبقات ممتصة في الخلايا الشمسية.

عينات من المركب الثلاثي $CuInSe_2$ تم توضعها بطريقة التبخير الطبقي أو "المتتالي" لثلاث رقائق من Cu ، In و Se فوق مسند زجاجي، أختارنا هذا الترتيب لأنه الانسب للحصول على هذا المركب دون تعرض الطبقة الى أي اتلاف. عينات أخرى من الجملة $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ حيث ($x=0, 0,5, 1$) تم تحضيرها بطريقة التبخير المباشر انطلاقا من مسحوق كل مركب.

لدراسة الخصائص الضوئية والكهربائية للعينات المحضرة تناولنا أولا خصائصها الفيزيوكيميائية : البنية البلورية للرقائق درست بالأشعة السينية ، للدراسة الكيميائية استعملنا تقنية تبدد أطيايف الطاقة للأشعة السينية.

دراسة الظواهر الفيزيوكيميائية لعينات المركب الأول بينت أنه بعد التسخين حصلنا على رقائق متعددة البلورات ذات البنية كالكوبيريت وحببياتها تنمو تبعا للاتجاه $\langle 112 \rangle$ ، مع وجود بنية ثنائية $Cu_{2-x}Se$. بعد التجريد بواسطة KCN اختفت البنية الثنائية و أصبحت العينات أكثر تبلور. الدراسة الضوئية و الكهربائية لهذه الرقائق في كلتا الحالتين أعطت قيم لمقادير متقاربة من جهة و متوافقة مع القيم الملائمة للاستعمالات الكهروضوئية من جهة أخرى.

عينات الجملة $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ أعطت طبقات ذات بنية الككوبيريت و وسائطها البنيوية تتغير خطيا بدلالة النسبة x للغاليوم Ga في المركب وفق علاقة فيگار (Vegard). التغير في نسبة الغاليوم هذه أظهرت أيضا تأثيرا على الخصائص الضوئية للجملة $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ فمثلا قيمة الشريط الممنوع فيها تتغير من $1,06$ eV بالنسبة للمركب الثلاثي $CuInTe_2$ ($x=0$) الى $1,21$ eV بالنسبة للمركب $CuGaTe_2$ ($x=1$). بعض الخصائص الضوئية الأخرى المتعلقة بالمركبين الثلاثيين $CuInTe_2$ ($x=0$) و $CuGaTe_2$ ($x=1$) تم استخلاصها من قياسات النفاذية اعتمادا على طريقة *Swanepoel*.

هذه الدراسات سمحت بتوضيح تأثير عوامل التحضير : التركيبية الكيميائية، التسخين و كذا التجريد على الخصائص الفيزيائية للرقائق : كالوسائط البنيوية و المقادير الضوئية. حيث أن المركب الثلاثي أظهر تحسن في خصائصه بعد كل معاينة و الجملة $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ تكتسب خصائص مختلفة كلما تغيرت النسبة x .

الكلمات المفتاحية : أنصاف النواقل، الخلايا الشمسية، كالكوبيريت، $CuInSe_2$.

Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite

Résumé

Le présent travail de ma thèse de doctorat porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux chalcopyrites à base de cuivre, utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques. Nous avons utilisé diverses techniques pour analyser leurs caractéristiques structurales, physico-chimiques et optoélectriques.

La première partie de ce travail a été consacrée à la maîtrise de l'élaboration des composés ternaires sous forme de couches minces et leurs caractérisations. Des couches minces de $CuInSe_2$ ont été préparées par évaporation séquentielle des trois éléments Cu , In et Se , sur des substrats en verre, selon la configuration $Cu/In/Se$. Elles montrent à l'état de dépôt une structure quasi amorphe. Pour aboutir à une cristallinité suffisante et de bonne qualité, la couche doit subir un traitement de recuit à $450^\circ C$ et un décapage au KCN . L'étude par diffraction des rayons X après recuit a permis l'identification de la phase chalcopyrite accompagnée d'une phase cubique $Cu_{2-x}Se$. Les propriétés optiques et électriques sont influencées par les traitements thermique et chimique. La mesure des propriétés optiques fondamentales effectuée sur ces films après le recuit et le décapage présente un coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et un gap optique direct égal à 0.98 eV valeur très adapté au spectre solaire. La variation de la conductivité en fonction de la température montre qu'elle est gouvernée par deux mécanismes de conduction.

La seconde partie a été consacrée à l'étude des couches du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x=0, 0,5 \text{ et } 1$), préparées par évaporation flash. Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent la dominance de la phase chalcopyrite avec des paramètres cristallins variant linéairement avec la teneur en gallium. Les mesures de la transmission ont montré que les échantillons analysés sont des semi-conducteurs à gap direct. Les mesures de l'absorption ont permis d'évaluer les énergies de gap. Leurs valeurs varient de $1,06 \text{ eV}$ pour le $CuInTe_2$ ($x=0$) à $1,21 \text{ eV}$ pour le $CuGaTe_2$ ($x=1$). D'autres paramètres optiques des ternaires ($CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$) ont été déterminés en utilisant la méthode de *Swanepoel*.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres: recuit, décapage au *KCN* et de la composition sur la recristallisation et sur les propriétés optiques et électriques des couches minces.

Mots clés : Semi conducteurs, Chalcopyrite, Photovoltaïque, CuInSe_2

Study of physical properties of chalcopyrite thin films

Abstract

In this work, the main objective was devoted to the growth and the characterization of chalcopyrite thin films used in photovoltaic conversion. We have used various techniques to achieve a detailed analysis of their structural, optical and electrical properties.

Thin films of the ternary $CuInSe_2$ compound were prepared by sequential evaporation of elemental layers: Cu , In and Se , onto glass substrates in the configuration $Cu/In/Se$. The as deposited film showed a quasi amorphous structure. To improve the quality of this film, it needed to be more crystallized by annealing at $450^\circ C$ then adjustment of stoeciometry by etching with KCN . The X ray diffraction study revealed that the annealed film showed a chalcopyrite phase accompanied with the $Cu_{2-x}Se$ binary phase. After etching the film was well crystalline and the removal of $Cu_{2-x}Se$ compound from the surface cause changes in the electrical and optical properties. Optical measurement have confirmed that our sample is very suitable for photovoltaic conversion with a gap value of about $0,98$ eV obtained after etching. The variation of the conductivity as function of temperature has shown that the conduction process of our sample is controlled by tow mechanisms.

The study of the physico-chemical properties of the films of $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x= 0, 0,5$ and 1) system, prepared by flash evaporation, showed that the films were polycrystalline and have a chalcopyrite structure. The variation of their lattice parameters as function of the Ga content obeys the Vegard's law. Transmission measurements showed that the samples were highly absorbing and have direct gaps. The variation of the energy band gaps with Ga concentration was described by the second polynomial equation, they varied from $1,06$ eV for the $CuInTe_2$ ($x=0$) to $1,21$ eV for the $CuGaTe_2$ ($x=1$). Other optical parameters: 'refraction index and dielectric constant' were determined using the *Swanepoel* method.

Thus studies highlight the effects of the annealing, the etching with KCN and the composition on the films properties.

Keywords: Semi conductor, Photovoltaic, Chalcopyrite, $CuInSe_2$.

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solides (LESIMS) à l'Université d'Annaba.

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Liamine MAHDJOURI pour m'avoir accueilli dans son équipe et en me confiant ce sujet de thèse. L'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et les encouragements qu'il m'a cessé de formuler m'ont beaucoup aidé au cours de ces années de thèse. Il m'a aussi honoré en acceptant de présider le jury de soutenance.

Ce travail de recherche a été effectué sous la direction du Professeur Lakhdar BECHIRI, je tiens à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour le soutien constant, sa disponibilité régulière et son bienveillant concours. Je tiens énormément à souligner ses qualités humaines, sa serviabilité et son enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

Je désire témoigner toute ma gratitude à Monsieur Xavier PORTIER, Professeur à l'Université de Caen, pour sa collaboration. Je le remercie énormément de m'avoir facilité l'accès dans son groupe pour la réalisation d'une partie de ce travail. Il s'est intéressé de près à notre étude et l'aboutissement de ce travail lui doit beaucoup. C'est un plaisir pour moi qu'il ait accepté de participer au jury de ma thèse.

Je remercie vivement Messieurs; Ameer ZEGADI, Professeur à l'Université de Sétif, Amara OTMANI, Professeur à l'Université de Skikda et Abdelaziz DRICI, Professeur à l'Université d'Annaba d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Messieurs N. BENSLIM et M. BENABDESLEM, Enseignants chercheurs dans notre équipe pour leurs contributions dans l'élaboration de nos échantillons et auprès desquels j'ai toujours trouvé une aide efficace et complaisante.

Je garderai un bon souvenir de l'amicale sympathie que m'ont toujours témoigné, tout au long de ce travail, mes collègues, avec lesquels l'échange constant des idées a été des plus fructueux.

Je ne saurais oublier de manifester ma gratitude à l'égard de tous ceux qui m'ont, un jour, offert leurs services.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

**« Ce n'est pas parce que les choses
sont difficiles que nous n'osons,
c'est parce que nous n'osons
qu'elles sont difficiles. »
Sénèque**

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I-1</i>	a) Répartition du spectre d'émission du rayonnement solaire, b) Définition du nombre d'air masse (AM).	3
<i>Figure I-2</i>	Potentiel mondial de l'électricité d'origine photovoltaïque à long terme.	5
<i>Figure I-3</i>	Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince.	7
<i>Figure I-4</i>	Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.	9
<i>Figure I-5</i>	Dérivation de la chalcopryrite : a) Structure diamant b) Structure zinc blende c) Structure sphalérite d) Structure chalcopryrite)	13
<i>Figure I-6</i>	Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la structure chalcopryrite.	14
<i>Figure I-7</i>	Diagramme de phase pseudo-binaire de CuGaTe_2	17
<i>Figure I-8</i>	Diagramme ternaire de CuInSe_2 montrant la localisation des ODC sur la ligne d'attache entre Cu_2Se et In_2Se_3	17
<i>Figure I-9</i>	Diagramme de phase pseudo-binaire de CuGaTe_2	18
<i>Figure I-10</i>	Structure électronique du composé CuInSe_2	19
<i>Figure I-11</i>	Spectre d'électrorélectance des composés CuInSe_2 et CuInTe_2 à 77 k	20
<i>Figure I-12</i>	Dégénérescence des niveaux de la bande de valence pour le CuInSe_2	20
<i>Figure I-13</i>	Schéma du diagramme de phase ternaire Cu-III- Se_2 incluant le type de conduction et les défauts probables	24
<i>Figure I-14</i>	Variation de l'énergie de gap en fonction de la température	27
<i>Figure I-15</i>	Variation de l'énergie de gap en fonction de la composition.	27
<i>Figure I-16</i>	Variation de l'énergie de gap en fonction de l'épaisseur.	28
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure II-1</i>	Cycle de préparation des lingots	36
<i>Figure II-2</i>	Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre	40
<i>Figure II-3</i>	Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode θ - 2θ	41
<i>Figure II-4</i>	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.	44
<i>Figure II-5</i>	Principe du spectrophotomètre double faisceaux	46
<i>Figure II-6</i>	Facteur de forme de Van Der Pauw lié à la répartition des contacts	49

Chapitre III		
Figure III-1	Couche mince de configuration Cu/Se/In	51
Figure III-2	Diffractogramme de RX du film de CuInSe ₂ à l'état de dépôt	52
Figure III-3	Morphologie de surface du film de CuInSe ₂ à l'état de dépôt	53
Figure III-4	Spectre de diffraction X de la couche de CuInSe ₂ après recuit	54
Figure III-5	Morphologie de surface du film de CuInSe ₂ après recuit	56
Figure III-6	Spectre de diffraction X de la couche de CuInSe ₂ après décapage au KCN	58
Figure III-7	Morphologie de surface du film de CuInSe ₂ après décapage au KCN	59
Figure III-8	Variation de la conductivité du film de CuInSe ₂ en fonction de la température réciproque	61
Figure III-9	Variation de σT^{-2} en fonction de 1000/T	63
Figure III-10	Mise en évidence du mécanisme du saut à distance variable	66
Figure III-11	Variation de σT^{-2} en fonction de T^{-4}	67
Figure III-12	Courbes de transmission du film de CuInSe ₂	69
Figure III-13	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente	69
Figure III-14	Détermination de la largeur de la bande interdite du film de CuInSe ₂	70
Chapitre IV		
Figure IV-1	Diagrammes de diffraction de RX des poudres de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x= 0, 0,5 et 1)	73
Figure IV-2	Variations des paramètres de maille des composés CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ en fonction de la composition x (x= 0, 0,5 et 1).	75
Figure IV-3	Spectres de diffraction de R X des couches minces du système CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x= 0, 0,5 et 1)	76
Figure IV-4	Déplacement du pic (112) avec le taux x de gallium	77
Figure IV-5	Variations des paramètres de maille en fonction de la composition x pour les couches minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0, 0,5 et 1).	78
Figure IV-6	Visualisation en Images MEB des surfaces des films de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0, 0,5, 1). à un grossissement de a) 10000, b) 30000	80
Figure IV-7	Spectre EDS indiquant la composition chimique des composés CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ [(a) x = 0, (b) x= 0,5, -(c) x= 1].	81
Figure IV-8	Transmission optique des couches de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x =0, 0,5 et1)	82
Figure IV-9	Variation du coefficient d'absorption des couches minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0, 0,5 et 1)	83
Figure IV-10	Evolution de Ln(α) en fonction de l'énergie incidente pour les couches minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0, 0,5 et 1)	84
Figure IV-11	La régression linéaire de la courbe $Ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $Ln(h\nu - E_g)$	85

Figure IV-12	Détermination de la largeur de la bande interdite dans les films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).	86
Figure IV-13	Variation de l'énergie de gap en fonction de la teneur en Ga.	88
Figure IV-14	Tracé de $(\alpha_{\text{cal1}}h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g2}	89
Figure IV-15	Tracé de $(\alpha_{\text{cal2}}h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g3}	90
Figure IV-16	Courbes de transmission de CIT et CGT avec leurs courbes enveloppes T_M et T_m	91
Figure IV-17	Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde	92
Figure IV-18	Evolution de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde	93
Figure IV-19	Représentation de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe pour les ternaires CIT (a) et CGT (b).	94
Figure IV-20	Représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe pour les ternaires CIT (a) et CGT (b).	96

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau I-1	Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite.	14
Tableau I-2	Les distances de liaisons et les angles entre les atomes dans une maille chalcopyrite	15
Tableau I-3	Les valeurs des paramètres de réseau pour quelques matériaux chalcopyrite	16
Tableau I-4	Les valeurs du gap et des transitions obtenues pour des composés ternaires.	21
Tableau I-5	Les valeurs des enthalpies de formation des défauts intrinsèques dans le CuInSe ₂	22
Tableau I-6	Les valeurs des paramètres électriques obtenues pour des composés chalcopyrites.	25
Tableau II-1	Principaux propriétés physiques et chimiques des matériaux Utilisés.	35
Tableau III-1	Energie d'activation et les σ_0 obtenus dans les différents domaines de température	62
Tableau III-2	Paramètres caractérisant le mécanisme de conduction à basses températures.	68
Tableau IV-1	Paramètres de maille des composés du système CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x= 0, 0,5 et 1)	74
Tableau IV-2	Compositions des lingots des composés CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x=0, 0,5 et 1)	75
Tableau IV-3	Paramètres cristallins et tailles des grains des films minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0, 0,5 et 1)	78
Tableau IV-4	Compositions des films du système CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ (x = 0; 0,5; 1)	81
Tableau IV-5	paramètres caractéristiques des transitions de bande dans les composés CuInTe ₂ et CuGaTe ₂	91
Tableau IV-6	Valeurs des paramètres du champ cristallin et spin-orbite des composés CuInTe ₂ et CuGaTe ₂	91

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre I: Généralités sur les ternaires Cu-III-VI₂

I-1 Généralités sur l'énergie photovoltaïque	3
I-1-1 Le gisement solaire	3
I-1-2 L'effet photovoltaïque	4
I-1-3 Energies renouvelables en Algérie	5
I-2 Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque	6
I-3 Propriétés généralité des composés chalcopyrites	11
I-3-1 Le choix du matériau	11
I-3-2 Structure des composés Cu-III-VI₂	12
I-3-3 Diagramme de phases	16
I-3-4 La structure électronique	18
I-3-5 Les défauts	21
I-3-6 Les propriétés électriques	23
I-3-7 Les propriétés optiques	25
I-3-7-a Influence de la température	26
I-3-7-b Influence de la composition	27
I-3-7-c Influence de l'épaisseur	28
I-4 Conclusion	29
Références	

Chapitre II: Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des films chalcopyrites

II-1 Introduction	30
II-2 Techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures en couches minces	30
II-3 Elaboration des couches minces chalcopyrites	34
II-3-1 Elaboration du lingot polycristallin	35
II-3-2 Croissance e des couches minces par évaporation thermique	37
II-3-2-a Description du dispositif expérimental de dépôt	37

❖ Enceinte à vide.....	37
❖ Système de pompage et contrôle de pression.....	37
❖ Les substrats.....	38
II-3-2-b La réalisation des couches minces.....	38
II-4 Techniques de caractérisation	39
II-4-1 Mesure de l'épaisseur.....	39
II-4-1-a Mesure in-situ.....	40
II-4-1-b Mesure ex-situ.....	40
II-4-2 Analyse structurale par la diffraction de rayons X.....	41
II-4-2-a Principe.....	41
II-4-2-b Détermination des tailles des grains.....	42
II-4-3 Morphologie et composition.....	43
II-4-3-a Microscope électronique à balayage.....	43
II-4-3-b Analyse EDS (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)....	43
II-4-4 Mesures optiques, utilisation d'un spectrophotomètre.....	45
II-4-5 Mesures électriques	47
II-4-5-a Méthode de pointe chaude (type de conduction).....	47
II-4-5-b Conductivité électrique.....	47

Références

Chapitre III: Etude du dépôt ternaire de configuration Cu/ In/ Se

III-1 Introduction.....	50
III-2 Préparation des couches minces de CuInSe ₂	50
III-3 Caractérisation des couches mince de CuInSe ₂	51
III-3-1 A l'état de dépôt.....	51
III-3-1-a Caractérisation structurale à l'état de dépôt	51
III-3-1-b Composition du film mince de CuInSe ₂ à l'état de dépôt..	52
III-3-1-c Morphologie à l'état de dépôt	53
III-3-2 Après traitement de recuit.....	54
III-3-2-a Caractérisation structurales.....	54
III-3-2-b Composition du film mince	55
III-3-2-c Morphologie de surface	56
III-3-3 Après traitement chimique.....	57

III-3-3-a	Caractérisation structurale.....	57
III-3-3-b	Composition du film.....	58
III-3-3-c	Morphologie de surface	59
III-4	Mesures électriques sur l'échantillon de CuInSe ₂	60
III-4-1	Introduction.....	60
III-4-2	Conductivité du CuInSe ₂	60
III-4-2-a	Domaine des hautes températures.....	62
III-4-2-b	Domaine des basses températures.....	65
III-5	Mesures optiques sur l'échantillon de CuInSe ₂	69
III-6	Conclusion	71
	Références	

Chapitre IV : Influence du taux de gallium sur les propriétés des couches minces du système CuIn_{1-x}Ga_xTe₂ (x= 0; 0,5; 1)

IV-1	Introduction.....	73
IV-2	Propriétés structurales des composés des composés CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂ en poudres.....	73
IV-3	Caractérisation des couches minces des composés CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂	76
IV-3-a	Propriétés structurales des couches minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂	76
IV-3-b	Morphologie et composition des couches minces de CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂	79
IV-3-c	Mesures optiques sur les échantillons de système CuIn _{1-x} Ga _x Te ₂	82
IV-3-c-1	Détermination de la largeur de la bande interdite.....	84
IV-3-c-2	Influence de teneur en Ga sur la largeur de la bande interdite.....	86
IV-3-c-3	Détermination des paramètres de la seconde et la troisième transition.....	88
IV-4	Détermination des constantes optiques des ternaires CIT et CGT.....	92
IV-5	Conclusion	97
	Références	
	<i>Conclusion générale</i>	98

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

Il est clair que la consommation de l'énergie que connaît le monde à l'heure actuelle ne fera que croître à cause de la croissance de la population mondiale et de l'explosion du développement industriel. Pour le moment, la production en énergie est essentiellement basée sur les combustibles fossiles et fissiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) qui sont non renouvelables et peuvent engendrer plusieurs problèmes d'environnement comme la pollution et la production des gaz à effet de serre. Outre les effets nuisibles de ces ressources, elles sont également épuisables. Il est vrai qu'elles seront encore disponibles pour quelques décennies mais le monde a besoin d'inventer d'autres ressources disponibles en quantités illimitées.

A ce moment, plusieurs sources d'énergie alternatives sont à notre portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie nucléaire et l'énergie éolienne. Ces sources comportent toujours des dangers et contribuent aux problèmes environnementaux. L'hydroélectricité est considérée beaucoup plus sécuritaire mais comporte, malgré tout, sa part de danger. Les inondations des territoires engendrent des dangers pour les centres urbains et affectent la faune et la flore. L'énergie nucléaire n'est définitivement pas une énergie propre, elle génère des déchets toxiques et comporte des dangers majeurs dont la contamination radiative de l'environnement qui provoque des maladies incurables. Quand à l'énergie éolienne, l'inconvénient majeur est sa dépendance au caractère imprévisible du vent.

Il est donc primordial de développer des nouvelles sources d'énergie alternatives qui pourront suffire à la demande, toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Des recherches poussées ont été entreprises pour trouver des substituts. L'énergie solaire; une source disponible, propre et relativement efficace; est de plus en plus considérée comme source énergétique qui peut contribuer à la production mondiale d'électricité. Elle peut être convertie en électricité grâce à des générateurs photovoltaïques.

Les cellules photovoltaïques sont devenues une solution de choix pour produire de l'énergie propre et renouvelable. La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire a atteint un stade industriel en ce qui concerne la filière à base de silicium cristallin. Cependant, une utilisation massive de l'énergie solaire nécessite une réduction supplémentaire des coûts de production. Pour cela, la plupart des recherches ont été dirigées vers l'utilisation des matériaux sous forme des couches minces. Dans cette perspective, la filière basée sur les composés chalcopyrites ($CuInSe_2$ et ses dérivés), est très prometteuse puisqu'elle a permis d'atteindre des rendements record de conversion de l'ordre de 20%.

Malgré le développement de cette technologie, le contrôle des propriétés de ces matériaux reste encore difficile. L'objectif des travaux de cette thèse est de mettre en lumière l'influence des procédés d'élaboration en particulier, le traitement thermique, sur les propriétés microstructurales et optoélectroniques des films minces. La compréhension de cet effet nous permet d'améliorer la qualité des couches et de pouvoir résoudre les difficultés rencontrées. Pour ce faire, des échantillons de $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ont été préparés par évaporation sous vide et caractérisés du point de vue structural, morphologique, optique et électrique. La présentation de cette étude a été répartie sur quatre chapitres avec au début une présentation générale et à la fin l'ensemble des conclusions et des perspectives.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités sur les matériaux chalcopyrites en tant que semi conducteurs. Nous verrons ensuite les principaux résultats expérimentaux publiés concernant ces matériaux sous forme de couches minces.

Dans le second chapitre nous avons présenté les techniques utilisées pour l'élaboration des matériaux chalcogénures. Ce chapitre traite ensuite la description des techniques d'élaboration et d'analyse mise en œuvre dans ce travail. Les caractérisations physico-chimiques et structurales, concernent notamment la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage. L'étude des propriétés physiques est, quant à elle, le fruit de mesures par transmission et de conductivité électrique par la technique de Van Der Pauw.

Le troisième chapitre englobe toute une étude sur le ternaire $CuInSe_2$ préparé par la technique d'évaporation thermique séquentielle. Nous avons exposé et commenté les résultats des caractéristiques microstructurales de l'échantillon après avoir subi des traitements thermique et chimique au KCN. Enfin nous abordons l'influence de ces traitements sur les propriétés optiques et électriques du film.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des composés du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ avec ($x = 0, 0,5$ et 1). Pour cela différentes séries de films ont été réalisées par évaporation flash avec différentes compositions de gallium. L'influence de la teneur en gallium sur les propriétés structurales et optiques est ainsi vérifiée.

A partir des résultats issus de ces caractérisations nous avons conclu que cette étude a contribué à la conception et à la synthèse des composés chalcopyrites. Elle a révélé que nos couches minces présentent des propriétés importantes permettant leurs applications comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques.

Enfin nous évoquerons quelques perspectives d'avenir destinées à développer notre thème de recherche.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux chalcopyrites

Ce chapitre fait le point sur l'énergie photovoltaïque. Dans un premier temps, nous y abordons le principe de l'effet photovoltaïque, les paramètres caractéristiques des absorbeurs ainsi que les différentes technologies envisagées pour l'obtention de cellules photovoltaïques performantes. Le chapitre se termine par un rappel décrivant les différentes propriétés et les principaux résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici sur le composé CuInSe_2 sous forme de couches minces.

I-1. GENERALITES SUR L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

I-1-1. Le gisement solaire

En général, les cellules solaires sont produites pour être exposées à la lumière de soleil. L'optimisation de l'efficacité de la conversion de cette cellule photovoltaïque se base alors sur le spectre solaire. Le rayonnement solaire a un spectre continu composé de toute une gamme de longueurs d'onde (lumière blanche). Ce rayonnement émis correspond à celui d'un corps noir à 6000 K (figure (I-1-a)), ASTM 173-03 [1]. En traversant les couches de l'atmosphère, la lumière sera affectée, le flux énergétique incident sur la surface de la terre sera moins élevé (varie de 0 à 1000 W/m²) et le spectre n'est plus continu. Ces modifications du spectre sont dues à: la diffusion, la réflexion et l'absorption par les particules présentes dans l'atmosphère (ozone, oxygène, eau, etc.). Le rayon lumineux est alors variable (dépend de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques) et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. Pour tenir compte de ces différences, un coefficient appelé 'Air Masse' (*AM*) a été introduit dont l'expression est: $AM = \frac{1}{\cos \theta}$ où : θ est l'angle entre le rayon solaire et la verticale (zénith) comme le montre la figure (I-1-b).

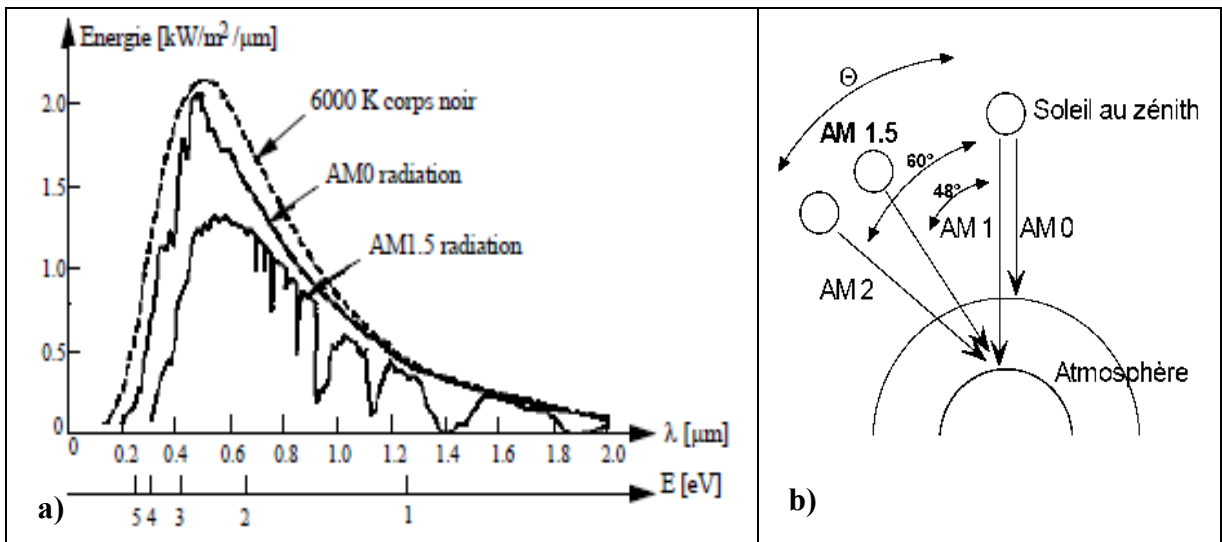


Figure I-1: a) Répartition du spectre d'émission du rayonnement solaire, b) Définition du nombre d'air masse (*AM*)

- AM₀ correspond au spectre solaire hors de l'atmosphère.
- AM₁ correspond au spectre solaire à la surface de la terre quand le soleil est à la verticale.

- $AM_{1,5}$ (angle de 48° du soleil par rapport à l'horizon) représente une valeur moyenne représentative et très utilisée pour les applications terrestres.

Ce coefficient caractérise, d'une part, la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W/m^2 pour AM_0 , 833 W/m^2 pour $AM_{1,5}$); d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques.

I-1-2. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est défini par la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue. Il a été découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel qui mit en évidence l'effet électrique produit sous l'influence de la lumière. Il a observé l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution hautement conductrice, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [2]. Cette découverte représente l'origine des piles solaires mais elle reste longtemps en suspend jusqu'à 1954 l'année qui connaît la naissance de la première cellule solaire au silicium. Chapin et *al.* [3] ont développé cette cellule qui donne un rendement énergétique de 6 %. Dès lors, de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment motivés par la conquête de l'espace. Au cours des années 1980, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales. Le recours à l'énergie photovoltaïque est devenu alors une évidence et des efforts considérables pour le développement de cette énergie ont été consentis depuis quelques années. Sur le long terme, on estime que l'électricité solaire pourrait contribuer de façon significative à la consommation totale d'énergie. Avec le soutien de politiques publiques adaptées dans les pays développés comme dans les pays en voie de développement, EPIA (European Photovoltaic Industry Association) et Greenpeace ont élaboré un scénario commun selon lequel, en 2030 [4], le photovoltaïque pourrait produire assez d'énergie pour fournir de l'électricité à 3,7 millions de personnes dans le monde. La majorité d'entre eux se situe dans des zones isolées, dépourvues de tout accès au réseau électrique.

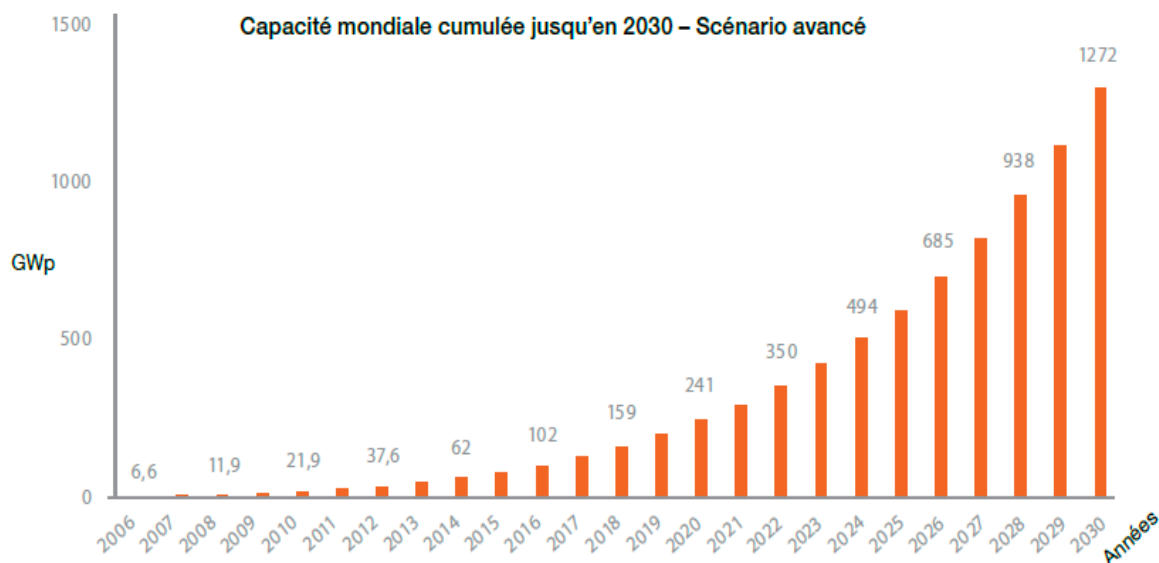


Figure I-2 : *Potentiel mondial de l'électricité d'origine photovoltaïque a long terme.*

I-1-3. Energies renouvelables en Algérie

L'Algérie selon certains analystes et experts des énergies alternatives, est le troisième pays mondial en termes de capacités d'énergies renouvelables. Elle dispose d'excellentes conditions pour exploiter l'énergie solaire sur son territoire. Avec une durée d'ensoleillement moyenne de 2 550 heures par an dans le nord du pays et de 3 600 heures dans le Sahara, son potentiel énergétique dépasse les 5 milliards GWh/an. De larges étendues de près de 2 millions de kilomètres, dont une très grande partie est désertique, sont également disponibles pour une valorisation maximale de l'énergie solaire.

L'exploitation de cette énergie n'arrive pas à ce jour à être représentative dans le bilan énergétique national, ceci est du à l'augmentation du prix du baril de pétrole à l'échelle mondiale. La signature des accords de Kyoto par l'Algérie (adopté à l'unanimité en 1997) et l'apparition des problèmes environnementaux ont fait qu'un programme national a été mis en place pour augmenter l'utilisation des énergies renouvelables pour la production d'électricité pour atteindre 5% du bilan national à l'horizon 2017. Le cadre législatif déjà mis en place pour promouvoir l'utilisation des énergies renouvelables vient d'être renforcé en 2010 par la création d'un fond supplémentaire à travers le prélèvement de 0,5% de la fiscalité pétrolière. En 2010, la première centrale de technologie hybride gaz/ solaire d'une puissance de 150 MW

a été inauguré au sud de l'Algérie. Il s'agit de la technologie de concentration solaire par panneaux paraboliques appelée CSP. Cette réalisation d'envergure a déclenché une prise de conscience nationale qui a entraîné la mise de projets nationaux et de coopération en énergie renouvelable pour atteindre les objectifs assignés par le programme en énergie renouvelables.

Parmi ces projets, le projet Desertec prévoit des installations solaires thermiques réparties sur plusieurs milliers de kilomètres carrés [5], en plein désert nord africain et moyen orient, d'un coût estimé à 400 milliards d'euros. Le concept Desertec, conçu et réalisé par le Club de Rome, décrit les perspectives d'un approvisionnement électrique durable pour toutes les régions du monde avec accès au potentiel énergétique des déserts. L'engagement de l'Algérie à ce projet pharaonique est soumis à trois conditions d'après les officiels Algériens: que l'Algérie bénéficie de la technologie apportée sur place, que les équipements d'énergies renouvelables soient fabriqués en Algérie, et que l'énergie soit vendue en Europe.

I-2. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semi conducteurs dans une cellule photovoltaïque. Le choix du matériau repose sur divers facteurs dont sa capacité d'absorber les photons provenant des rayons solaires.

Le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde: rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, partie qui dépend de la valeur du gap E_g du semi conducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semi conducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction, et des trous. Ces paires d'électron-trou d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. Le paramètre prédominant dans le choix d'un semi conducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite E_g . Bien entendu, d'autres paramètres vont intervenir dans ce choix. Sur la figure (I-3), nous montrons à titre d'illustration le rendement en fonction de l'énergie de gap de quelques matériaux semi conducteurs.

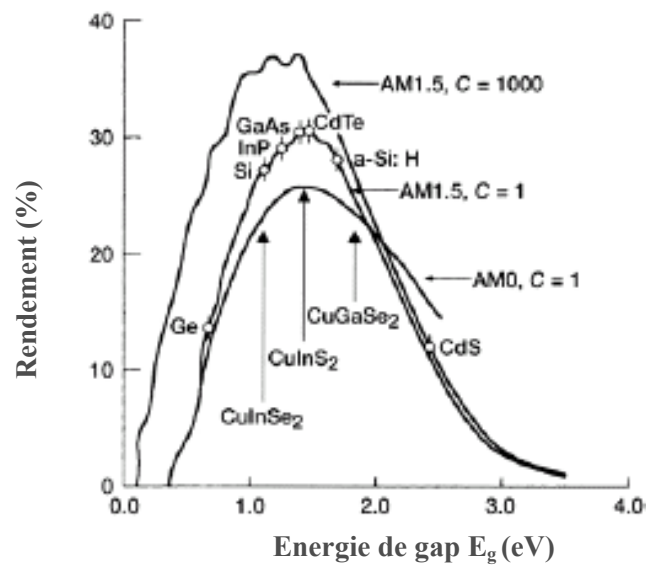


Figure I-3: Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [6].

Plusieurs matériaux ont été exploités dans la conversion photovoltaïque à cause de leurs propriétés optoélectroniques. L'évolution de la technologie des semi conducteurs a permis de synthétiser de nouveaux matériaux. Les orientations actuelles des développements sont basées sur le Silicium (Si) qui est la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel.

I-2-1. Le Silicium

Le Silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique, il constitue environ 28 % de l'écorce terrestre. Plusieurs technologies pour le photovoltaïque du silicium ont été développées et seront citées ci-après. Ces technologies représentent actuellement 99 % du marché des modules photovoltaïques comme le montre la figure (I-4) [7].

- **Si monocristallin**

Ce semi conducteur a été le premier à être utilisé. Les cellules au Si ont connu une large application constituant la quasi-totalité des cellules photovoltaïques. Le Si monocristallin est de très haute pureté et possède un gap indirect de 1,1 eV. Il présente

également des qualités cristallines et électroniques excellentes permettant la fabrication des cellules à rendement important (20 - 23 %). Les lingots monocristallins sont produit par deux techniques: soit le tirage Czockralski (Cz) ou la purification par fusion de zone (Fz). Le produit sera ensuite découpé en plaquettes de 100 μm d'épaisseur. Cette étape entraine une perte importante (jusqu'à la moitié) du matériau. Les dispositifs au Si fabriqués par (Fz) donnent les meilleurs rendements. Pour la méthode (Cz) qui est moins onéreuse, les rendements sont légèrement inférieurs. Les avantages de l'utilisation du Si monocristallin sont la très bonne stabilité et les durées de vie des dispositifs qui peuvent atteindre les 30 ans. Toutefois ce matériau présente plusieurs inconvénients liés à sa rigidité, sa disponibilité parfois limitée et à un coût de fabrication élevé.

La recherche s'est dirigée vers une méthode de cristallogenèse plus simplifiée et économique basée sur le Si polycristallin.

- **Si polycristallin**

Le Si polycristallin (x-Si) est une autre forme de Si utilisée pour la production des cellules solaires photovoltaïques. Cette filière est la plus avancée, sa part du marché tend à augmenter excédant les 55,9 %. Ce matériau est fabriqué principalement à partir des sources de matériaux moins raffinées par des procédés de solidification. Le produit final est sous forme de lingot polycristallin qui sera découpé à l'aide d'une scie à fil. Ce découpage permet de diminuer les pertes dues à l'étape de découpe préjudiciable par la scie diamantée. Le x-Si se présente également sous forme de ruban. Des plaques minces de Si sont fabriquées en utilisant un ruban de carbone (C) qui passe par un bain de Si fondu [8].

Les films de Si se déposent sur le ruban de carbone qui sera ensuite brulé pour avoir à la fin des plaques de Si. Dans ce cas, la vitesse de croissance extrêmement lente (quelques cm/min) pousse les industriels à abandonner cette technologie. Cependant, les cellules obtenues à partir du x-Si présentent des rendements légèrement faibles (15 %) [9,10] mais elles conduisent à un coût plus réduit en comparaison avec le Si monocristallin.

Grâce à l'utilisation de température élevée, le Si obtenu sous forme monocristallin ou polycristallin appartient à la filière des matériaux massifs où les rendements de conversion d'énergie sont nettement plus élevés mais au prix d'un coût de fabrication très élevé. L'alternative consiste à recourir au silicium sans recourir aux opérations de découpage; ceci nécessite des nouvelles approches technologiques afin de réduire le coût de production tout en

augmentant le rendement de conversion. Depuis quelques années, une filière dite couche mince provoque un grand intérêt. Elle consiste à déposer le Si cristallin sur un support.

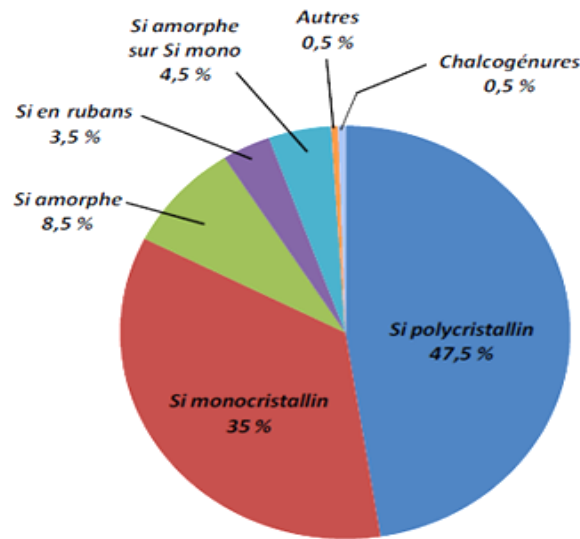


Figure I-4 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.

- **Silicium amorphe hydrogéné a-Si:H**

Ce matériau possède un gap de 1,7 eV et un coefficient d'absorption plus élevé que celui du Si monocristallin et polycristallin. Le a-Si peut être déposé en couches minces de manière moins coûteuse qu'en croissance polycristalline, par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique. Les couches minces de a-Si:H sont réalisées par la décomposition du silane (SiH_4) par décharge radio-fréquence.

Les cellules sont réalisées avec des coûts réduits mais les rendements de conversion sont limités et ne dépassent pas les 8 % [11]. La raison de cette limitation est que les cellules ont une faible mobilité des porteurs et souffrent d'un problème de dégradation des performances causée par l'exposition à la lumière: c'est l'effet Staebler-Wonski [12].

Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces. Les piles solaires en a-Si présentent 8 % du marché parce que leur utilisation dans le cadre des installations solaires est limitée.

Le a-Si:H a été utilisé également dans des cellules tandem avec du Si polycristallin ou avec le a-SiGe:H [13, 14]. Elles présentent une grande stabilité et permettent une meilleure absorption du spectre solaire grâce à la différence des gaps de ces composants.

I-2-2. Composés à base du cadmium

Les composés semi conducteurs à base de cadmium comme CdS, CdSe et CdTe permettent d'obtenir des piles solaires présentant une efficacité de conversion assez élevée. Le CdTe, l'une des premières filières étudiées [15], possède une bande interdite optimale de 1,5 eV et un coefficient d'absorption élevé [16]. Il présente une bonne stabilité et le rendement de ses cellules peut atteindre les 16 % [17].

Cette filière a rencontré des difficultés qui ont ralenti son utilisation à grande échelle, à savoir :

- La sensibilité à l'humidité.
- La présence de Cd qui est un matériau toxique le rend relativement inapproprié à une application grand public.
- La difficulté de réaliser des contacts ohmiques stables [18]

I-2-3. L'arséniure de gallium

Ce matériau présente une énergie de gap de 1,42 eV [19]. Des rendements de conversion excédant les 28 % [20] lui donnent la particularité d'être réservé aux applications spatiales. Le GaAs peut être également utilisé dans des cellules tandem, comprenant un empilement de matériaux de gaps successivement de plus en plus petits pour avoir une meilleure utilisation du spectre solaire.

I-2-4. Chalcopyrite

Actuellement la recherche est orientée vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires dans ces applications, il s'agit des composés type $I-III-VI_2$ de structure chalcopyrite. Des avancées remarquables ont été obtenues sur ces matériaux, avec comme référence le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ ou (CISE), la première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première photopile de $CuInSe_2$ avec un rendement de 12,5%.

Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de $CuInSe_2$ ont été largement étudiées, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [21]. Un rendement théorique de l'hétérojonction $(n)CdS-(p)CuInSe_2$ se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type $Cu(Ga,In)(Se,S)_2$ ont récemment atteint des rendements de conversion record de 20 % en laboratoire [22].

I-2-5. Matériaux organiques

Il est à noter qu'il existe d'autres filières des cellules solaires à base des matériaux organiques qui a connu un développement considérable et sera la nouvelle génération des applications photovoltaïques. Elles comportent en générale un polymère conducteur de type p en jonction avec des électrodes liquides. Une raison de l'intérêt porté aux matériaux organiques est que plusieurs cellules solaires en couches minces largement utilisées contiennent des composants à éviter de préférence: le cadmium dans les cellules à base de $CdTe$, Se et In dans les cellules $CIGSe$ (le Se peut se combiner avec l'hydrogène et fournir du H_2Se hautement toxique). Le développement des cellules organiques est motivé par les avantages que présentent: la facilité de mise en œuvre, la technologie basses températures et elles peuvent être de plus élaborées sur des substrats flexibles de grandes dimensions par des techniques peu coûteuses. Le rendement de ce type de piles reste relativement faible de l'ordre de 5 % [23].

I-3. Propriétés générales des composés chalcopyrites

I-3-1. Le choix du matériau

Pour qu'un semi conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux ont été investigué dans la littérature. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($> 2,5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayons des basses longueurs d'ondes; et il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire.

Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites, parmi ces composés le $CuInSe_2$ apparaît comme un candidat prometteur. L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :

- Une valeur suffisante d'énergie de gap directe ($E_g=1,04$) [24] pour la réalisation des hétérojonctions et un coefficient d'absorption de 10^5 cm^{-1} pour le visible.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres optiques.
- La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de l'homojonction ou hétérojonction.
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et $(CdZn)S$, permet de réduire les états d'interface.

I-3-2. Structure des composés Cu-III-VI₂

Les composés étudiés dans ce travail font partie de la famille des composés $I\text{-III-VI}_2$ qui peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne IV du tableau périodique, la figure (I-5) nous permet d'exprimer cette dérivation. L'élément IV de structure diamant possède des liaisons tétraédriques, à partir de cette structure on dérive les binaires $(II\text{-}VI)$ et $(III\text{-}V)$ qui ont la structure zinc blende. La substitution successive des cations de la blende, en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires. Avec le mélange des atomes des deux colonnes I et III sur les positions des cations, il se produit un changement de groupe d'espace de $F\bar{4}3m$ caractérisant les composés à structure blende au groupe $I\bar{4}2d$ qui caractérise la structure quadratique. La structure sphalérite, appartenant au système cubique, est caractérisée par une séquence d'empilement des cations et des anions. Les cations I et III se répartissent aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence VI occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). Quand à la structure chalcopyrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a , a et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de l'anion VI et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'un autre cation, il en découle alors que chaque atome de Se du composé $Cu\text{-III-VI}_2$ est entouré de deux

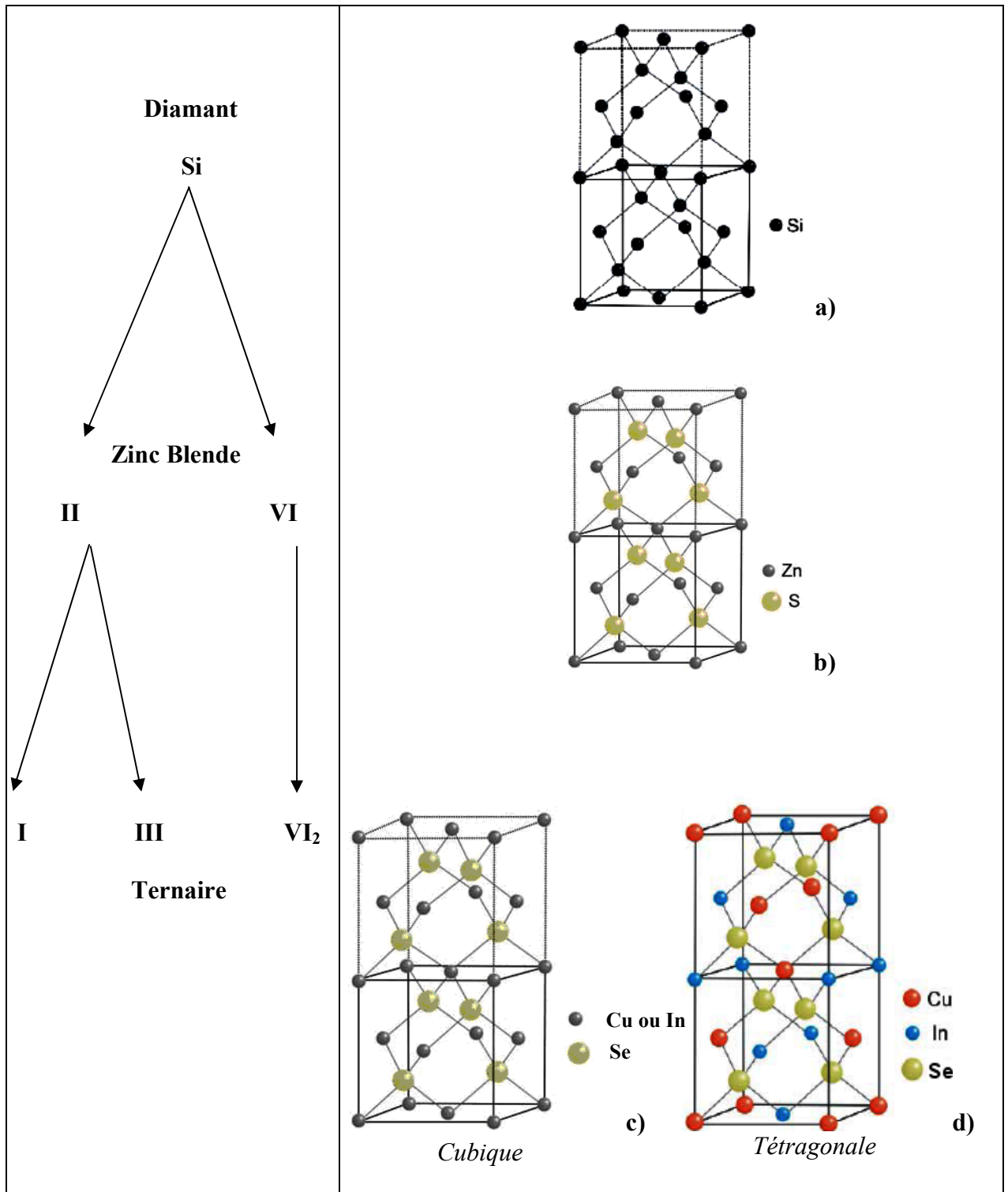


Figure I-5 : Dérivation de la chalcopyrite
 a) Structure diamant
 b) Structure zinc blende
 c) Structure sphalérite
 d) Structure chalcopyrite

atomes des autres espèces. L'alternance des cations dans la structure quadratique introduit deux modifications structurales importantes: une compression quadratique et un déplacement anionique.

En effet, la différence des rayons entre les cations et de leurs forces de liaisons avec l'anion génèrent une distorsion η de la maille élémentaire suivant la direction $\langle 001 \rangle$ formant la structure quadratique qui est caractérisée par $\eta = \frac{c}{2a}$ (où $c < 2a$). Le tableau (I-1) rassemble les coordonnées des huit atomes de la chalcopyrite dans la base unité.

Atome	Occupation	Coordonnées
Cu	A ₁	(0, 0, 0)
	A ₂	(0, a/2, c/4)
III	B ₁	(a/2, a/2, 0)
	B ₂	(a/2, 0, c/4)
VI	C ₁	(a/4+ μ , 3a/4, c/8)
	C ₂	(3a/4- μ , 3a/4, c/8)
	C ₃	(a/4, a (3/4+ μ), 3c/8)
	C ₄	(3a/4, a (1/4- μ), 3c/8)

Tableau I-1: Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite.

Les angles entre les liaisons dans le tétraèdre de la figure (I-6) sont différents entre eux résultant d'un déplacement des sites tétraédriques de l'anion par rapport à leurs positions idéales $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de la structure zinc blende.

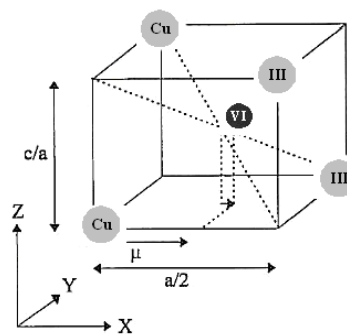


Figure I-6: Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la structure chalcopyrite.

Ce déplacement est dû à l'effet d'électronégativité de l'anion [25], il est caractérisé par le paramètre μ donné sous la forme (I.1):

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{(R_{AC}^2 - R_{BC}^2)}{a^2} \quad (I.1)$$

R_{AC} et R_{BC} sont les distances entre deux proches voisins dans la maille chalcopyrite et sont données alors par les relations (I.2) [26]:

$$R_{AC} = a[\mu^2 + (1 + \frac{\eta^2}{16})]^{1/2} \quad R_{BC} = a[(\mu - \frac{1}{2})^2 + (1 + \frac{\eta^2}{16})]^{1/2} \quad (I.2)$$

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la relation (I.3) [27]:

$$\alpha = R_{BC}^2 - R_{AC}^2 = \left(\mu - \frac{1}{4}\right)a^2 \quad (I.3)$$

Le tableau (I-2) résume les différentes valeurs des angles et des distances de liaisons des deux proches voisins dans quelques matériaux chalcopyrites.

	<i>Distance de liaison</i>		<i>Angles</i>		<i>Réf</i>
<i>CuInSe₂</i>	Cu-Se	2,4337	Se-Cu-Se	110,95	[28]
	In-Se	2,5893	Se-In-Se	111,61	
			Cu-Se-Cu	114,87	
			In-Se-In	104,76	
			Cu-Se-In	109,46	
<i>CuInTe₂</i>	Cu-Te	2,5881	Te-Cu-Te	106,308	[28]
	In-Te	2,7878	Te-In-Te	112,344	
			Cu-Te-Cu	115,8	
			In-Te-In	103,71	
			Cu-Te-In	109,249	
<i>CuGaTe₂</i>	Ga-Te	2,578	Te-Ga-Te	109,59	[29]
	Te-Te	4,213	Te-Cu-Te	110,61	
	Cu-Te	2,624			
	Cu-Cu	4,24			
	Cu-Ga	4,24			
	Ga-Ga	4,24			

Tableau I-2: Les distances de liaisons et les angles entre les atomes dans une maille chalcopyrite

Les valeurs des paramètres cristallins, obtenues par différents chercheurs sur des composés à structure chalcopyrite suivant les techniques de croissance utilisées, sont regroupées dans le tableau (I-3).

Matériau	Réf.	a (nm)	c (nm)
$CuInSe_2$	[30]	0,5787	1,1550
	[31]	0,5789	1,1763
$CuInTe_2$	[32]	0,6197	1,2453
$CuGaTe_2$	[33]	0,6021	1,1937

Tableau I-3: Les valeurs des paramètres de réseau pour quelques chalcopyrites.

En vu des propriétés cristallographiques importantes des composés chalcopyrites, il est devenu primordial de connaître les mécanismes de formation de ces matériaux ce qui conduit à l'étude de leurs diagrammes de phases.

I-3-3. Diagramme de phases

Les diagrammes de phases des systèmes chalcopyrites ont été étudiés par de nombreux auteurs [25, 34, 35]. Basée sur la considération que le système $Cu-III-VI_2$ se produit à partir d'une réaction chimique entre les deux binaires Cu_2VI et III_2VI_3 , le composé ainsi formé présente la molécularité et la stœchiométrie idéales. Suivant les conditions de préparation les échantillons qui seront réalisés ont des compositions variant le long de la ligne d'attache $Cu_2VI - III_2VI_3$ et sont observées sous différentes phases, c'est pourquoi un intérêt très important a été porté sur la détermination de ces phases.

Il est bien établi que la formation de la phase $Cu-III-VI_2$ à partir des deux binaires est plus probable à la température ambiante car l'énergie de formation de ce composé est minimale le long de la ligne d'attache.

Dans le diagramme de phase de $CuSe$ (figure I-7) proposé par Stanbery et al [36] et dans celui de M.L Fearheiley et al [37], du côté riche en cuivre, les phases Cu_2Se et $CuInSe_2$ coexistent à l'ambiante comme à hautes températures. On mentionne également que le domaine d'homogénéité de la phase $CuInSe_2$ chalcopyrite à basses températures s'étend jusqu'à $x \approx$

0,525 mol % de In_2Se_3 , une zone plus étroite qui serait étendue à hautes températures où le domaine d'existence de cette phase s'élargit du côté riche en indium.

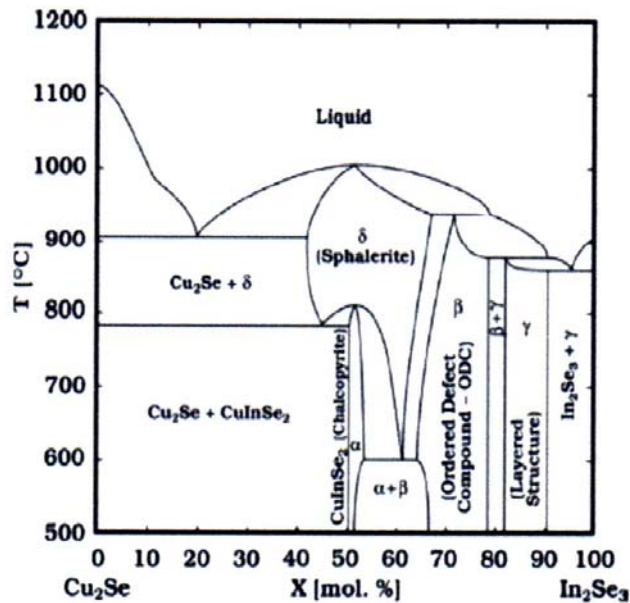


Figure I-7 : Diagramme de phase pseudo-binaire de $CuInSe_2$ d'après Stanbery et al [36].

Le composé apparaît sous la phase sphalérite nommée (δ) pour approximativement $x \approx 0,77$ mol % à des températures supérieures à $500^\circ C$. Cette phase est la plus stable à hautes températures. On remarque que, du côté riche en indium ($x \approx 0,83$ mol%), il existe un domaine de solubilité de In_2Se_3 dans le $CuInSe_2$ qui représente une gamme de composition biphasée. Un domaine d'empilement mixte se situe pour $0,80 \leq x \leq 0,90$, où sont répertoriées d'autres phases avec des compositions plus riches en indium.

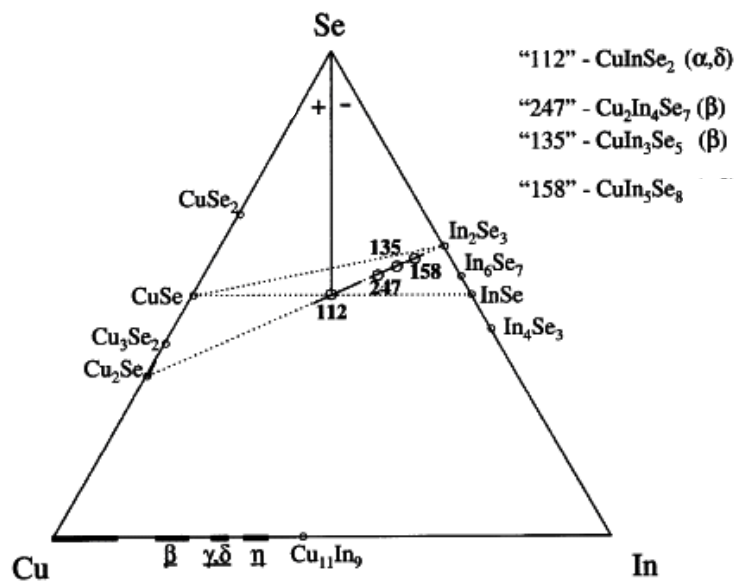


Figure I-8: Diagramme ternaire de $CuInSe_2$ montrant la localisation des ODC sur la ligne d'attache entre Cu_2Se et In_2Se_3 .

Ces phases supplémentaires qui peuvent exister entre le Cu_2Se et le In_2Se_3 se créent suite à des insertions ordonnées de certains défauts intrinsèques [38]. Les phases plus importantes qui peuvent être formées sont également localisées sur la ligne d'attache comme indiqué sur le diagramme ternaire de la figure (I-8).

Le diagramme de phase pseudo-binaire de la figure (I-9) associé au ternaire $CuGaTe_2$ a été établi par A. Congiu et *al* [39]. Ce diagramme ne montre pas de majeure différence par rapport au diagramme de $CuInSe_2$. La phase chalcopyrite existe dans une gamme étroite de concentration entre 0,48 et 0,52 mol % à la température ambiante et augmente aux températures élevées. L'élargissement de la région chalcopyrite par rapport à celle de $CuInSe_2$ est considérablement due à l'énergie de formation plus élevée des défauts composés ($2V_{Cu}+Ga_{Cu}$) que celle correspondant aux défauts ($2V_{Cu}+In_{Cu}$).

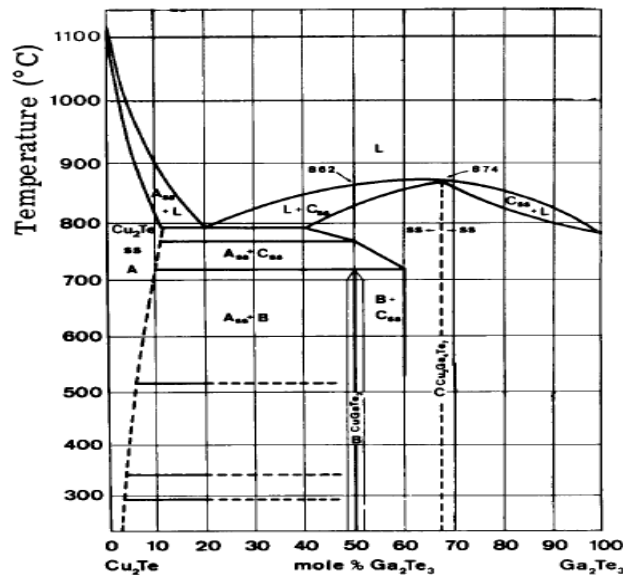


Figure I-9 : Diagramme de phase pseudo-binaire de $CuGaTe_2$.

I-3-4. La structure électronique

Il est connu que la structure chalcopyrite possède une analogie avec la structure zinc blende donc il est normal que la structure de bande des ternaires soit liée à celle de leurs homologues binaires. En effet, la structure des composés chalcopyrites se distingue par rapport à leurs homologues par la complexité de la maille élémentaire, la distorsion de l'anion

IV aux sites $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et l'existence des orbitales d du Cu dans les liaisons hybrides avec les états s et p de l'atome IV , ce qui rend la détermination de la structure de bande très difficile.

Des calculs sur la structure électronique (figure (I-10)) des composés $I-III-IV_2$ [40] ont enregistré l'influence de ces contributions. Elles produisent premièrement une diminution de la valeur de la bande interdite par rapport à celle de leurs homologues binaires. Deuxièmement, une levée de dégénérescence de la bande de valence, au point Γ (000) de la zone de Brillouin, composée de l'état $4p$ de Se et des trois états $3d$ de Cu .

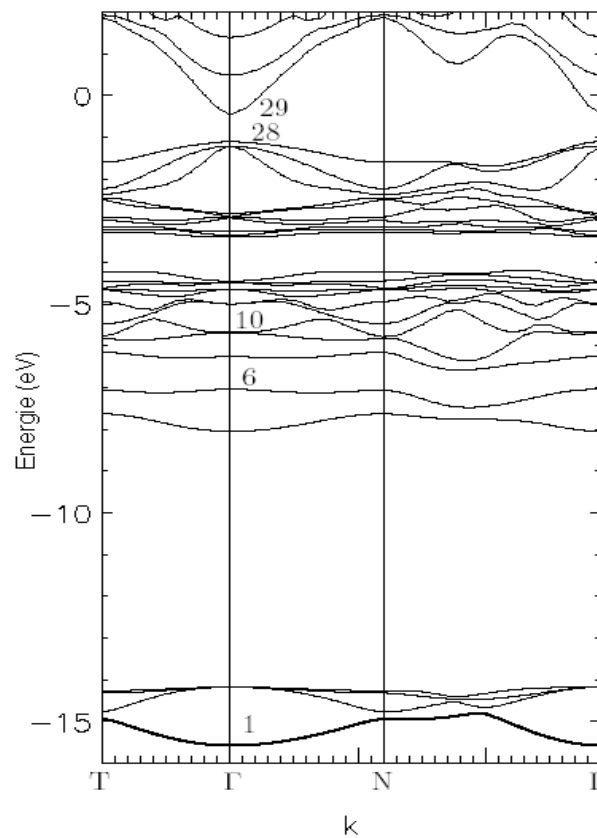


Figure I-10 : Structure électronique du composé $CuInSe_2$ [41].

La triple dégénérescence de cette bande est complètement levée par l'influence combinée du champ cristallin non cubique Δ_{cf} et l'interaction spin-orbite Δ_{so} qui est réduite dans les composés binaires en raison des paramètres positifs et négatifs du spin-orbite des niveaux p et d . La présence de cuivre au niveau 'd' dans la bande de valence a été confirmée par les spectres de l'électroréfectance [42, 43, 44] due aux transitions entre les niveaux d eux-mêmes et le niveau maximum de la bande de conduction.

Cette étude avait prévu l'existence de trois transitions directes de la bande de conduction vers la bande de valence. Alors trois transitions optiques A, B et C sont possibles dans le $CuInSe_2$. La transition fondamentale A qui représente le gap du matériau correspond aux transitions entre le bas de la bande de conduction et les niveaux 3d du cuivre.

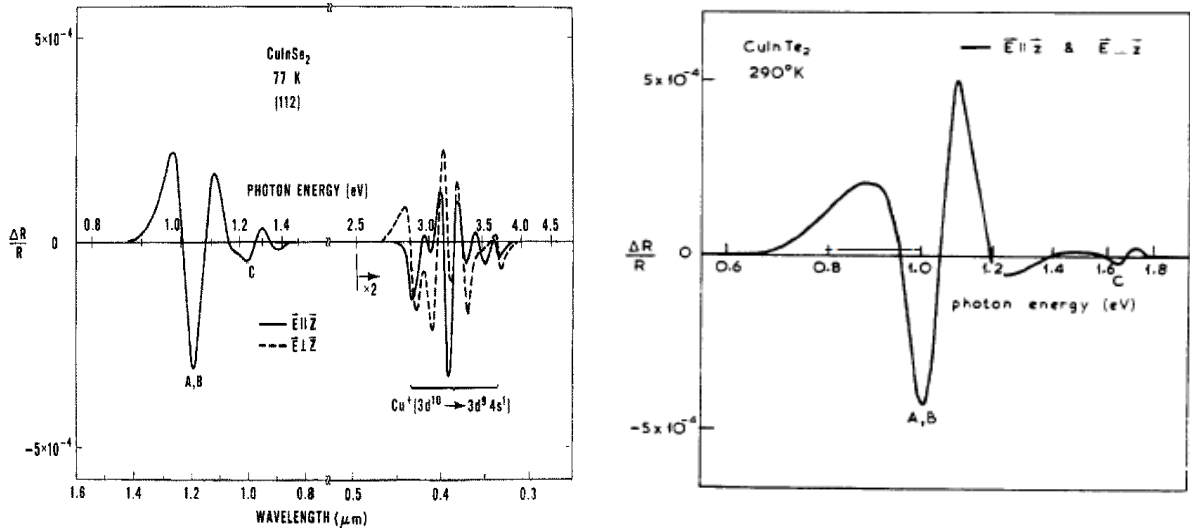


Figure I-11 : Spectre d'électrorélectance des composés $CuInSe_2$ et $CuInTe_2$ à 77 k [43, 44].

Le passage de la zinc blende vers la chalcopyrite provoque la triple dégénérescence du niveau Γ_{15v} de la bande de valence qui se divise en un niveau Γ_{4v} et un niveau doublé Γ_{5v} du au champ cristallin, de plus l'interaction spin-orbite divise le niveau Γ_{5v} en Γ_{6v}^5 et Γ_{7v}^5 tandis que Γ_{7v}^4 est équivalent à Γ_{4v} [45].

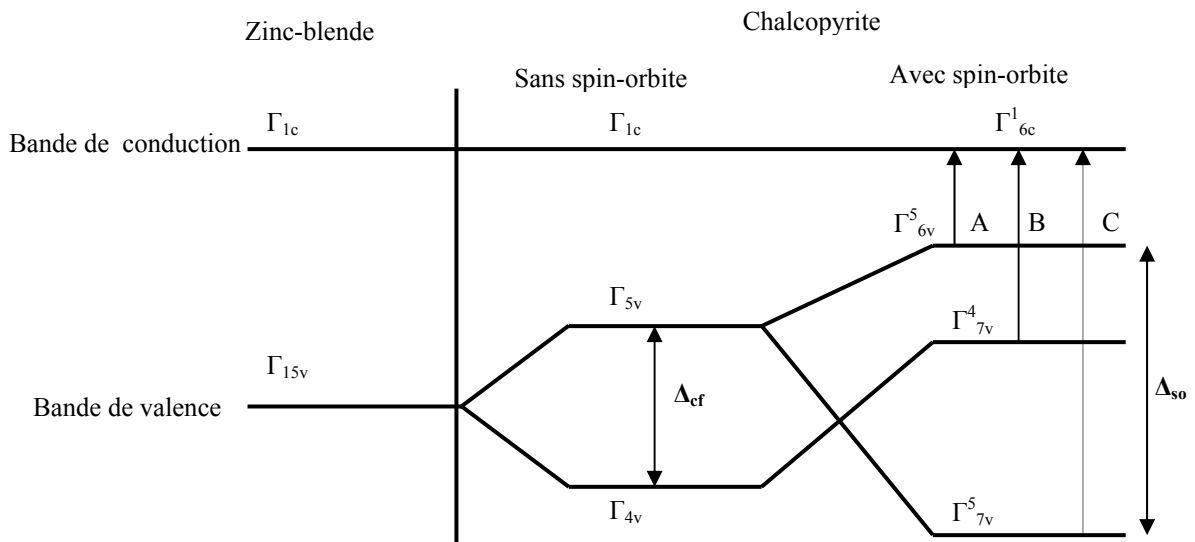


Figure I-12: Dégénérescence des niveaux de la bande de valence pour le $CuInSe_2$.

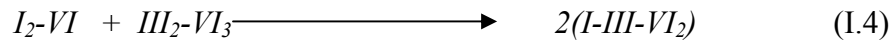
Les valeurs expérimentales des trois transitions, obtenues pour quelques composés chalcopyrites, et les paramètres (Δ_{cf} et Δ_{so}) qui leur correspondent sont regroupées dans le tableau (I-4).

Matériau	$E_{g1}[eV]$	$E_{g2}[eV]$	$E_{g3}[eV]$	$\Delta_{so}[eV]$	$-\Delta_{cf}[eV]$	Ref.
$CuInSe_2$	1,01	1,17	1,24	0,205-0,21	0,13-0,15	[46]
	0,99	1,04	1,22	0,23	0,05	[47]
$CuInTe_2$	0,96	1,05	1,18	0,184	0,114	[48]
$CuGaTe_2$	1,35	1,43	1,88	0,45	0,08	[48]

Tableau I-4: Valeurs du gap et des transitions obtenues pour des composés ternaires.

I-3-5. Les défauts

Un composé ternaire de type $I-III-VI_2$ est le résultat d'une réaction chimique obéissant à la loi de Dalton entre deux binaires suivant l'équation (I.4):



Si, dans cette réaction, il y a un excès de l'un des réactifs, on a un écart à la molécularité (ΔM) et le composé n'est pas formé d'un nombre équivalent de moles. L'écart à la molécularité est alors défini comme la quantité de I_2-VI nécessaire pour neutraliser les moles de III_2-VI_3 .

S'il y a un excès de l'un des éléments constituant le composé, on parle d'un écart à la stœchiométrie (ΔS) qui présente l'écart par rapport à la règle d'occupation des sites par quatre électrons associés à un excès, ou à un déficit d'un électron pour la formation d'une liaison.

En adoptant les grandeurs centésimales, on pourra définir un composé chalcopyrite en écrivant: $I_a-III_b-VI_c$ avec $a + b + c = 100\%$

Les déviations par rapport à la molécularité et à la stœchiométrie sont décrites par les paramètres précités ΔM et ΔS proposés par Groenik et Janse [49, 50] pour les éléments de type $I_a-III_b-VI_c$, et sont données par les équations suivantes (I.5):

$$\Delta M = \frac{a}{b} - 1 \quad ; \quad \Delta S = \frac{2c}{a+3b} - 1 \quad (I.5)$$

Donc on admet que dans les composés ternaires, les variations des concentrations des constituants déterminent les défauts chimiques qui sont introduits par les écarts ΔS et ΔM .

La connaissance des concentrations des constituants d'un composé permet de déterminer:

- ✓ A partir de ΔS , la nature des défauts dominants et par conséquent le type du matériau:
 - $\Delta S > 0 \rightarrow$ excès de sélénium
 - $\Delta S < 0 \rightarrow$ déficient en sélénium
- ✓ A partir de ΔM , les phases rencontrées dans l'échantillon:
 - $\Delta M > 0 \rightarrow$ film riche en *Cu* (existence de la phase $I_{2-x}VI$)
 - $\Delta M < 0 \rightarrow$ film riche en *Ga* (existence de la phase III_2-VI_3)

L'identification des défauts dominants est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre de défauts dans ces composés ternaires. On peut les identifier en se basant sur le calcul de leurs enthalpies de formation. Les mesures des propriétés électriques et optiques donnent des estimations numériques des enthalpies de formation de ces défauts. Quelques résultats reportés sur ces énergies de formation dans le *CuInSe₂* sont représentés dans le tableau (I-5).

Il est bien clair que l'obtention des défauts de type III_I , I_{III} est la plus probable ainsi que les lacunes de *Cu*, l'*In* et *Se*.

Ternaire	Lacunes			Interstitiels			Antisites						
	<i>V_{Cu}</i>	<i>V_{In}</i>	<i>V_{Se}</i>	<i>Cu_i</i>	<i>In_i</i>	<i>Se_i</i>	<i>Cu_{In}</i>	<i>In_{Cu}</i>	<i>Cu_{Se}</i>	<i>In_{Se}</i>	<i>Se_{Cu}</i>	<i>Se_{In}</i>	
<i>ΔH (eV)</i>													
[51]	0,7	2,8	-	3,4	-	-	1,4	4,2	-	-	-	-	-
[52]	3,2	2,4	2,6	-	-	-	1,9	1,6	5,4	5	6	5,2	5,2
[53]	2,6	2,8	2,4	4,4	9,1	22,4	1,5	1,4	5,6	2,9	6,7	2,6	2,6
Niveau énergétique [54]	30	40	115	55	77	65-70	50-60	35-40	110-130	85-95	50-60	80	80
Caractère électrique	A	A	D	D	D	A	A	D	A	A	D	D	D

Tableau I-5: Les valeurs des enthalpies de formation des défauts intrinsèques dans le $CuInSe_2$.

I-3-6. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques sont des caractéristiques importantes pour les matériaux utilisés comme absorbeurs afin d'obtenir des rendements élevés. Les études effectuées sur les caractérisations électriques des couches minces chalcopyrites ont montré qu'elles dépendent fortement de la composition et sont gouvernées par la présence des défauts dans la structure. Ces derniers contrôlent principalement la conductivité électrique de ces matériaux, c'est pourquoi la mise en évidence et la caractérisation de ces défauts sont utiles pour déterminer leurs propriétés.

Dans les composés chalcopyrites les déviations de la composition stœchiométrique permettent l'augmentation des différents défauts intrinsèques et génèrent des donneurs ou des accepteurs dépendant, soit d'un anion soit d'un cation, qui est en excès.

Les défauts de concentration très élevée sont distribués d'une manière aléatoire dans les couches, les lacunes de l'atome non métallique agissent positivement comme donneurs conduisant au type n, ceux de *I* et *III* agissent négativement comme accepteurs. Le type de conduction peut aussi être corrélé à d'autres défauts intrinsèques tels que le désordre entre des cations interstitiels ou des anti-sites conduisant à des états électriquement actifs.

Newman a conclu, à partir d'une étude sur l'influence de la composition sur les propriétés électriques du $CuInSe_2$ élaboré par la technique Bridgman, que ces propriétés sont cohérentes avec le modèle des défauts ponctuels intrinsèques.

D'autres auteurs présentent également des résultats sur des couches minces de $CISe$ préparées par des méthodes différentes. Ils ont étudié le type de conductivité en fonction des concentrations des constituants et ont constaté que les deux type de conduction n et p peuvent être obtenus avec différentes valeurs de résistivité par un choix approprié de la composition.

Cette variation de la résistivité avec le rapport $\frac{Cu}{In}$, qui est un paramètre clé contrôlant les propriétés électriques, a été toujours observée dans ce matériau [55].

La figure (I-13) résume les résultats d'une étude sur le type de conductivité des couches minces de $CuInSe_2$ en fonction des concentrations des divers constituants (Cu , In , Se). Les compositions des trois éléments dans le diagramme ternaire varient de 0% à 100% pour chaque espèce.

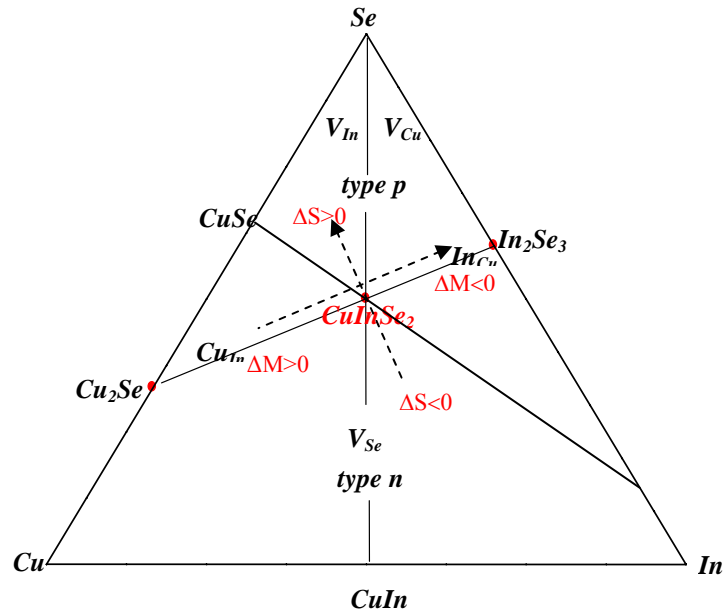


Figure I-13: Schéma du diagramme de phase ternaire CuInSe_2 incluant le type de conduction et les défauts probables.

- Les échantillons riches en Cu comportent en même temps les lacunes de Se , ils seront dominés par les défauts accepteurs Cu_{In} menant à une conductivité de type p avec une faible résistivité.
- Le matériau riche en cation In se distingue au contraire, par une forte résistivité, sa composition en Se proche de la ligne d'attache est dominée par la présence des défauts donneurs In_{Cu} et des lacunes de Cu . La formation simultanée de ces défauts de charges différentes provoque une compensation et le matériau sera de type n ou p.
- Les couches avec de l'anion Se en excès et qui renferment des lacunes de Cu et d' In accepteurs sont de type p.

Une conversion de la conductivité a lieu dans les couches minces de CuInSe_2 du type p vers le type n et vice-versa en contrôlant la concentration de Se par un recuit sous une atmosphère de Se à haute pression. Cette propriété présente une différence fondamentale entre le CuInSe_2 et les autres dérivées chalcopyrites qui ont la difficulté d'être de type n, C'est pourquoi de nombreuses études ont été focalisées sur le dopage de ces matériaux pendant leurs croissances [56, 57].

Les défauts sont utilisés pour doper le cristal semi conducteur; le changement de leurs populations entraîne une localisation des états et la formation d'une bande d'énergie d'impuretés située près des bandes intrinsèques et qui seront responsables de la conduction.

Les principaux résultats rapportés sur les paramètres électriques (type de conduction, mobilité...) des couches minces de quelques composés chalcopyrites préparées par différentes méthodes sont regroupés dans le tableau (I-6).

Composé	Conductivité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Type	Mobilité ($\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Concentration (cm^{-3})	Réf
<i>CuInSe₂</i>	0,02 -0,3	p	10-100	-	[58]
	0,1 -5	n	300 -800	5.10^{15} - 10^{17}	[59]
	$2,15.10^{-3}$ - $1,6.10^{-1}$	n	1,74 -5,88	$2,28.10^{15}$ - $5,74.10^{17}$	[60]
	0,05	p	1,99	$1,6.10^{17}$	[60]
<i>CuGaTe₂</i>	23,25	p	5,1-16,7	10^{19}	[61]
	12,65	p	3,7	$2,2.10^{19}$	[61]
<i>CuInTe₂</i>	195	p	52	$2,3.10^{19}$	[62]

Tableau I-6: Les valeurs des paramètres électriques obtenues pour des composés chalcopyrites.

I-3-7. Les propriétés optiques

Les semi conducteurs susceptibles d'être utilisés comme absorbeurs dans les cellules solaires doivent avoir des meilleures qualités optiques pour des rendements de conversion convenables. Il faut de préférence utiliser des semi conducteurs ayant une bande électronique interdite directe et de valeur adaptée au spectre solaire de l'ordre de 1,5 eV. Ces propriétés optiques sont généralement dominées par les conditions de dépôt.

Les matériaux chalcopyrites ont d'excellentes propriétés optiques. Il a été montré dans de nombreuses études optiques que les composés *Cu-III-IV₂* se distinguent par des coefficients d'absorption élevés de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [63] dans l'infra rouge et le visible et des largeurs des bandes interdites comprises entre 0,96 eV – 1,7 eV [64,65].

Le *CuInSe₂*, en particulier, est caractérisé par une bande interdite de 1,04 eV et un coefficient d'absorption excédant 10^5 cm^{-1} [66] dans le domaine du visible et une valeur moyennes du gap optique de 1 eV très convenable pour la conversion photovoltaïque.

Diverses valeurs de la bande interdite obtenues selon les conditions de préparation sont données dans le tableau (I-7). Elles varient largement dans le domaine de 0,88 - 1,04 eV pour $CuInSe_2$ et de 0,92 - 1,06 eV pour le $CuInTe_2$.

Cet intervalle d'énergie est attribué à la présence des phases secondaires et des états localisés dans la bande interdite qui seront évidemment ignorés grâce à une recristallisation des grains lors d'un traitement de recuit.

On constate que les couches minces chalcopyrites $Cu-III-VI_2$ ont des meilleures propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les chalcopyrites sont:

- 1- la température.
- 2- l'épaisseur de la couche.
- 3- la composition de la couche $\frac{Cu}{III}$.

I-3-7-a. Influence de la température

Plusieurs considérations expérimentales ont été rapportées sur la variation de l'énergie de gap de $Cu-III-VI_2$ avec la température. Elle est due, d'une part à l'expansion thermique du réseau qui tend à augmenter la valeur du gap (qui a la tendance à diminuer lorsqu'on rapproche les atomes) et d'autre part aux interactions électron-photon qui peuvent plus que compenser le premier effet. Les mesures faites [67] dans différents domaines de température montrent que dans tous les cas le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température (figure I-14).

Cette dépendance de l'énergie de gap des ternaires avec la température est la même que pour leurs analogues binaires; elle peut être alors décrite par la loi de Varshni [45, 68]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{b+T} \quad (I.6)$$

où, $E_g(0)$ est l'énergie du gap à 0 k, T est la température de mesure et a, b sont des constantes dépendant des caractéristiques du matériau et des phases. Des études ont décrit la dépendance de E_g avec la température; Rincon et al [69] ont estimé la variation du gap de $CuInSe_2$ avec la température de 30 à 60 meV entre la valeur à 300 k et celle à 0 k. Pour un monocristal une variation de E_g de 33 meV est observée lorsque la température varie de 100 à 300 k.

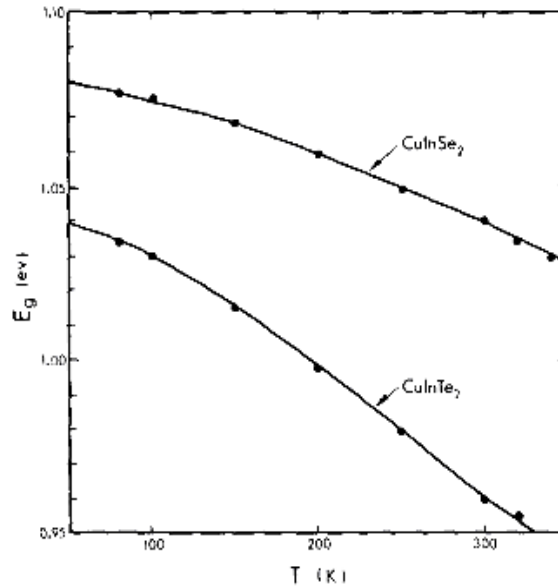


Figure I-14 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la température [70].

I-3-7-b. Influence de la composition

Il a été montré que toute variation de la composition chimique détermine des variations des propriétés optiques du matériau (figure I-15). Il était alors nécessaire de vérifier l'homogénéité en composition des couches minces étudiées.

Les études faites sur le CuInSe_2 par J.R. Tuttle et *al* [64] révèlent que les échantillons ont des énergies de gap de l'ordre de 0,96 eV pour $\frac{\text{Cu}}{\text{In}} > 0,5$ et de 1,01 eV pour $\frac{\text{Cu}}{\text{In}} < 0,45$.

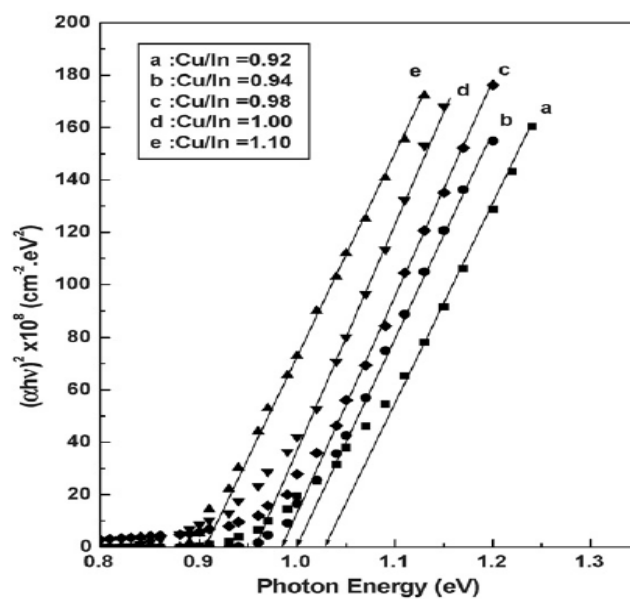


Figure I-15 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la composition.

Dans la même référence, les auteurs ont constaté également que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique. Ce résultat est confirmé par les valeurs du gap trouvées par G. Gordillo et *al* [71] qui sont de 1,01 eV, 1,07 eV et 1,19 eV pour des valeurs de rapport $\frac{Cu}{In}$ de 1; 0,48 et 0,21.

I-3-7-c. Influence de l'épaisseur

Des travaux publiés sur les caractéristiques optiques font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces de $CuInSe_2$ [72]. Les mesures de l'énergie du gap montrent sa diminution lorsque l'épaisseur augmente. Guillén et *al* [73] présentent des résultats (figure I-16) qui montrent des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces préparés par électrodéposition. Cette observation est probablement due à l'inhomogénéité et à la déviation par rapport à la stœchiométrie durant la formation des couches : quand l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, et la valeur du gap sera diminuée.

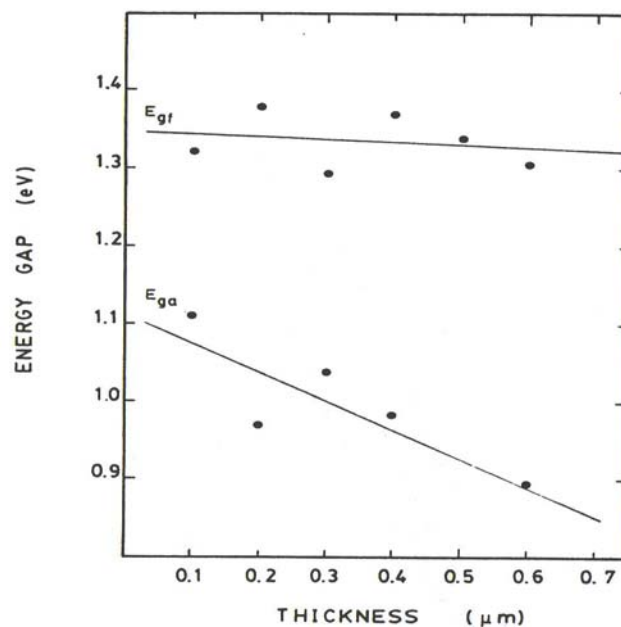


Figure I-16 : Variation de l'énergie de gap en fonction de l'épaisseur d'après Guillén et al.

I-4. Conclusion

Après les rappels des critères permettant de qualifier les matériaux au regard de leurs propriétés physiques, il nous faut maintenant présenter les matériaux qui ont fait l'objet de notre étude. Nous nous sommes intéressés à la préparation de composés chalcopyrites: $CuInSe_2$ et $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ en couches minces. Le chapitre II de ce travail est consacré aux méthodes mises en œuvre pour élaborer et caractériser ces matériaux sous forme de poudres et de films minces.

Références

- [1] ASTM D 3565, "Standard Test Method for Tableware Pattern Removal by Mechanical Dishwasher Detergents", ASTM International.
- [2] A. E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci.9, (1839), 561.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, Journal of Applied Physics. 25, (1954), 676.
- [4] www.photovoltaique.info/Epia_Techno_leaflet_Final_French_WEB.pdf
- [5] <http://news.poweo.com/algerie-potentiels-energie-solaire>.
- [6] K. K. Banger, J. A. Hollingsworth, J. D. Harris, W.E. Buhro, A. F. Hepp, and J. Cowen, NASA/TM, (2002), 211496.
- [7] A. Goetzberger, C. Hebling et H. W. Schock, Materials Science and Engineering: R: Reports, (2003), 40, 1.
- [8] J. Kalejs, B. Bathey and J. Cao, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting, (2003), 600.
- [9] M. Tanaka, S. Okamoto and S. Tsuge, Proc of the 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Osaka, Japan, (2003), 1.
- [10] J.C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579.
- [11] B. Von Roedern, Proc of the NCPV and Solar Program Review Meeting, (2003), 552.
- [12] D. E Carlson and C. R. Wronski, Appl Phys Lett. 31, (1976), 292.
- [13] W. Kruhler, R. Plattner and J. Grabmaier, Proc 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 821, Florence, (1988).
- [14] E. Gunzel, F. Karg and R. Plattner, Proc of 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 871, Florence, (1988).
- [15] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, R. D. Hang, K. Lyn Zweibel, H. S. Ullal, Proc of 19th IEEE Photovoltaic Specialists. Conf. New York, (1975), 497
- [16] A. M. Al-Dhafiri, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 1827.
- [17] G. J. Conibeer, D. A. Wood, K. D. Rogers and D. W. Lane, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 2075.
- [18] K. Kuribayashi, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakao and S. Ikigami, Jap Journal of Applied Physics. 22, (1983), 1828.
- [19] P. R Griffin, J. Barnes, K. W. J. Barnham, I. Ballard, M. Cabodi, M. Mazzer, J. S. Roberts and R. Grey, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona,

- Spain, (1997), 1732.
- [20] C. Algora del Valle and V. Diaz Luque, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 1724.
- [21] N. Kohara and Al., Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 1274.
- [22] Th. Déniozou, N. Esser, S. Siebentritt, P. Vogt and H. Hunger, Thin Solid Films. 480-481, (2005), 382.
- [23] Y. Kim, S. Cook, S. Tuladhar, S. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. Bradley, M. Giles, L. McCulloch, C. S. Ha, and M. Ree, Nature Materials. 5, (2006), 197.
- [24] J. H. Schon, V. Alberts and E. Bucher, Thin. Solid. Films. 301, (1997), 115.
- [25] E. I. Rogacheva, Cryst. Res. Technol. 31 S, (1996), 1.
- [26] J. E. Jaff and A. Zung, Physical Review B. 29, 4, (1984), 1882.
- [27] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita and C. Ravi, Phys. Stat. Sol (b). 213, (1999), 349.
- [28] K. S. Knight, Mat. Res. BuU. 27, (1992), 161.
- [29] M. Leon, J. M. Merino and J. L. Martin De Vidales, Journal of Materials Science. 27, (1992), 4495.
- [30] G. W. El Haj Moussa, M. Ajaka, M. El Tahchi, E. Eid and C. Llinares, Physic State. Solids (a). 202, (2005), 469.
- [31] R. R. Philip and B. Pradeep, Thin Solid Films. 472, (2004), 136.
- [32] G. Marin, S.M. Wasim, G. Sanchez Pérez, B. Bocaranda and E. Mora, Journal of Electronic Materials. 27, (1998), 1351.
- [33] B. Grzeta-Plenkovic and B. Santic, Journal of Applied Cryst. 16, (1983), 576.
- [34] H. Matsuskita, A. Katsmi and T. Takizawa, Journal of Crystal Growth. (2002), 237.
- [35] T. Godecke, T. Haalhom and F. Emst, Z. Metallkd. 91(8), (2000), 622.
- [36] B. J. Stanbery, Crit.Rev.Solid State. 27, (2002), 73.
- [37] M. L. Fearheiley, Solar Cells. 16, (1986).
- [38] S. B. Zhang, Su_Huai. Wei and Alex Zunger, Physical. Review B 57.16, (1998), 9642.
- [39] A. Congiu, L. Garbato and P. Manca, Mat. Res. Bull. 8, (1973), 293.
- [40] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schainove, Phy. Rev. B 7, (1973), 4485.
- [41] Cihan Parlak, Thèse de doctorat, Département de physique, Bolu, Turquie, (2002).
- [42] W. Horig, H. Neumann and I. Godmanis, Solid State Communications. 36, (1980), 181.
- [43] J. L. Shay and B. Tell, Surface Science. 37, (1973), 748.

- [44] M. J. Thwaites, R. D. Tomlinson and K. J. Hampshire, *Solid State Communications*. 23, (1977), 905.
- [45] H. Neumann, *Solar Cells*. 16, (1986), 317.
- [46] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok and A. A. Kutas, *Thin Solid Films*. 240, (1994), 114.
- [47] B. A. Mansour, S. A. Abd-El-Hady, A. Abd-El-Alli and I. K. El-Zawawi, *Fizika A*. 12, (2003), 275.
- [48] V. F. Gremenok, I. V. Bodnar, I. A. Victorov, D. D. Kryvalap, A. E. Hill, M. V. Yakushev, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 2113.
- [49] D. Albin, R. Noufi, J. Tuttle and J. Goral, *Journal of Applied Physics*. 46 (10), (1988), 4903.
- [50] J. Muller, J. Nowoczin and H. Schmit, *Thin Solid Films*. 496, (2006), 364.
- [51] A. Zunger, S. B. Zhang and S. H. Wei, 26th IEEE PV Specialists Conference, New York (USA), (1997), 313.
- [52] J. E. Kluin and H. J. Moller, 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992).
- [53] S. M. Wasim, *Solar Cells*.16, (1986), 289.
- [54] Y. Chin Hsu, Master's Thesis, Department of Materials Science and Engineering, University Trier Chine, (2002).
- [55] V. V. Lisnyak, N. V. Stus and R. T. Mariychuk, *Solar Energy Materials and Solar Cells*.76, (2003), 553.
- [56] T. Weiss, M. Birkkolz, M. Saad, S. Bleyhl, M. Kunst, A. Jager-Waldau and M. Ch. Lux-Steiner, *Journal of Crystal Growth*.198-199, (1999), 1190.
- [57] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Arushanov, G. A. Thomas and E. Bucher, *Journal of Phys. Condens.Matter*. 12, (2000), 4603.
- [58] S. M. Wasim and G. Sanchez Porras, *Phys. Stat. Sol. (a)* 79, (1983), 65.
- [59] C. Guillén and J. Herrero, *J. Appl. Phys.* 71, (1992), 5479.
- [60] J. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan and Kh. M. Mannan, *Optical Materials*.14, (2000), 329.
- [61] M. León, R. Diaz, F. Rueda and M. Berggal, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 26, (1992), 295.
- [62] B. Kuhn, W. Kaefer, K. Fess, K. Friemelt, Ch. Turner, M. Wendl, and E. Bucher, *Phys Stat sol (a)*. 162, (1997), 661.
- [63] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, E. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y.

- Feofanov and R. W. Martin, *Thin Solid Films*. 451-452, (2004), 133.
- [64] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, 20th IEEE, (1988).
- [65] S. M. Wasim, A. Lacruz Vielma, and C. Rincon, *Solid State Communications*. 51, 12, (1984), 935.
- [66] C. Rincon and R. Marquez, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 60, (1999), 1865.
- [67] A. A. Akl and H.H. Afify, *Materials Research Bulletin*. 43, (2008), 1539.
- [68] R. Echverria, M. Nieves and G. Marcano, *Phys. Stat. Sol. (b)* 220, (2000), 285.
- [69] C. A. D. Rincon, E. Hernandez, M. I. Alonso, M. Garriga, S. M. Wasim, C. Rincon and M. Leon, *Material. Chem and Phys*. 70, (2001), 300.
- [70] L. L. Kazmerski and C. C. Shieh, *Thin Solid Films*. 41, (1977), 35.
- [71] G. Gordillo, C. Calderón, W. Bolanos and E. Romero, *Superficies y Vucio*. 16 (2), (2003).
- [72] H. Sakata and H. Ogawa, *Solar. Energy. Mater and Solar. Cells*. 63, (2000), 259.
- [73] C. Guillén and J. Herrero, *Solar. Energy. Materials and Solar. Cells*. 23, (1991), 31.

Chapitre II

Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des films chalcopyrites

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques utilisées lors de cette étude. La présentation concerne dans un premier temps les techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures. Dans un deuxième temps nous allons exposer les étapes de fabrication de nos échantillons par la technique d'évaporation thermique ainsi que les outils d'analyse employés.

II-1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques de préparation des couches minces ainsi que des outils d'analyse utilisés lors de cette étude. Nous commençons par la présentation des différentes techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures. Ensuite on met l'accent sur la technique d'évaporation flash employée pour la préparation de nos échantillons avec les différentes démarches suivies dans cette étape. Il est aussi important de maîtriser les conditions de croissance qui peuvent influencer directement les propriétés des couches élaborées. En outre, de nombreuses techniques de caractérisation ont été employées depuis l'évaporation jusqu'aux mesures optiques, pour déterminer la structure, la composition chimique et connaître les propriétés optiques et électriques des échantillons.

II-2. Techniques d'élaboration des matériaux chalcogénures en couches minces

La fabrication des cellules solaires à haut rendement nécessite le développement des méthodes de réalisation appropriées pour l'obtention des couches de meilleure qualité sur des grandes surfaces. Les couches minces des chalcogénures ont été réalisées en utilisant plusieurs techniques dues à la diversité des applications de ces composés.

1. Les méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat.
2. La technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Les éléments formant la couche mince sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation.

Les techniques de dépôt les plus souvent utilisées pour la fabrication des couches minces ternaires sont décrites ci-dessous, elles permettent d'avoir des matériaux ayant de bonnes propriétés physiques.

II-2-1. L'évaporation thermique

L'évaporation thermique consiste à chauffer les matériaux, qui vont se déposer sur les substrats, par effet Joule [1]. Les masses des matériaux à déposer sont placées dans des creusets dont les températures de fusion sont suffisamment supérieures aux températures

d'évaporation des matériaux. On chauffe les creusets par effet Joule, dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent les substrats. Il y aura séjour des atomes sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y aura condensation définitive. Les principaux avantages de cette technique sont les suivants : sa vitesse de dépôt contrôlable, la haute pureté des matériaux et son adaptation aux applications électriques et optiques

II-2-2. L'évaporation flash

Cette méthode est une variante d'évaporation par effet Joule. La préparation des couches minces polycristallines par cette technique nécessite les mêmes étapes que celles de l'évaporation thermique. Néanmoins le creuset est préalablement chauffé et son alimentation se fait à travers un entonnoir à partir d'un vibreur électromagnétique qui contient le matériau à déposer sous forme de poudre en grains de même calibre [2, 3]. Elle présente l'inconvénient de perte de la matière, à cause de l'éjection de la poudre hors du creuset [4].

II-2-3. La coévaporation

La coévaporation est considérée comme la méthode la plus répandue pour la préparation des couches minces [5], elle a permis d'atteindre des rendements supérieurs à 12,4 % pour le CuInSe_2 . Cette méthode consiste principalement à évaporer simultanément les constituants du composé dans des creusets séparés en chauffant ces derniers par effet Joule [6]. La régulation des taux d'évaporation des différents éléments est effectuée en contrôlant les courants qui traversent les creusets et en enregistrant leurs températures. L'avantage de cette méthode est que l'on peut contrôler les vitesses de dépôt de chaque élément donc leur composition.

II-2-4. La sélénsation

La sélénsation est une méthode prometteuse pour la fabrication des cellules solaires en couches minces chalcopyrite avec de faible coût et à grande échelle. C'est l'étape qui suit l'évaporation des dépôts métalliques par l'utilisation des différentes approches, dans une atmosphère de Se puis on effectue la sélénsation qui conduit à la formation du matériau.

Pour préparer le CuInSe_2 , différentes approches ont été utilisées et développées. Parmi ces approches, la sélénisation des couches de Cu et d'In empilées en sandwich, en utilisant différents types de sources de Se. De bon résultats ont été obtenus avec le H_2Se mais aussi avec de la vapeur de Se [7]. Une troisième possibilité est l'évaporation d'une couche mince de Se à la surface de la structure. Le recuit de plusieurs piles de Cu, In et Se a également été essayé. Les cellules en couches minces de CuInSe_2 préparées par sélénisation ont donné des rendements de conversion de 12 % [8]. Cette limitation du rendement de la cellule est due à une perte d'In durant le processus de croissance et à la mauvaise adhérence de la couche sur l'électrode de travail.

II-2-5. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, consiste à bombarder une cible par des ions (Argon) [9]. L'Argon est introduit à faible pression dans l'enceinte de dépôt. La cathode, sur laquelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer, est polarisée négativement par rapport aux autres éléments de l'enceinte, qui eux sont à la masse, d'où le nom de pulvérisation cathodique. Une décharge électrique est amorcée entre la cathode et les substrats, ce qui ionise le milieu gazeux. Il s'ensuit la coexistence dans l'enceinte d'ions positifs, d'espèces neutres et d'électrons: c'est un plasma. Sous l'effet de la différence de potentiel, les ions Argon, attirés par la cathode, viennent bombarder la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats. Malgré la faible vitesse de dépôt caractérisant cette technique, elle permet l'obtention des dépôts relativement homogènes.

II-2-6. L'électrodéposition

Elle consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments du composé sous forme d'ions [10, 11]. Les dépôts sont réalisés en appliquant un potentiel convenable à un substrat en verre trempé dans cette solution. Le substrat est couvert d'une couche de Molybdène qui joue le rôle d'électrode. Les cations se déposent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique; lorsqu'ils sont suffisamment nombreux, le germe croîtra, comme un résultat de la combinaison des réactions partielles et le cristal se développe suivant des orientations privilégiées.

II-2-7. Le bombardement électronique

Cette méthode est basée sur l'émission d'un faisceau d'électrons d'énergie suffisante sur un matériau. Les électrons sont créés par chauffage d'un filament et se focalisent à l'aide d'une différence de potentiel électronique et un champ magnétique. Ce dernier incurve le faisceau d'électrons vers le creuset où est déposé le matériau qui s'échauffe sous l'effet du bombardement d'électrons et s'évapore.

II-2-8. L'ablation laser

Technique plus récente, l'ablation laser est de plus en plus utilisée pour le dépôt des couches minces chalcogénures. Elle présente l'avantage de garder une stœchiométrie proche de celle de la cible. Son principe est qu'un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

II-2-9. L'épitaxie par jets moléculaires

Dérivant également de l'évaporation thermique, cette méthode est basée sur l'interaction du flux atomiques ou moléculaires, obtenus à partir de cellules d'évaporation, orientés vers un substrat chauffé à une certaine température. L'opération a lieu dans une enceinte sous ultravide. Cette méthode permet de pallier au désavantage de l'évaporation thermique qui incongrue ente les composants, puisque chaque élément est alors chauffé indépendamment à une température appropriée. Si par cette technique on peut réaliser des couches de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses, néanmoins elle est très lente et nécessitant un vide très poussé.

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour établir les caractéristiques structurale, physico-chimique, optique et électrique de nos échantillons. Le dispositif d'élaboration est disponible dans notre laboratoire cristaux et couches minces (*LCCM*). Quant aux techniques d'analyse: diffractomètre de rayons X , spectrophotomètre de transmission optique, microscopes électroniques à balayage, technique de Van Der Pauw, sont des techniques de pointes permettant un contrôle extrêmement précis tant dans la caractérisation que dans l'analyse, leurs instruments exposés dans cette étude ne sont pas disponibles dans notre laboratoire, elles ont été mises à notre disposition par l'*ENSICAEN* dans le cadre d'une collaboration avec le Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (*CIMAP*) de l' Université de Caen.

II-3. Elaboration des couches minces chalcopyrites

La préparation des couches minces chalcopyrites nécessite la maîtrise et le contrôle de la méthode d'élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- La nature des matériaux à déposer (pureté)
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée.
- La stœchiométrie désirée.
- La qualité cristalline.
- L'adhérence du dépôt sur les substrats.

Chaque paramètre est choisi avec minutie pour obtenir un semi-conducteur possédant les caractéristiques voulues. Dans notre étude, et dans le but d'accéder à ces critères nous avons proposé d'utiliser la technique d'évaporation thermique pour préparer nos échantillons.

Les principaux paramètres physiques et chimiques concernant les matériaux (*Cu, In, Ga, Se, Te*) qui rentrent dans la synthèse de nos échantillons sont donnés dans le tableau (II-1):

L'évaporation flash est une variante des procédés par PVD dont plusieurs étapes entrent dans la fabrication des couches semi-conductrices.

- Création des espèces à déposer sous forme d'atomes.
- Le transport de ces espèces en phase vapeur.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

	Masse atomique (g/mol)	Rayon atomique (Å)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Electronégativité
Cu	63,54	127,8	8,96	1084,6	1,9
Ga	69,72	122,1	5,907	29,76	1,81
Se	78,96	117	4,79	220,5	2,4
In	114,82	162,6	7,31	156,6	1,78
Te	127,60	143,2	6,24	449,5	2,1
<i>Le matériau résultant</i>					
Composé	Masse atomique	Densité	Point de fusion	Groupe d'espace	Symétrie
CuInSe ₂	228,18	5,567	986	$\bar{1}42d$	Tétragonale
CuInTe ₂	433,56	6,1	789	-	-
CuGaTe ₂	388,46	5,99	872	-	-
CuIn _{0,5} Ga _{0,5} Te ₂	416,01	6	812	-	-

Tableau II-1: Principaux paramètres physiques et chimiques des matériaux utilisés.

II-3-1. Elaboration du lingot polycristallin

Les lingots de nos systèmes $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ étudiés, ont été obtenus par la méthode conventionnelle. Les éléments utilisés (Cu, In, Ga et Te) sont de haute pureté. Les pesées de ces éléments sont effectuées à l'aide d'une microbalance avant chaque dépôt en fonction de la teneur x choisie. En utilisant une masse initiale de cuivre de 2g, les masses des autres produits seront calculées suivant les formules (II.1) en respectant les proportions molaires pour avoir des composés stœchiométriques.

$$m_{(In)} = \frac{2M_{(In)} \times (1-x)}{M_{(Cu)}} \quad m_{(Ga)} = \frac{2M_{(Ga)} \times x}{M_{(Cu)}} \quad m_{(Te)} = \frac{2M_{(Te)} \times 2}{M_{(Cu)}} \quad (\text{II.1})$$

Les enceintes de réaction sont des tubes en quartz. Ils sont rincés à l'eau distillée une première fois, dégraissés à l'acétone puis traités à l'acide fluorhydrique (40%HF) concentré pendant 3 min et rincés à l'eau distillée une deuxième fois. Enfin, pour les sécher on les étuve pendant deux heures à une température de 100°C.

Les mélanges stœchiométriques des constituants sont alors introduits dans les tubes et tirés sous un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Ils sont ensuite scellés et placés dans un four électrique à réglage automatique de marque Controlab où on peut atteindre la température de 1200°C .

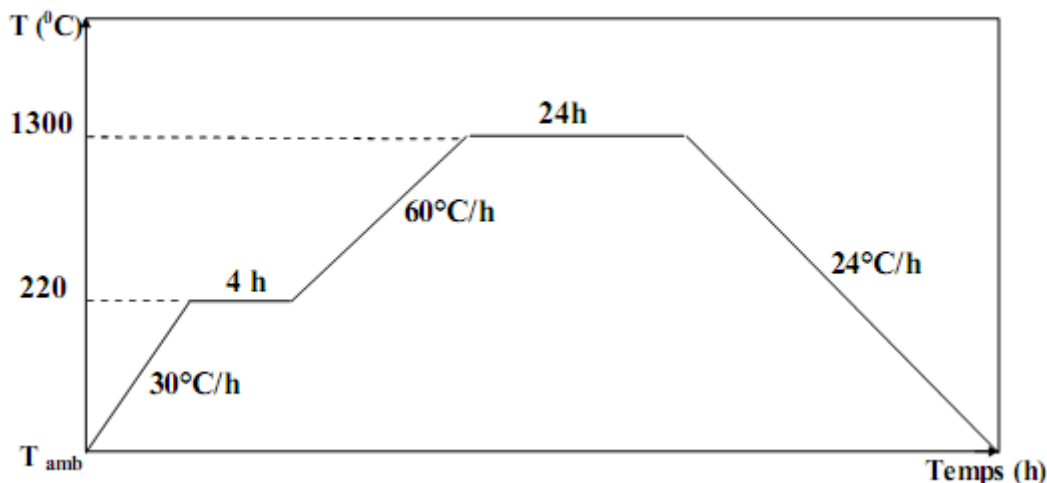


Figure II-1 : Cycle de préparation des lingots.

Pour éviter l'explosion due à la pression de vapeur de Te produit d'une réaction exothermique du cation (In ou Ga) avec l'anion de Te, les ampoules sont chauffées lentement (30°C/h) jusqu'à 220°C , après un maintien de 4h [12], on poursuit le chauffage par un palier de 60°C/h jusqu'à atteindre la température de fusion de chaque composé. Le diagramme de la figure (II-1) montre les différents paliers de chauffage de nos lingots.

Une grande homogénéité du lingot est assurée en gardant le matériau en fusion durant environ vingt quatre heures. L'ampoule est secouée par vibration pour favoriser le mélange. Puis, on refroidit graduellement (24°C/h) jusqu'à la température ambiante pour éviter la fêlure due à l'expansion thermique de fusion sur la solidification [9, 13]. Une fois le lingot prêt, il sera découpé et broyé dans un mortier en céramique et réduit en poudre fine de même calibre pour l'évaporation.

II-3-2. Croissance des couches minces par évaporation thermique

II-3-2-a. Description du dispositif d'évaporation

Les couches minces chalcopyrites ont été déposées sur substrats en verre par évaporation flash dans un système d'appareillage de type 'BALZERS'. Le dispositif expérimental de l'évaporation flash est constitué:

- d'une enceinte à vide avec son système de pompage.
- d'un porte substrats couplé à un système de chauffage.
- d'un vibreur d'alimentation électromagnétique.

▪ Enceinte à vide

Cette dernière est un cylindre en acier inoxydable de diamètre extérieur égal à 52 cm avec un couvercle supérieur amovible (pour la maintenir en position de travail et accéder à l'intérieur). Elle contient des hublots permettant d'observer les échantillons lors de dépôt. A la base de l'enceinte, ils existent des passages à vide pour raccorder les appareils de mesure ou d'autres dispositifs. Un creuset en Tantale sous forme de bateau est fixé sur deux électrodes. Il est positionné à une distance de 15 cm, en face du porte substrats. La mise sous vide de l'enceinte s'effectue par pompage primaire suivi d'un pompage secondaire.

▪ Système de pompage et contrôle de pression

Durant la procédure d'évaporation, la pression doit être aussi faible que possible pour protéger nos échantillons de toute forme de pollution et réduire tout choc ou contamination entre les espèces réactives et l'éventuel gaz résiduels. Cependant, le vide dans l'enceinte est généré par deux types de pompage, un vide primaire ($3 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2} Torr) est assuré par une pompe mécanique à palettes, des jauges de type Pirani sont utilisées pour mesurer la pression durant ce pompage. Pour les pressions moins élevées (le pompage secondaire) on utilise des jauges de type Penning pour mesurer le vide à atteindre grâce à une pompe à diffusion d'huile de type Balzers. L'ensemble des pompes nous permet d'atteindre un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr après deux heures.

▪ Les substrats

Dans notre dispositif, le porte-substrat permet de réaliser des dépôts sur plusieurs substrats de dimension $(10 \times 20 \times 1)$ mm³. En respectant ces dimensions, des lamelles de verre Corning 7059 utilisées comme substrats seront découpées à l'aide d'une pointe en diamant. La propreté des substrats à une grande importance pour l'obtention des couches de meilleure qualité car la présence des polluants à la surface des substrats entraîne la formation des trous

dans les films, empêche l'adhérence et freine la croissance des cristaux pendant le dépôt de la couche. La procédure de nettoyage des substrats est décrite ci-dessous:

- rinçage à l'acétone dans une cuve à ultrason pendant 15 min pour enlever les traces de graisse.
- lavage avec de l'eau savonneuse.
- rinçage une deuxième fois à l'acétone.
- lavage avec de l'eau distillée.
- séchage des substrats individuellement avec du papier filtre.

Pour s'affranchir de la présence de la vapeur d'eau sur les substrats, ces derniers sont portés à une température de 100°C durant une heure.

Malgré le choix des lamelles de verre comme substrats, celles-ci doivent en plus subir une augmentation de température (passage électrique) pour minimiser l'effet de dissociation qui peut être produit durant l'évaporation des grains. En effet, le porte substrat de cette enceinte est équipé d'un système de chauffage qui comporte une chaufferette placée en contact avec les substrats. La température à atteindre doit être inférieure à celle du creuset [6] pour rendre possible la condensation des atomes, et elle sera contrôlée par un thermocouple (Cromel-Alumel) placé juste aux surfaces des substrats.

▪ **Traitement thermique**

Un four horizontal type Thermolyne a été utilisé pour le traitement thermique sous vide primaire. Ce four électrique à réglage automatique peut atteindre la température de 500°C, le contrôle de sa température se fait par un thermocouple. Les échantillons sont encastrés dans une nacelle en céramique pour subir des recuits à différentes températures. La durée du recuit est de 30mn.

II-3-2-b. La réalisation des couches minces

Avant toute manipulation, il est impératif de vérifier l'état de propreté de l'enceinte d'évaporation, il faut procéder à une aspiration à sec de l'intérieur de l'enceinte et si nécessaire à un nettoyage par papier imbibé à l'eau, à l'éthanol et finalement à un dernier passage à l'acétone. La poudre du matériau à évaporer est placée à l'intérieur du vibreur, On

ferme l'enceinte, et on procède ensuite à la mise sous vide de 4.10^{-6} Torr, pendant deux heures. La poudre introduite dans le vibreur prend un trajet hélicoïdal jusqu'à la sortie du vibreur et se projette à travers un entonnoir en cuivre, sur un creuset préalablement chauffé. Le chauffage du creuset se fait par un passage électrique de 10 A jusqu'à une température suffisante $> 1200^{\circ}\text{C}$. La poudre sera évaporée et déposée sur les substrats. Dans le but d'éviter une élévation de température du système de chauffage du creuset lors de l'évaporation, un système de refroidissement à circuit d'eau est utilisé pour les contacts des électrodes du creuset.

On note que l'évaporation des couches minces du composé ternaire CuInSe_2 , suit les mêmes étapes que celles des couches du système quaternaire, sauf que pour ce composé, on place les éléments à évaporer directement dans les creusets et on les chauffe jusqu'à leurs températures d'évaporation. La phase vapeur se condense ensuite sur le substrat placé en regard.

II-4. Techniques de caractérisation

II-4-1. Mesure de l'épaisseur

Le contrôle des épaisseurs des dépôts est une opération importante dans la réalisation de tous les échantillons car plusieurs propriétés dépendent de l'épaisseur qui à son tour dépend des paramètres de l'expérience et principalement de la durée de dépôt et de la puissance utilisée. Il convient donc d'étalonner la source d'évaporation. Pour cela, nous mesurons l'épaisseur par différentes méthodes, in-situ (balance à quartz) et ex-situ (profilomètre, image du MEB).

II-4-1-a. Mesure in-situ

Nous effectuons ce type de mesure à l'aide d'une microbalance à quartz de marque Leybold Inficon. Elle permet de contrôler les quantités du matériau déposé grâce à un oscillateur mécanique qui voit sa fréquence diminuer lorsqu'une couche d'atomes est déposée sur l'une de ses faces. Comme le quartz et l'échantillon n'occupent pas la même position, ils ne voient pas le même flux; alors les mesures effectuées sur le quartz sont toujours relatives. Au vu des problèmes exposés, identiques pour tous les échantillons, concernant la différence

de la densité entre la couche mince et le matériau massif et la différence du coefficient de collage entre le substrat et le quartz; les épaisseurs seront déterminées ultérieurement par des mesures complémentaires à l'aide d'un profilomètre.

II-4-1-b. Mesure ex-situ

L'épaisseur des couches dépend généralement des paramètres de l'expérience. Dans notre travail, la mesure de l'épaisseur se fait en utilisant un profilomètre "DECTAK", le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant:

Un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent directement par une variation dans la position vertical de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analytique numérique, permet de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance parcourue sur l'échantillon (la marche entre la zone du substrat recouverte et l'autre zone non couverte). La force du stylet est 2,38 mg et la vitesse de balayage est de 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$.

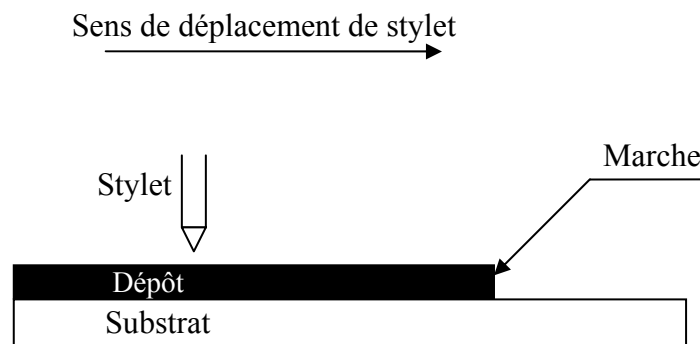


Figure II-2: Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

II-4-2. Analyse structurale par la diffraction des rayons X

II-4-2-a. Principe

La diffraction des rayons X, en mode $(\theta-2\theta)$, est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle nous a permis de vérifier les structures et la cristallinité

des phases présentes dans le matériau et d'évaluer le degré d'orientation et les paramètres de maille. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque Philips X-Pert de conception Bragg-Brentano. La source des rayons X, dans ce dispositif, est une anticathode en cuivre délivrant le rayonnement K_α de longueur d'onde $\lambda = 0,1541$ nm. Le schéma du principe de cet appareil est donné par la figure (II-3).

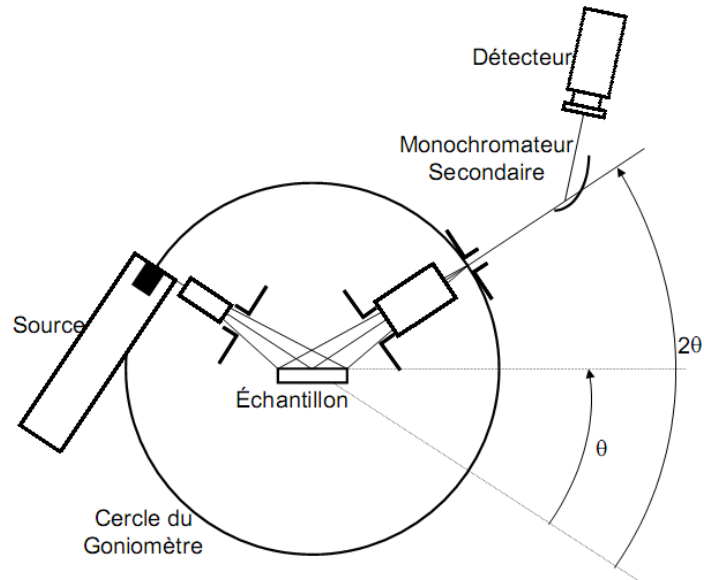


Figure II-3: Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode θ - 2θ .

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle 2θ sous une tension de 40 kV et un courant de 20 mA. Il y aura absorption d'une partie d'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par les plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté, autrement dit seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions. La condition de diffraction est exprimé par la loi de Bragg [14].

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

d_{hkl} : distance interréticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement X incident ($\lambda = 0.15418$ nm correspondant à la raie K_α du cuivre).

n : l'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélées par le détecteur qui va les envoyer à un ordinateur. Ce dernier va traiter les données et nous donne un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). Les pics mis en évidence sont comparés aux tables internationales du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) où on peut y trouver, pour tous les matériaux, l'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

II-4-2-b. Détermination des tailles des grains - Loi de Debye Scherrer-

En général la taille des cristallites est déterminée à partir des spectres de diffraction X en mesurant la largeur à mi-hauteur (en anglais, Full Width at Half Maximum, $FWHM$) des raies. La loi de Debye-Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille des grains qui est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur suivant la relation (II.3) [15].

$$t_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

où: t : la taille moyenne des grains dans la direction (hkl)

λ : la longueur d'onde de rayonnement.

θ : l'angle de Bragg pour la réflexion (hkl).

$\Delta(2\theta)_{hkl}$: la largeur angulaire à mi-hauteur exprimée en radian

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille des cristallites est faible, plus le pic est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite dans la gamme de 3 nm -300 nm, en considérant cette dernière comme sphérique.

II-4-3. Morphologie et composition

II-4-3-a. Microscope électronique à balayage

A l'aide d'un microscope électronique à balayage (*Philips XL20*) nous avons effectué des caractérisations microstructurales. Le microscope électronique à balayage (figure (II-4))

nous a permis d'analyser la morphologie de surface, de mesurer les tailles et l'évolution des grains et déterminer la composition chimique du matériau. Le principe consiste à mettre un échantillon sous vide puis à le bombarder par un faisceau à électrons très fin qui balaye point par point sa surface. Un canon à électrons est constitué d'un filament qui produit ce faisceau d'électrons. Dès que les électrons sont arrachés du filament, une tension suffisante augmente leur vitesse. Grâce à un système de lentilles magnétiques, le faisceau sera focalisé sur l'échantillon qui doit réémettre divers rayonnements; émission de rayons X , électrons secondaires, électrons rétro-diffusés. Dans notre étude, les électrons secondaires et rétro-diffusés sont les rayonnements à exploiter car ils donnent des renseignements sur la morphologie de surface et la taille des grains.

Ces électrons secondaires créés par l'interaction du faisceau primaire d'électrons avec la surface à balayer sont de faible énergie et nécessitent d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Les électrons secondaires seront récupérés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur qui nous renseigne sur la topologie de l'échantillon. Le signal amplifié sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. A chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond un point sur l'écran de visualisation. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau incident d'électrons. Un grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. L'ensemble des données collectées est exploité par un logiciel de visualisation d'image.

II-4-3-b. Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)

Cette technique permet de déterminer les proportions de chaque élément présent dans les films. Les analyses sont faites à l'aide d'un détecteur de rayons X intégré au microscope électronique à balayage. Ce dernier est couplé à un microanalyseur X (*RX-OXFORD*) à dispersion en énergie où on peut tirer une analyse qualitative et quantitative en obtenant la concentration des éléments présents dans le dépôt et par conséquent déterminer la composition chimique des échantillons. Lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie égale à 20 kV, des états vacants créés dans les couches internes des atomes seront remplis par des électrons externes provoquant l'émission de rayons X .

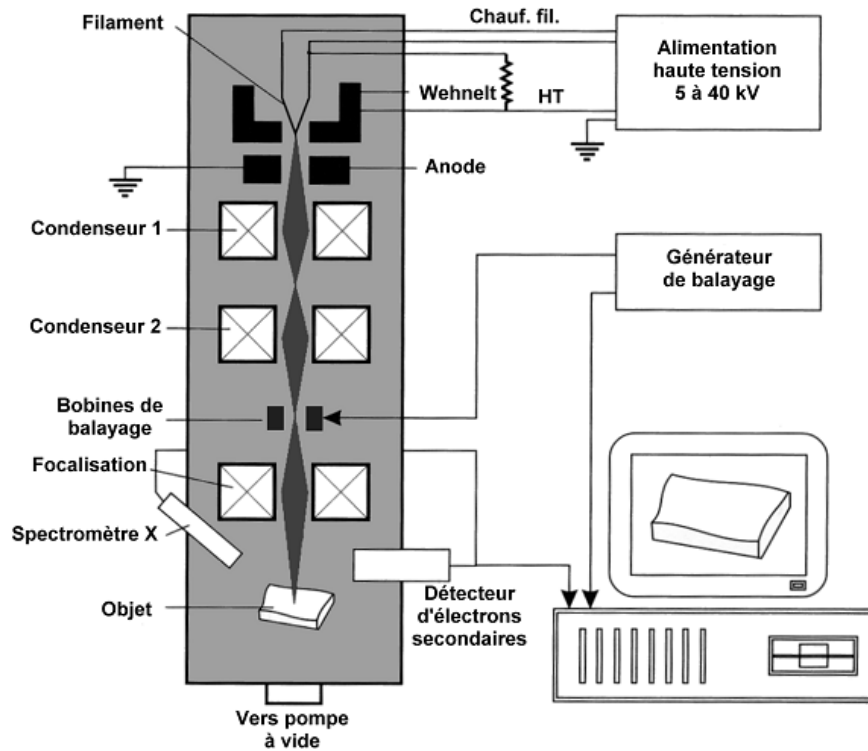


Figure II-4: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

Par exemple : un photon est émis lors d'un saut de la couche L à la couche K (ce photon est l'origine de la raie K_{α}), il possède une énergie égale à la différence entre les niveaux énergétiques E_L et E_K .

$$E = h\nu = E_K - E_L \quad (\text{II.4})$$

Les informations ainsi obtenues sont enregistrées par des détecteurs de rayons X et sont ensuite envoyées à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un programme afin d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des intensités des raies caractéristiques et de calculer les concentrations de ces éléments dans la couche.

Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leur bombardement par un faisceau d'électrons.

II-4-4. Mesures optiques, utilisation d'un spectrophotomètre

Les mesures de transmission ont été réalisées sur des couches minces d'épaisseur d déposées sur des substrats transparents en verre avec un spectrophotomètre *UV-VIS-IR* de type 'Lambda 9 Perkin Elmer' à double faisceau. Il comporte des lampes comme sources lumineuses, un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et un détecteur. Son principe de fonctionnement est décrit sur le schéma de la figure (II-5).

Un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable provenant d'une source lumineuse, qui sera une lampe à arc pour le visible et le proche infrarouge ou en deutérium pour l'ultraviolet, est dirigé vers une fente d'entrée par des miroirs et des objectifs. Un miroir collimateur envoie sur un prisme un faisceau quasi-parallel d'intensité I_0 , le faisceau dispersé revient sur eux avant d'être dirigé sur une fente centrale grâce à un autre miroir.

La radiation doit être séparée en deux, de façon à ce qu'une moitié traverse l'échantillon (substrat-couche), tandis que l'autre moitié traverse une référence avant d'atteindre le récepteur. La comparaison entre l'intensité I transmise par l'échantillon et celle transmise par la référence I_0 permet d'accéder au spectre de transmission $T(\lambda)$ qui traduit la quantité transmise par l'échantillon dans le domaine des longueurs d'ondes 500-2500 nm.

A partir des spectres de transmission, le coefficient d'absorption peut être calculé à l'aide de l'équation suivante [16]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{\%T}{100A} \quad (\text{II.5})$$

Où %T: pourcentage de transmission.

d: l'épaisseur de la couche.

A: paramètre dépend des indices de réfraction de l'échantillon, tel que:

$$A = \left(\frac{4n_A n_S}{(n_A + n_S)^2} \right) \left(\frac{4n_A n_C}{(n_A + n_C)^2} \right) \left(\frac{4n_C n_S}{(n_C + n_S)^2} \right) \quad (\text{II.6})$$

Où: n_A , n_S et n_C sont les indices de réfraction de l'air, du substrat et de la couche ($n_0 = 1$, $n_S = 1,5$).

A partir des spectres de transmission on peut ainsi déterminer l'épaisseur de l'échantillon et l'indice de réfraction.

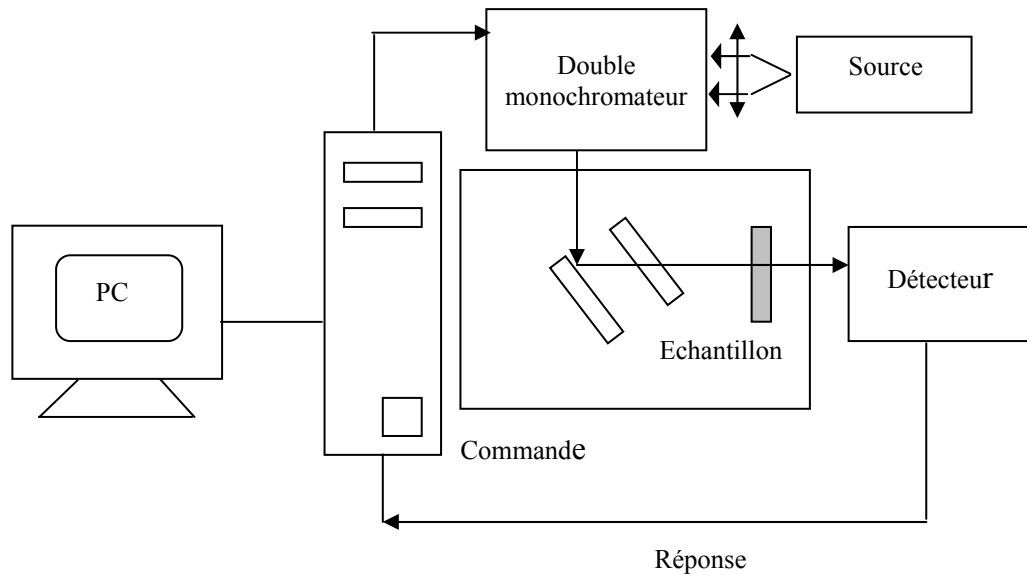


Figure II-5: Principe du spectrophotomètre double faisceaux.

✓ Analyse des courbes d'absorption

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur.

A partir des courbes représentant la dépendance du coefficient d'absorption des couches minces en fonction de l'énergie incidente on peut calculer deux paramètres optiques caractéristiques des couches: le gap optique et le paramètre E_e qui donne l'évolution de la largeur des queues de bande (Model de Tauc).

Selon Tauc, il est possible de considérer trois régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi conducteurs:

1-Zone de faible absorption (correspondant à $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$): induisant les imperfections du film, et donc induit par les défauts et les impuretés. Cette région est alors difficile à étudier par des mesures optiques.

2-Zone exponentielle ($10^3 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$): Dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau. Le coefficient d'absorption α dans cette région est gouverné par la relation d'Urbach:

$$\alpha h \nu = \alpha_0 \exp\left(\frac{h \nu}{E_e}\right) \quad (\text{II.7})$$

α_0 est une constante, ν est la fréquence du photon incident, E_e est un paramètre qui représente la largeur des queues de bandes des états localisés dans le gap et h est la constante de Planck.

3-Zone de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$): impliquant les transitions optiques entre la bande de valence et celle de conduction; le coefficient d'absorption est régi par la relation de Tauc qui montre la dépendance de α en fonction de l'énergie de photon [17]:

$$\alpha(\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_{opt})^m \quad (\text{II.8})$$

A est une constante qui dépend de la probabilité de transition, ν est la fréquence, E_{opt} est le gap optique et m un nombre qui caractérise le processus de transition. En général $m = \frac{1}{2}$ pour des transitions directes permises, $m = \frac{3}{2}$ correspond à des transitions directes interdites, pour les transitions indirectes interdites m sera égal à 2.

II-4-5. Mesures électriques

II-4-5-a. Méthode de pointe chaude (type de conduction)

La méthode de la pointe chaude a été effectuée pour déterminer le type des porteurs dominants dans nos échantillons. Partant d'un échantillon témoin (Si de type p), le coefficient de Seebeck (FEM: force électromotrice) donné par le voltmètre est de signe positif.

On chauffe une extrémité de la couche mince (pointe du fer à souder), le champ thermoélectrique s'oriente vers l'extrémité froide positionnée à 2 mm par rapport à l'extrémité chaude. Si le voltmètre indique un coefficient de Seebeck positif, notre échantillon est de type p si non il est de type n.

II-4-5-b. Conductivité électrique

La résistivité électrique est une propriété spécifique des matériaux, les mesures de sa variation vont nous permettre d'avoir accès aux paramètres du semi-conducteur, comme le type des porteurs. Les mesures de la conductivité électrique en fonction de la température sont

réalisées utilisant la technique de Van Der Pauw (4 pointes) en courant continu, entre 76 K et 400 K sous atmosphère d'argon.

La méthode de Van Der Pauw est une méthode développée pour mesurer la résistance des échantillons plats de formes arbitraires. A partir d'une expression simple on obtient des résultats avec une précision satisfaisante lorsque les conditions suivantes sont remplies:

1. Les contacts doivent être arbitrairement petits et se trouvent sur les bords de l'échantillon.
2. Les échantillons doivent être simplement connexes et d'épaisseurs homogènes.

On a choisi dans notre étude de préparer par évaporation thermique (voir chapitre II§ 2) des échantillons sous forme de croix pour se rapprocher des conditions précitées. Les échantillons sont simplement connexes d'épaisseur constante de 1µm. Pour effectuer les mesures électriques, on a déposé aux extrémités de la croix (d'une manière symétrique et orthogonale), quatre fils de platine à l'aide d'une laque argentée, les quatre contacts A, B, C et D sont ainsi réalisés. Lorsqu'un courant I_{AB} est appliqué entre A et B, une différence de potentiel V_D-V_C apparaît entre C et D; de même lorsqu'un courant I_{BC} est appliqué entre B et C une tension V_D-V_A apparaît entre A et D. Cela permet de définir de façon similaire les deux résistivités R_{AC} et R_{BD} .

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad \text{et} \quad R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (\text{II.9})$$

Van Der Pauw [18] a déterminé que, sous les conditions précitées, la résistivité est la solution de l'équation dite **équation de Van der Pauw**:

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (\text{II.10})$$

où d est l'épaisseur de la couche.

Une méthode de résolution consiste à calculer la résistance équivalente par la formule suivante:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) \cdot f}{2 \ln 2} \quad (\text{II.11})$$

f , représenté sur la figure (II-6) en fonction du rapport $\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$, est le facteur de correction de

Van Der Pauw obtenu d'après la relation (II-12), sa valeur est égale à l'unité si l'échantillon est uniforme.

$$\cosh\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \cdot \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad (\text{II.12})$$

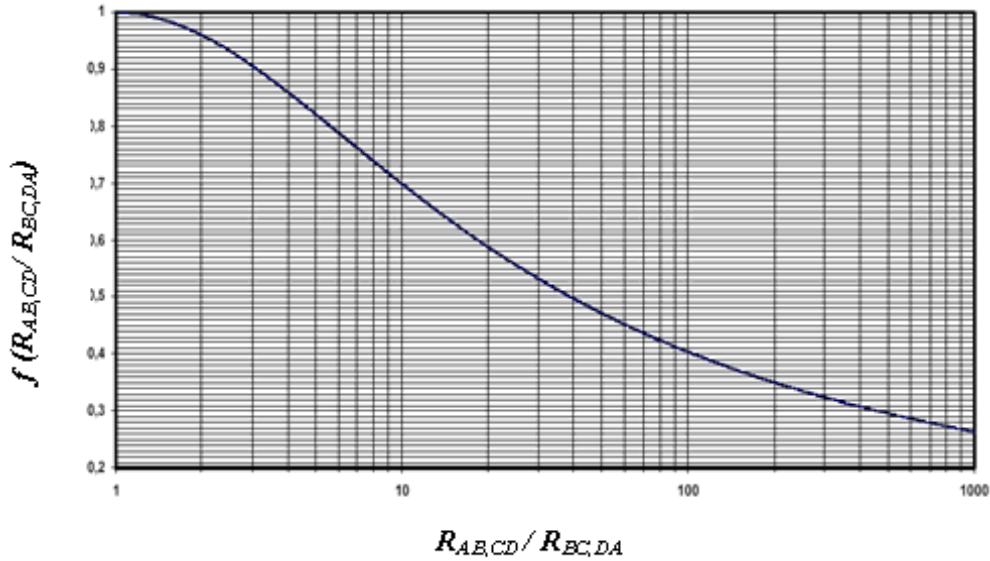


Figure II-6: Facteur de forme de Van Der Pauw lié à la répartition des contacts.

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right) \quad (\text{II.13})$$

La géométrie utilisée pour la mesure de la résistivité de notre couche mince présente une symétrie qui entraîne que $R_{AB} = R_{AC}$ et l'équation de Van Der Pauw se simplifie comme suit:

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{AB,CD}\right) = \frac{1}{2} \quad (\text{II.14})$$

D'où il est simple de tirer l'expression suivante pour la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (\text{II.15})$$

Références

- [1] G. Sabviati and D. Senret, *Thin Solid Films*. 104, (1983), 75.
- [2] J. M. Merino, M. León, F. Rueda and R. Diaz, *Thin Solid Films*. 361-362, (2000), 22.
- [3] A. A. S. Aki, A. Ashour, A. A. Ramadan and K. Abd-ELHady, *Vacuum*. 61, (2001), 75.
- [4] M. E. Calixto and P. J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, (2000).
- [5] A. Rockett and R. W. Birkmire, *J. Applied Physics*. 70, (1991), 81.
- [6] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, *Applied Surface Science*. 172, (2001), 61.
- [7] V. Alberts, J. H Schon, O. Schenker, and E. Bucher, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 533.
- [8] V. Alberts, S. Zweigart, U. Ruhl and H. W. Schoc, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 2113.
- [9] N.Romeo, V.Canevari, G. Seberveglieri, A. Bosio and L. Zanotti, *Solar Cells*. 16, (1986), 155.
- [10] M. E. Calixto and P. J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2000).
- [11] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya and R. Noufi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 59, (1999), 75.
- [12] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, H. Sobotta, B. Schumann and G. Kuhn, *Thin Solid Films*. 61, (1979), 13.
- [13] N. Romeo, V. Canevari, G. Sberglieri and A. Bosio, *Solar Cells*. 16, (1986), 155.
- [14] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 59, (1999), 299.
- [15] O. Schenker, M. Klenk and E. Bucher, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, (2000).
- [16] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, (1964).
- [17] L. Alexander and H. P. Klug, *Journal of Applied Physics*. 21, (1950), 137.
- [18] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Boudoukha, L. Mahdjoubi, R. Madelon and G. Nouet, P.V.E.P.V.T, Rome, Italy, (2002).
- [19] L. J. Van Der Pauw, *Philips Res Rep*.13, (1958), 1.

Chapitre III

Etude du dépôt ternaire de configuration Cu/ In/ Se

L'absorbeur est une partie essentielle de la cellule photovoltaïque. L'amélioration de la performance de ces cellules est donc liée aux facteurs qui contrôlent la qualité de l'absorbeur qui dépend des conditions de fabrication. Dans ce chapitre nous avons intéressé de la maîtrise du dépôt $CuInSe_2$ par évaporation séquentielle sous forme de couches minces. Nous avons mis en lumière l'influence des procédés d'élaboration en particulier; le traitement thermique, sur les propriétés microstructurale et optoélectriques des films minces. La compréhension de cet effet nous permet d'améliorer la qualité des couches et pouvoir résoudre les difficultés rencontrées.

III-1. Introduction

Le dépôt d'une couche de $CuInSe_2$ (*CISe*) avec une composition contrôlée est le fond du problème technologique pour la réalisation de cellules solaires. L'obtention d'un tel matériau ne se fait pas systématiquement de façon directe. La gamme de composition dans laquelle la formation de *CISe* est stœchiométrique, est relativement étroite. D'autre part, le matériau présentant les qualités requises pour des applications photovoltaïques, s'écarte en fait légèrement de la stœchiométrie vers les compositions riches en indium. L'obtention des couches riches en cuivre ou riches en indium est très facile. En effet, la fabrication des cellules à base du *CISe* présentant les meilleures performances intègre souvent une étape où la croissance se fait dans un milieu riche en *Cu* et à température élevée, suivi d'un traitement chimique pour éliminer la phase binaire ou bien d'une conversion pour obtenir un matériau légèrement riche en In.

III-2. Préparation des couches minces de $CuInSe_2$

Parmi les méthodes de préparation, nous avons utilisé la technique de dépôt séquentielle, une méthode simple, rapide et reproductible pour la réalisation des couches minces de $CuInSe_2$ de structure chalcopyrite. Les trois éléments *Cu*, *In* et *Se* purs à 99.99 % ont été déposés successivement en feuillets avec la configuration *Cu/In/Se* par évaporation thermique. Le choix de cette configuration s'est avéré le plus concluant, étant donné que si le sélénium est déposé en premier lieu, il provoque des problèmes d'adhérence. L'indium pour sa part, s'il est déposé en premier feuillet, adhère parfaitement au verre, mais il se réévapore lorsqu'on rajoute la couche de cuivre. S'il est déposé comme couche supérieure il provoque la formation de gouttelettes pour des températures supérieures à 150°C (sa température de fusion) figure (III-1).

De même finir par le cuivre engendre systématiquement des couches avec une forte prédominance des phases binaires en surface, ce qui est évité par la séquence décrite ci-dessus. Afin d'éviter la formation spontanée des binaires, après un contact direct entre le *Se* et le *Cu* lors de dépôt, la bi-couche de *Cu/In* doit subir un traitement thermique avant le dépôt de *Se*. En effet la préparation des couches minces de *CISe* sera complétée en deux étapes:

- 1- En première étape: la bi couche Cu/In est déposée d'une façon séquentielle à partir de deux creusets en tungstène.
- 2- L'absorbeur $CuInSe_2$ est formé comme le résultat d'une réaction chimique entre la couche métallique et le Se déposé à partir d'un creuset en graphite.

L'épaisseur de chaque feuillet individuel est choisie d'être 120 nm, 240 nm et 540 nm pour le Cu , In et le Se respectivement afin d'obtenir des couches avec des compositions stœchiométriques et d'épaisseur de 1 μm . Une fois l'épaisseur désirée déposée; des analyses sur les couches obtenues ont été réalisées.

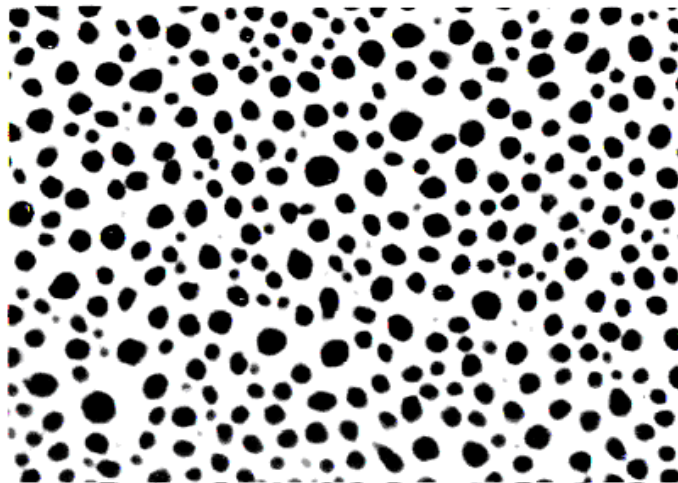


Figure III-1: Couche mince de configuration $Cu/Se/In$

III-3. Caractérisation des couches mince de $CuInSe_2$

III-3-1. A l'état de dépôt

III-3-1-a. Caractérisation structurale

La diffraction de rayons X donne de précieuses informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans l'échantillon. La figure (III-2) illustre le spectre de diffraction de rayons X de la couche de $CuInSe_2$ à l'état de dépôt. Il présente une bosse entre les angles 17° et 35° provenant probablement d'une phase amorphe. Une forte orientation préférentielle, proche de l'angle $2\theta = 26,6^\circ$ indique que l'on est en présence de la raie (112) typique du $CuInSe_2$. On observe également l'apparition des pics principaux (204) et (116) de

la structure tétragonale ce qui indique le début de formation du composé $CuInSe_2$. Un pic de faible intensité signalé pour $2\theta = 31,55^\circ$ peut être attribué à la phase $\beta-In_2Se_3$.

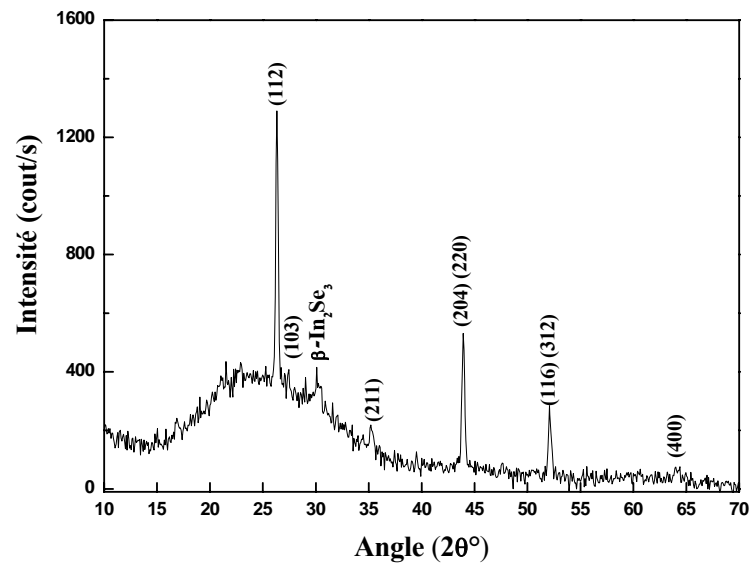


Figure III-2: Diffractogramme de rayons X du film de $CuInSe_2$ à l'état de dépôt.

Pour le pic le mieux défini (112), nous avons calculé la taille des grains suivant cette direction en utilisant la relation de Scherrer, la valeur obtenue est de 22 nm. Des valeurs aussi faibles sont également rapportées par Shah et *al* [1] pour des couches minces préparées par évaporation thermique.

III-3-1-b. Composition du film mince

L'analyse quantitative des échantillons a été réalisée grâce à l'utilisation d'une microsonde *EDS (RX-OXFORD)* couplée à un microscope électronique de type *PHILIPS XL20* afin de déterminer les pourcentages de *Cu*, *In* et *Se* contenus dans l'échantillon. L'angle de détection et la tension d'accélération ont été ajustés en fonction du matériau étudié. Les mesures ont été réalisées en utilisant des standards précalibrés, les corrections ont été faites par la méthode *ZAF*; des calculs tenant compte de numéro atomique *Z*, du coefficient d'absorption *A* et de la fluorescence *F*. Cette analyse permet de déterminer les compositions chimiques des couches. Ces mesures montrent que l'échantillon présente une composition avec une déficience en *Cu* et un léger excès de *Se*. Les pourcentages atomiques des

composés sont respectivement 21,7 at.% Cu , 25,46 at.% In et 52,84 at.% Se avec un rapport $\frac{Cu}{In}$ de 0,852.

III-3-1-c. Morphologie de surface du film

Le $CuInSe_2$ présente un domaine de solubilité vers les compositions riches en In , alors l'échantillon peut être considéré comme quasi-amorphe. L'observation par microscopie électronique à balayage présentée par la figure (III-3) révèle que le dépôt est constitué d'un fond plat, de petits grains dont le diamètre moyen ne dépasse pas les 20 nm, valeur comparable à celle obtenue à partir de diffraction de rayons X .

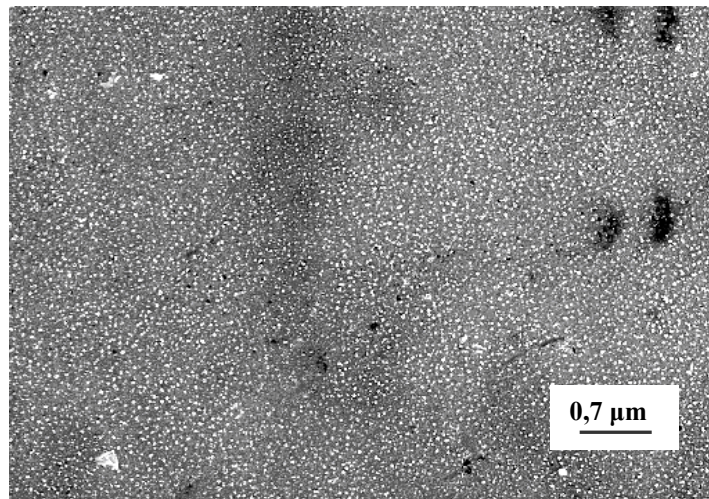


Figure III-3: Morphologie de surface du film de $CuInSe_2$ à l'état de dépôt

Un matériau avec une faible cristallinité ne sera pas aussi efficace en photopile, car une structure amorphe favorise la recombinaison des électrons et des trous photogénérés aux joints de grains. Dans le but d'améliorer la cristallinité de la phase de $CuInSe_2$, un traitement thermique est effectué sur cet échantillon. Ce traitement de recuit est couramment utilisé [2, 3]. Il modifie nettement la cristallinité des couches [4, 5].

Les structures multicouches à étudier sont encastrées dans un tube en quartz, lequel sera introduit dans un four horizontal sous atmosphère d'argon pour subir un recuit à une température de 450°C pendant 30 mn.

III-3-2. Après traitement de recuit

III-3-2-a. Caractérisation structurale

Le diagramme de diffraction de rayons X relatif à l'échantillon recuit est représenté sur la figure (III-4). Après recuit, il apparaît que les couches présentent un caractère multiphasé. Les raies principales (112), (116) et (204) de la structure tétragonale sont observées. Très peu d'autres raies sont visibles (elles peuvent être noyées dans le niveau du bruit de fond); mais on peut assurer l'existence de la phase chalcopyrite que l'on peut l'identifier par la raie caractéristique (211) et le dédoublement des raies (116, 312) et (220, 204). Un pic supplémentaire de faible intensité a été détecté à la position $2\theta = 26,76^\circ$ qui est assigné à la phase $Cu_{2-x}Se$.

Etant donné que dans toute la gamme de composition où $\frac{Cu}{In} > 1$, on observe des phases supplémentaires, il est probable qu'il s'agisse de Cu_xSe_y . En effet, dans les techniques utilisant l'évaporation pour la synthèse des composés contenant un chalcogène, l'expérience montre que lors de refroidissement survient une condensation du chalcogène à la surface du film. En outre, lors de la préparation des composés $Cu-III-VI_2$, très souvent des phases binaires $Cu_{2-x}VI$ et Cu_2VI se forment à la surface du ternaire [6, 7]. Divers auteurs [8] mentionnent effectivement que le $Cu_{2-x}Se$ coexiste avec le $CuInSe_2$ dans les films riches en Cu .

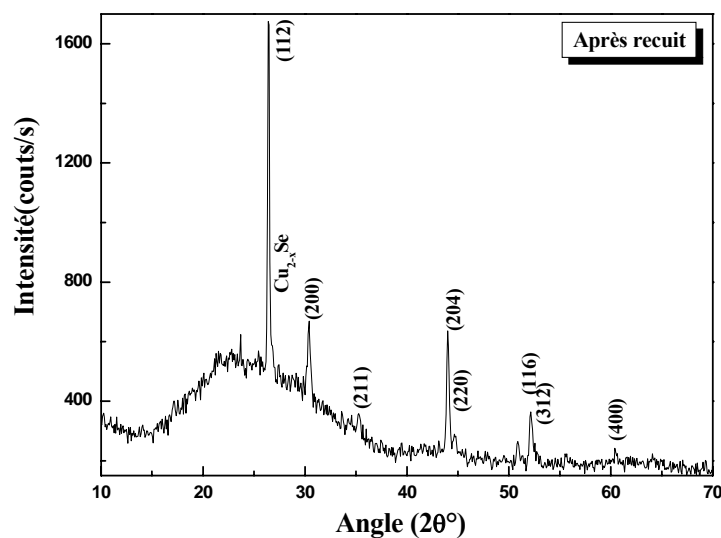


Figure III-4: Spectre de diffraction X de la couche de $CuInSe_2$ après recuit.

Après recuit à 450°C la couche est mieux cristallisée. Les raies de la chalcopyrite apparaissent très nettement et avec des intensités plus élevées ce qui peut masquer des raies caractéristiques de l'autre phase. A l'état de dépôt les pics de diffraction ont des faibles intensités et des largeurs à mi hauteur importantes. La largeur à mi hauteur de la réflexion (112) passe de 0,37° à l'état de dépôt à 0,2° à 450°C de traitement, ce qui correspond à une augmentation de la taille des grains de 22 nm à 43 nm.

En utilisant la loi de Bragg (eq. II.2), les distances interréticulaires d_{hkl} associées aux pics du spectre ont été calculées. A partir de deux valeurs de d_{hkl} relatifs au plan (112) et (204), les paramètres cristallins, a et c seront déterminés en utilisant la relation:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs des paramètres de réseau a et c obtenues sont : $a = 0,588$ nm et $c = 1,150$ nm, elles sont très proches des valeurs obtenues par [9, 10]. A partir de ces valeurs le facteur de distorsion ($\eta = \frac{c}{2a}$) a été estimé $\eta = 0,978$.

La cristallinité après recuit reste toujours faible du fait qu'on n'a pas atteint les conditions optimales de la durée de recuit au-delà de laquelle il y aura une stagnation des phases supplémentaires et la cristallinité ne sera pas notable.

III-3-2-b. Composition du film mince

L'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie EDS de la couche recuite révèle qu'elle présente un léger excès en cuivre ou, en d'autres mots, une légère déficience en indium avec une composition de 27,67 at.% Cu, 23,85 at.% In et 48,48 at.% Se et un rapport $\frac{Cu}{In}$ de 1,16. En effet, l'excès de l'indium vu à l'état de dépôt devrait diminuer avec la diminution de pourcentage de présence de la phase amorphe, indiquée par diffraction de rayons X, qui est composée de l'indium et de sélénium. Alors observant ces résultats, il est évident que le traitement de recuit a un impact sur la recristallisation de la phase de CISe et le rapport $\frac{Cu}{In}$ passe de 0,852 à 1,16.

III-3-2-c. Morphologie de surface du film

Après recuit, on observe une nette évolution de la morphologie figure (III-5), une couche qui présente une recristallisation avec des tailles des cristallites plus homogènes qu'avant recuit. La surface comporte des cristallites sous forme des flocons ou de barreaux avec une largeur de 0,1- 0,3 μm et une longueur comprise entre 1 et 3,5 μm . On remarque que des petits cristaux sont dans le fond.

Les caractéristiques morphologiques que nous avons décrites sont généralement observées pour les couches minces de $CuInSe_2$ réalisées par d'autres techniques [11]. Les structures relativement proches de $CuInSe_2$ et de $Cu_{2-x}Se$ ainsi que leurs fortes orientations préférentielles selon les directions $\langle 112 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ conduisent à des cristaux de formes similaires. Ils ont également montré qu'il existe des différences importantes selon les compositions des films [12].

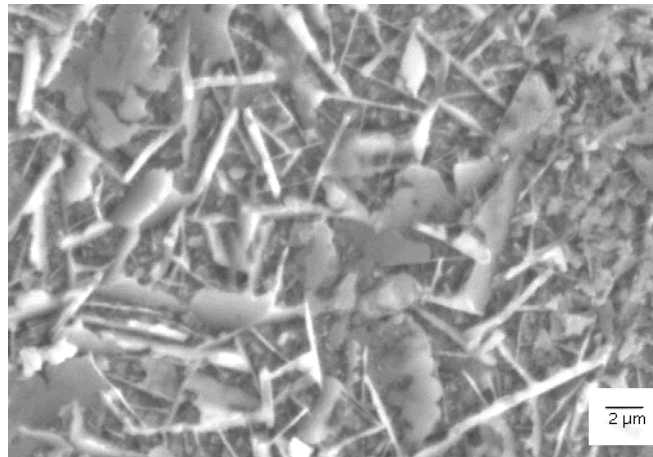


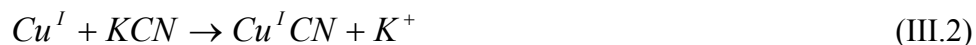
Figure III-5: Morphologie de surface du film de $CuInSe_2$ après recuit.

En effet, le recuit des couches de $CuInSe_2$ nous a permis d'obtenir des grains de meilleure qualité cristalline améliorée par rapport à celle des couches à l'état brut. En revanche les tailles des grains restent dans la gamme des nanomètres. Cette taille obtenue lors de recuit peut se comprendre, dès que la température de recuit s'élève, il y a un taux élevé de nucléation, des nombreuses petites cristallites se forment sans orientation préférentielle. Il est à noter qu'il n'y a pas suffisamment d'énergie mis en jeu dans le système pour que les cristallites puissent se réordonner ou créer des grains plus gros. Les études [13] montrent que la préparation des couches de $CuInSe_2$ avec un potentiel photovoltaïque nécessite des recuits à

des températures relativement élevées. Ils mettent en évidence la possibilité d'obtenir des couches hautement orientées avec des tailles des grains de quelques micromètres à des températures de 500°C.

Dans les films $Cu-III-VI_2$, il a été montré que la présence de phase $Cu_{2-x}VI$, Cu_2Se est inéluctable. Ce comportement a été observé pour plusieurs composés chalcopyrites [14,15]. La ségrégation de ces phases binaires est localisée essentiellement à la surface des films ou aux joints de grains.

Les couches de $CuInSe_2$ montrent un excès de Cu par rapport à l' In , et comme on l'a déjà mentionné dans l'introduction de ce chapitre pour qu'une cellule soit performante, la couche absorbante doit avoir une composition avec un déficit en Cu . La présence de la phase binaire $CuSe$ est considérée comme un point crucial pour la réalisation des cellules solaires car sa formation peut produire un court circuit lors de la fabrication de la diode [16]. Un traitement chimique au cyanure de potassium (KCN) s'avère donc nécessaire pour améliorer la qualité de nos échantillons. Ce traitement a pour but de diminuer la quantité de Cu dans l'échantillon sans affecter la phase principale de $CuInSe_2$. Il consiste à immerger les films minces dans une solution de KCN de molarité (0,1 mol/L) à l'ambiante pendant 30 secondes. Les couches minces sont ensuite rincées à l'eau puis séchées à l'air. Ce traitement est basé sur le fait que le cyanure crée un complexe avec le cuivre de façon sélective. Le cuivre réagit avec le KCN selon l'équation suivante:



Une fois l'attaque chimique réalisée, l'effet de ce traitement à été étudié en analysant les films.

III-3-3. Après traitement chimique

III-3-3-a. Caractérisation structurale

Une analyse par diffraction de rayons X a été effectuée sur la couche de $CuInSe_2$ après attaque chimique pour identifier les phases éliminées par la solution du KCN . Le spectre de la figure (III-6) indique une différence apparente par rapport au spectre avant le décapage. Les pics de la phase $CuInSe_2$ sont aussi bien définis et étroits ce qui indique une augmentation du pourcentage de cristallinité après ce traitement. On peut noter également la présence des faibles réflexions (101), (103) et (211) et les doublets (316/116) et (204/220) typiques de la

phase chalcopyrite. Le spectre révèle aussi la disparition de la phase binaire $Cu_{2-x}Se$ et donc seule la phase $CuInSe_2$ est présente. Plusieurs travaux ont montré que ces phases sont dissoutes par traitement des films dans une solution de cyanure de potassium (KCN).

Tuttle et al [17] ont analysé des couches minces de $CuInSe_2$ riches en Cu par diffraction de rayons X avant et après traitement au KCN . Les pics des binaires étaient attribués aux composés Cu_2Se orthorhombique et $Cu_{2-x}Se$ cubique. La disparition de la phase cubique $Cu_{2-x}Se$ a été observée après traitement au KCN .

Les paramètres cristallins a et c calculés dans ce cas sont respectivement 0,578 nm et 1,161 nm, en bon accord avec la littérature [18]. Le rapport $\frac{c}{a}$ est ainsi 1,004. La taille des grains estimée suivant la réflexion (112) de 30 nm.

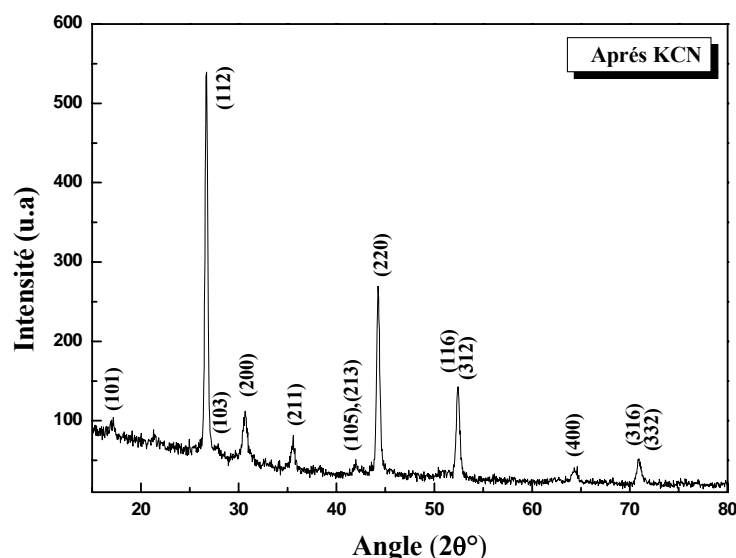


Figure III-6: Spectre de diffraction X de la couche de $CuInSe_2$ après traitement KCN .

III-3-3-b. Composition du film mince

Les résultats des analyses EDS après attaque chimique montrent que le traitement a éliminé une quantité importante de cuivre. La couche a une composition de 25,21 at.% Cu , 27,23 at.% In et 47,56 at.% Se , avec un rapport $\frac{Cu}{In}$ égal à 0,925 proche de celui relatif à la stœchiométrie. De plus il est à noter que le pourcentage de sélénium diminue également ce qui confirme [19,20] que les phases attaquées par le KCN sont de structure Cu_xSe_y comme énoncé précédemment.

III-3-3-c. Morphologie de surface du film

La morphologie des dépôts a été fortement influencée par l'attaque au KCN des couches traitées à $450^\circ C$. Cette évolution se remarque très bien sur la figure (III-7). L'analyse au MEB de la surface de la couche mince après traitement chimique montre un état moins rugueux. Les dépôts ont une structure granulaire où on observe un début de coalescence entre les grains facettés, des agglomérats de particules d'une taille de 50 à 200 nm émergent de la surface après ce traitement.

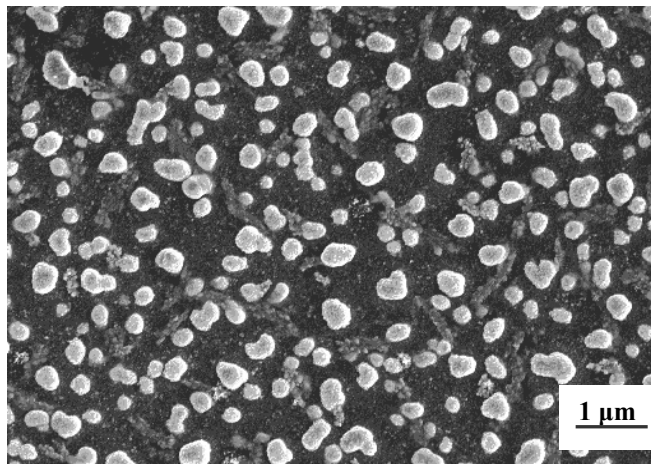


Figure III-7: Morphologie de surface du film de $CuInSe_2$ après décapage au KCN .

Nous avons réalisé des études microstructurales d'une couche de $CuInSe_2$ pour mettre en évidence certains effets de la température de recuit et du traitement chimique. Nous pouvons constater que les impacts de ces traitements sont clairs. Les améliorations attendues après ces traitements sont traduites par des changements de composition avec le rapport $\frac{Cu}{In}$ passant de 0,852 à 1,16 après recuit et réduit à 0,925 après décapage par KCN . Selon la littérature, cette variation du rapport (diminution) devrait favoriser le comportement de ce matériau semi conducteur. Une étude de A. Etcheberry [21] sur les cellules solaires à base de $CuInGaSe_2$ a révélé comment un décapage au KCN permet d'augmenter de 80 % le rendement d'une cellule de référence n'ayant subi aucun traitement.

Pour les études électrique et optique, plutôt que de relier les propriétés de ce composé aux conditions de préparation (le recuit et le décapage) il est plus simple de les relier à la

composition du dépôt ou en d'autres termes on étudie l'influence de la composition $\frac{Cu}{In}$ sur les propriétés électriques et optiques de l'échantillon.

III-4. Mesures électriques sur l'échantillon de $CuInSe_2$

III-4-1. Introduction

La conductivité électrique est extrêmement sensible à la présence en excès d'un ou de plusieurs éléments, et à la multiplicité des phases présentes. On peut alors admettre de façon générale que toute perturbation de la périodicité de réseau cristallin conduira à limiter la mobilité des porteurs et de ce fait à modifier de façon notable la conductivité. La présence des phases supplémentaires et la variation du nombre des défauts ainsi que la présence d'éléments en position interstitielle sont donc autant de phénomènes influents du point de vue de la conductivité.

Pour compléter notre étude sur le composé de $CuInSe_2$, nous avons effectué des mesures de résistivité dans le domaine des températures 76- 400 K par la méthode de Van Der Pauw. Les valeurs de la conductivité ont été déduites des mesures de la résistivité effectuées sur une couche déposée sur verre au moyen de quatre contacts. En regard aux difficultés d'obtention des bons contacts ohmiques ayant une tenue en température suffisante, l'échantillon à l'état de dépôt n'a pu être analysé par cette technique.

Le type des porteurs de charges pour nos échantillons a été déterminé par la méthode de la pointe chaude décrite dans le chapitre. II. Les échantillons présentent une conductivité de type p .

III-4-2. Conductivité du $CuInSe_2$

La figure (III-8) représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température réciproque $Ln(\sigma) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ pour l'échantillon du $CuInSe_2$ après traitement thermique et chimique. De cette courbe d'Arrhenius on peut constater l'augmentation quasi linéaire rapide de la conductivité à hautes températures ($T > 220$ K) alors qu'elle augmente lentement dans le domaine des basses températures ($T < 220$ K). Ce tracé s'incurve alors de

manière à donner deux régions; un tel comportement est généralement interprété par une transition entre deux mécanismes de conduction. La régression linéaire des courbes, dans les deux cas, suggère que la conductivité est thermiquement activée et peut être décrite par l'expression (III.3) [22, 23]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{KT}\right] \quad (\text{III.3})$$

Où σ_0 , K et E_a représentent respectivement le facteur préexponentiel, la constante de Boltzmann et l'énergie d'activation. Les valeurs des énergies d'activation E_a sont déterminées

à partir des courbes $\text{Ln}(\sigma) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

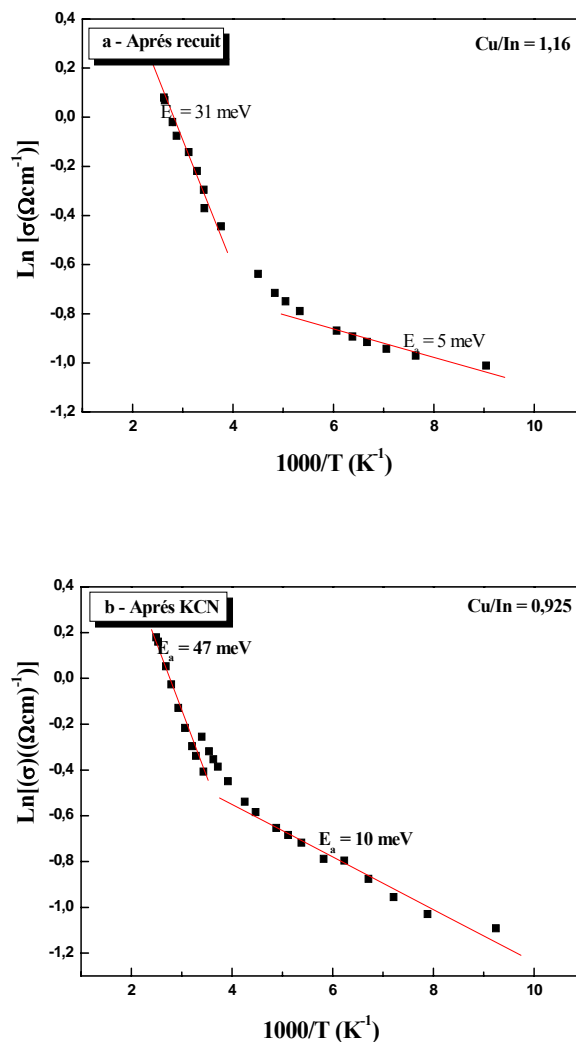


Figure III-8: Variation de la conductivité du film de CuInSe_2 en fonction de la température réciproque.

Les valeurs de E_a obtenues pour l'échantillon de $CuInSe_2$ analysé, dans les deux cas, sont regroupées dans le tableau (III-1).

	$T > 220K$		$T < 220K$	
	E_a (meV)	σ_0 (Ωcm) ⁻¹	E_a (meV)	σ_0 (Ωcm) ⁻¹
<i>Après recuit</i>	31	2,95	5	0,47
<i>Après KCN</i>	47	5,04	10	1,10

Tableau III-1: Les énergies d'activation et les σ_0 obtenus dans les deux cas de l'échantillon $CuInSe_2$.

La forte dépendance de la conductivité dans le domaine des hautes températures est couramment rencontré dans les travaux concernant cette étude [24, 25, 26] et est analysée en terme d'émission thermoïonique à travers les joints de grain.

Les valeurs des énergies d'activation associées au domaine des basses températures sont relativement différentes de celles des hautes températures ce qui nous permet de constater que le transport des charges dans l'échantillon $CuInSe_2$ est gouverné par deux mécanismes distincts selon le domaine de température. Nous allons étudier séparément la conductivité dans chaque domaine.

III-4-2-a. Domaine des hautes températures

Durant le processus de croissance, une désorientation entre les cristallites voisins forme des joints de grains qui présentent une grande activité électrique. En effet, les défauts dans les joints de grains jouent le rôle de pièges pour les porteurs des charges. Ces régions sont à grande densité de défauts ce qui conduit à la formation d'une barrière de potentiel de hauteur Φ_j . Ces barrières associées aux joints de grains dominent la mobilité des porteurs, elles empêchent leurs passages entre les grains, par conséquent, elles contrôlent la conductivité électrique.

J.Y.W. Seto [27] a montré dans son modèle développé pour les joints de grains que la conductivité est régie par ces derniers et est reliée à la hauteur de la barrière de potentiel [28] par l'expression (III.4):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{q\Phi_j}{KT}\right) \quad (\text{III.4})$$

q : charge électrique.

Φ_j : hauteur de la barrière de potentiel.

La variation de $\sigma T^{\frac{1}{2}}$ en fonction de la température réciproque, pour l'échantillon CuInSe_2 après traitement de recuit et de KCN, dans le domaine des hautes températures ($T > 320$ K) est représentée dans la figure (III-9). La linéarité de la courbe pour les deux cas nous permet de déterminer les énergies d'activation correspondant à la hauteur de la barrière de potentiel intergranulaire Φ_j déduit de la pente expérimentale $P = \frac{q\Phi_j}{K}$.

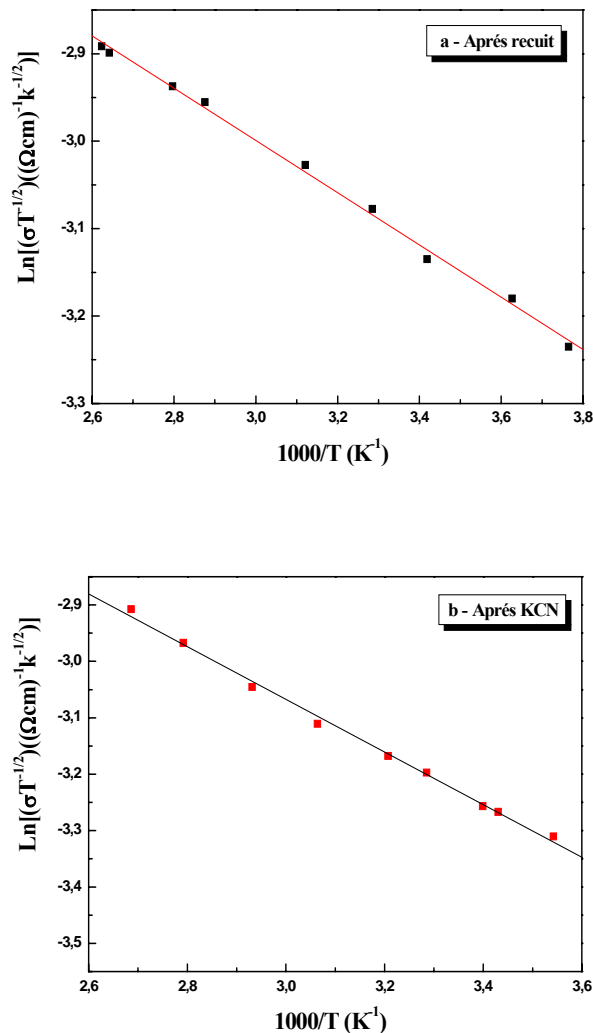


Figure III-9: Variation de $\sigma T^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$.

Les valeurs de Φ_j obtenues sont de 24,15 meV après recuit, et de 40 meV après avoir subi le décapage par *KCN*. Tant que la barrière des joints de grains décroît avec l'augmentation de la concentration des porteurs qui accompagne l'augmentation de $\frac{Cu}{In}$, alors nos résultats sont en bon accord avec cette considération.

La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour l'échantillon recuit est inférieure à celle obtenue pour l'échantillon décapé, cette diminution de E_a avec l'augmentation $\frac{Cu}{In}$, peut être attribuée au décalage du niveau de Fermi dû à la formation des liaisons *Cu-Se*. Quand la concentration de cuivre augmente dans le film le nombre des liaisons *Cu-Se* augmente tandis que les liaisons *Se-Se*, la liaison *Cu-Se* a une énergie de liaison de 60 kJ/mol plus élevée que celle de la liaison *Se-Se* qui est de 45 kJ/mol [29].

Dans ce domaine de températures les porteurs de charges possèdent des énergies d'activation assez élevées et peuvent remplir la bande de conduction et assurer le transport par l'émission thermoïonique à travers les barrières de potentiel. En tenant compte de la composition de notre échantillon, nous pouvons déterminer les défauts qui assurent le transport électrique en excitant les porteurs de charge.

D'après l'analyse de la composition de l'échantillon on peut estimer les valeurs de ΔM et ΔS . Après recuit l'échantillon présente une valeur $\Delta M > 0$ et $\Delta S < 0$ alors qu'après traitement au *KCN*, ΔM devient < 0 . Plusieurs auteurs ont estimé les énergies de formation des défauts dans le $CuInSe_2$, ceux données dans le tableau (I.5) montrent que les énergies de formation des cations et des anions en interstitiels sont relativement plus élevées par rapport à celles des lacunes. D'après l'étude de Massé et al [30], les défauts susceptibles de se former sont les lacunes de *Se* et d'*In* dans le cas de recuit, et les lacunes de *Cu* et de *Se* dans le cas de décapage. Les lacunes de *Se*, en raison de leur haute énergie de formation sont moins susceptibles d'être prédominantes par rapport aux lacunes de *Cu* et d'*In*. Par conséquent, et en vue du type de conduction des échantillons (type p) il serait raisonnable d'attribuer les valeurs obtenues de l'énergie d'activation à des lacunes accepteurs. La valeur 31 meV obtenue dans le cas de recuit correspond aux niveaux énergétiques des lacunes d'*In* [31], celle de 47 meV obtenue après *KCN* correspond aux lacunes de *Cu* [32].

III-4-2-b. Domaine des basses températures

Les énergies d'activation déterminées pour ce domaine de température sont faibles par rapport à celles des hautes températures. Ce type de comportement est couramment rencontré dans la littérature pour les composés chalcopyrites polycristallins [33, 34]. Ces valeurs d'énergie ne peuvent être retenues comme des barrières de potentiel comme dans le cas précédent; elles peuvent être attribuées aux niveaux d'énergies introduits dans la bande interdite par l'influence des défauts présents dans la structure de ce matériau. Donc l'origine du processus de conduction qui pourrait rendre compte de la variation de la conductivité σ en fonction de la température réciproque dans ce domaine doit être le processus du saut à distance variable (VRH) décrit par Miller et Abrahams (Hopping) [35]. Ce processus est caractérisé par une faible variation de σ avec la température. La forme générale décrit la dépendance de la conductivité en fonction de la température dans ce processus de saut à distance variable (SDV) est donnée par l'expression (III.5) [36, 37]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^P \right] \quad (\text{III.5})$$

Avec: σ_0 constante pré-exponentiel et T_0 est une température caractéristique liée au désordre dans le matériau.

La valeur de l'exposant P est comprise entre 0,25 et 1. Dans la plus part des cas des semi conducteurs, les valeurs observées sont $P = 0,25$ ou $P = 0,5$. Dans des cas, le processus de saut à distance peut être confondu avec une contribution métallique dans le matériau ce qui conduit à une variation de la conductivité en fonction de $T^{\frac{1}{2}}$. Cette variation est revendiquée par Efros [37,38, 39] comme la loi la plus exacte qui décrit la conductivité par saut à distance.

Ce comportement de $P = \frac{1}{2}$ est relié à un modèle parabolique du à l'interaction coulombienne où les densités d'états tendent vers zéro au voisinage du niveau de Fermi. D'autre part, ce résultat est critiqué par Mott [40, 41] qui a montré qu'à basses températures, la conduction résultante est due aux passages des porteurs de charge entre les états localisés qui ont des densités constantes au voisinage du niveau de Fermi, et est exprimé par l'exposant $P = \frac{1}{4}$.

De l'équation (III.5) on peut écrire: $\text{Ln} \sigma(T) = \text{Ln} \sigma_0 - \left(\frac{T_0}{T} \right)^P$ (III.6)

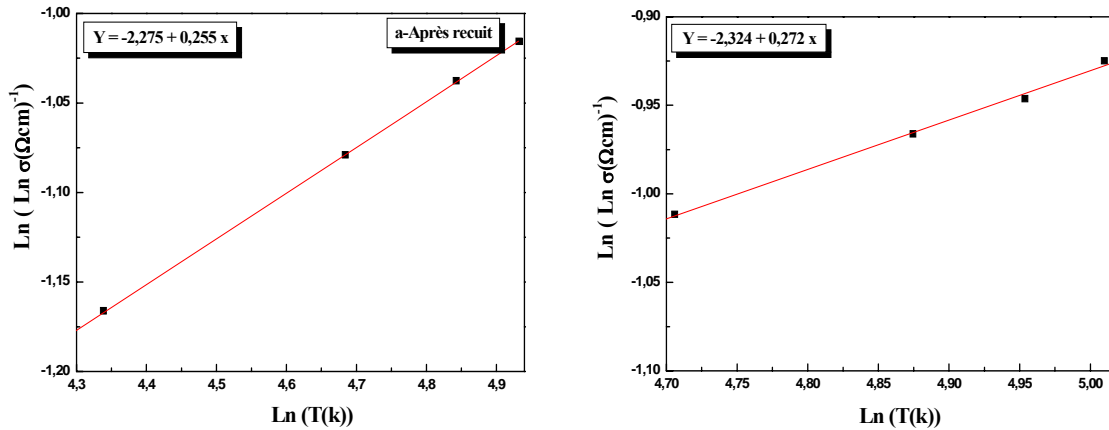


Figure III-10: Mise en évidence du mécanisme du saut à distance variable.

Pour estimer la valeur de P , on a tracé la courbe de $\text{Ln}(\text{Ln}\sigma)$ de la figure (III-10) en fonction de $\text{Ln}(T)$ qui doit être une droite de pente égale à la valeur de P .

$$\text{Ln}(\text{Ln}\sigma(T)) = \text{Ln}(\text{Ln}\sigma_0) - P(\text{Ln}T_0) + P(\text{Ln}T) \quad (\text{III.7})$$

Les valeurs de P obtenues sont de 0,255 et 0,272 très proches de 0,25; ce qui nous permet d'admettre que la conductivité est décrite par l'exposant $\frac{1}{4}$ associé à la loi de Mott.

Sur la figure (III-11) nous avons reporté la variation de $\text{Ln}(\sigma T^{\frac{1}{2}})$ en fonction de $T^{-\frac{1}{4}}$. Les courbes représentent une région linéaire de telle manière que cette variation de la conductivité vérifie le modèle de Mott [41, 42, 43].

Les valeurs des pentes expérimentales (A) permettent d'évaluer la température T_0 ($T_0 = A^4$) qui caractérise le niveau de désordre régnant dans la structure. Ce paramètre T_0 est également exprimé dans ce modèle par la relation (III.8) [44]:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{KN(E_F)} \quad (\text{III.8})$$

Où α , λ et $N(E_F)$ sont respectivement l'inverse de la longueur de la fonction d'onde localisée, une constante sans dimension de valeur égale à 16 pour les matériaux polycristallins [43, 45], et la densité d'état au niveau de Fermi.

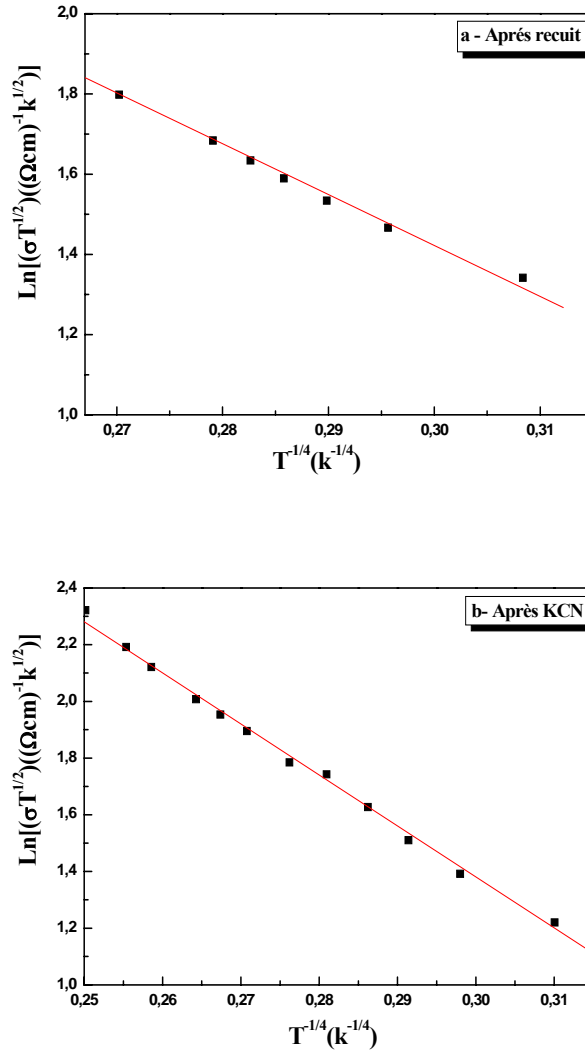


Figure III-11: Variation de $\sigma T^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $T^{-\frac{1}{4}}$

Différentes expressions ont été proposées pour le facteur préexponentiel σ_0 de l'équation comme indiqué par Allen et Adkins [46]. Les détails d'analyse ont conduit à l'expression suivante:

$$\sigma_0 = 3e^2 v_{ph} \left[\frac{N(E_F)}{8\pi\alpha K} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

v_{ph} est la fréquence de Debye: $3,3 \times 10^{12}$ [47].

La connaissance de T_0 et σ_0 permet de déterminer la densité d'état des défauts $[N(E_F)]$ au voisinage du niveau de Fermi. En remplaçant α par son expression extraite de l'équation (III.8), la densité $N(E_F)$ sera exprimée par la relation (III.10):

$$N(E_F) = \left[\frac{\sqrt{8\pi\sigma_0}}{3e^2 v_{ph}} \right]^3 \left[\frac{T_0 K^4}{\lambda} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

Il est important de mentionner que le comportement de $T^{-\frac{1}{4}}$ n'implique pas, sans ambiguïté, le saut à distance variable. Pour donner quelques preuves de l'assertion du *SDV*, il est nécessaire d'évaluer la distance et l'énergie principale du saut R et W . Les expressions correspondantes à ces paramètres sont les suivantes [48]:

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad \text{et} \quad W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{III.11})$$

Tous les résultats relatifs à notre échantillon sont consignés dans le tableau (III-2). Ces paramètres calculés doivent toujours satisfaire aux conditions de validité du modèle de conduction par saut où les valeurs du rapport $\frac{T_0}{T}$ et du produit $R\alpha$ doivent être supérieures à l'unité et que $W \gg KT$. Notre échantillon présente des valeurs comparables aux valeurs attendues pour que l'on soit dans le domaine de validité théorique: les valeurs de T_0 sont proches à celles obtenues pour les chalcopyrites [49] et les rapports sont largement supérieurs à 1, de même les valeurs de $R\alpha$ et W répondent aux conditions précédentes.

	$T_0.10^5$ (K)	$N.10^{17}$ ($eV^{-1}cm^{-3}$)	$\alpha.10^5$ (cm^{-1})	A $T = 100$ K			σ_0 (Ωcm) ⁻¹
				$R(10^{-5})$	$R\alpha$	W (meV)	
<i>Après recuit</i>	0,26	0,12	1,17	1,32	1,55	9,03	10,67
<i>Après KCN</i>	1,05	15,31	9,53	0,23	2,19	12,82	50,45
[50]	1,40	26,00	12,10	0,19	2,30	13,39	/
[51]	5,97	6,20	12,10	0,27	3,30	19,13	/

Tableau III-2: Paramètres de conduction par saut à distance pour une couche de $CuInSe_2$.

Le problème qui nous reste à clarifier concernant la conduction aux basses températures est de déterminer la nature des défauts créant les états d'énergie dans la bande interdite. Nous pouvons attribuer la formation de ces niveaux énergétiques aux défauts intrinsèques résultants d'un écart par rapport à la molécularité et à la stœchiométrie. Les énergies d'activation, trouvées dans chaque cas, ne sont pas reproductibles ce qui rend

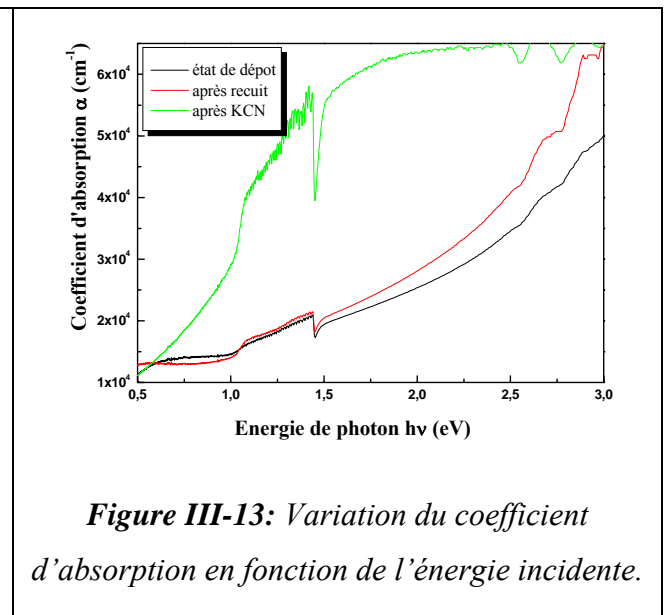
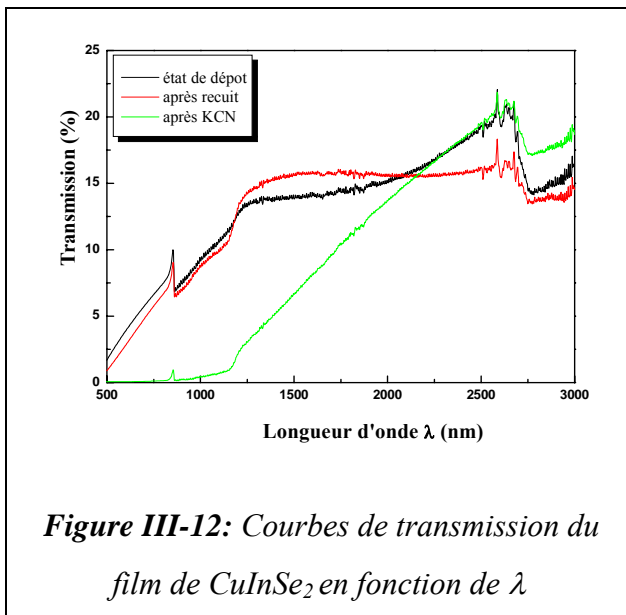
l'attribution de ces énergies à un tel ou tel défaut très difficile et donc l'identification nécessite d'autres techniques de caractérisation.

III-5. Mesures optiques sur l'échantillon de $CuInSe_2$

Les courbes de transmission associées à la couche mince de $CuInSe_2$ sont présentées sur la figure (III-12) en fonction du rapport dans le domaine des longueurs d'onde 500 - 2500 nm. Dans les trois spectres on observe une chute de la transmission au voisinage de 1200 nm, ce qui correspond en générale au seuil d'absorption de $CuInSe_2$. A l'état brut, la transmission est de l'ordre de 22 %. Une diminution de cette grandeur a été observée après recuit (15 %), elle est due à la présence de la phase binaire. Après traitement au KCN la transmission est de 22 %.

Les propriétés de la couche de $CuInSe_2$ seront étudiées suivant la composition de cette dernière après chaque traitement.

Les coefficients d'absorption calculés sont représentés par la figure (III-13) en fonction de l'énergie incidente $h\nu$. Pour notre échantillon avec ces trois compositions associées aux étapes de préparation, les courbes montrent qu'un enrichissement en Cu entraîne une absorption plus importante. Cette dépendance de α avec la composition peut être attribuée à la probabilité d'existence des défauts introduits dans la structure.



Le spectre relatif à la couche à l'état de dépôt ne montre aucun front d'absorption tandis qu'après recuit, un front apparaît pour des énergies proches de 1,05 eV qui correspond à l'énergie de la bande interdite du CuInSe_2 . L'absorption, pour des valeurs d'énergie supérieures à 2,5 eV, varie et reste du même ordre de grandeur (légère augmentation après recuit). Dans la région des fortes absorptions $E > 1\text{eV}$ les valeurs de $\alpha > 4.10^4 \text{ cm}^{-1}$ proches de celles rapportées dans la littérature [1].

Ces spectres montrent un aplatissement au voisinage du front d'absorption fondamental et du côté des basses énergies, ainsi après traitement au KCN, le front d'absorption est plus abrupt et proche de la valeur du gap théorique.

A partir des données précédentes, les courbes représentatives de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons sont illustrées dans la figure (III-14). Les courbes montrent une variation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ dans la zone (0,92 - 1,05 eV) correspondant au front d'absorption dans chaque cas.

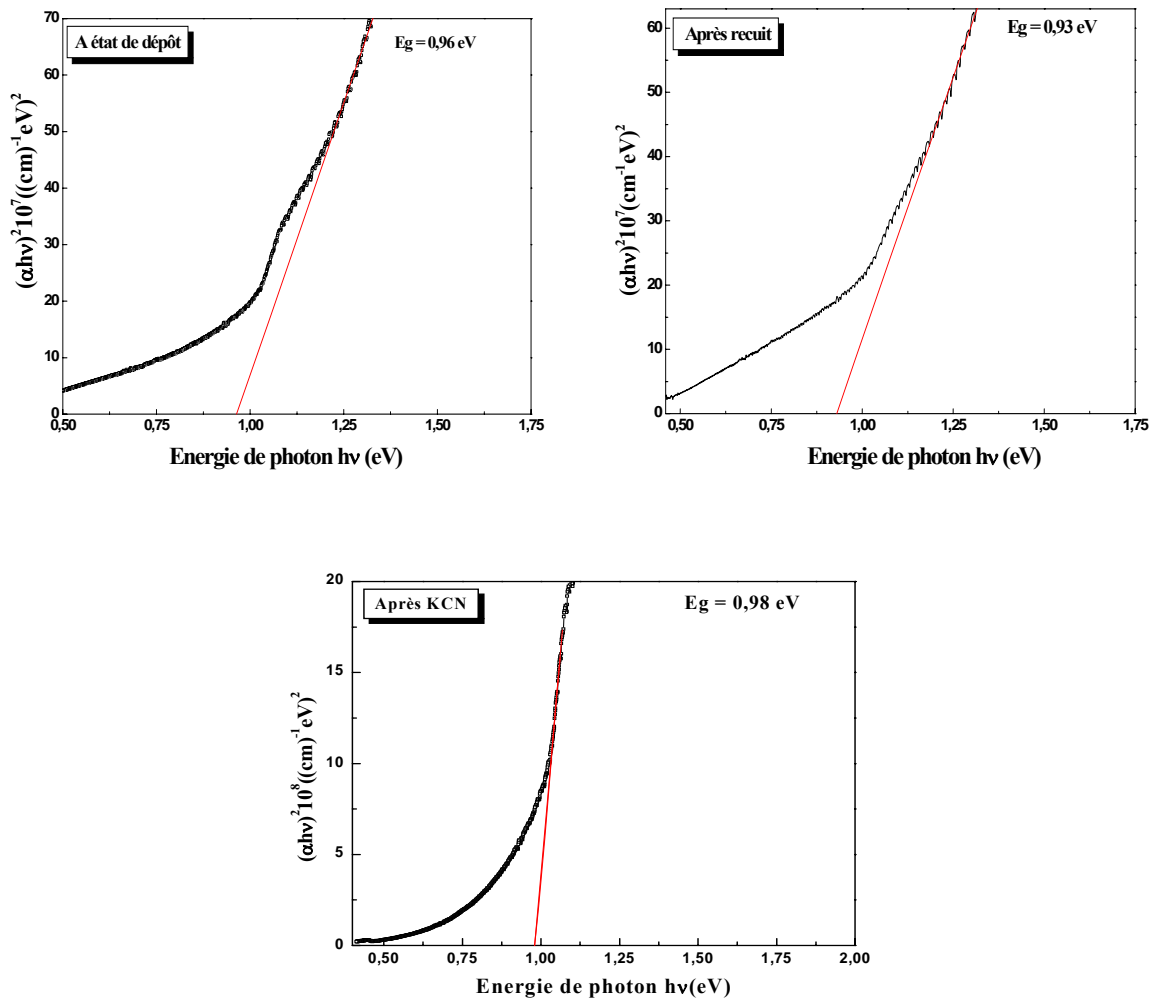


Figure III-14: Détermination de la largeur de la bande interdite du film de CuInSe_2 .

L'extrapolation de cette partie nous permet d'évaluer la largeur de la bande interdite. La couche présente un gap inférieur à celui associé à une composition idéale (1,04 eV) avec une valeur de 0,96 eV à l'état de dépôt. Une décroissance de la largeur du gap est observée après recuit avec une valeur de 0,93 eV à cause de l'excès du Cu. Après décapage au KCN ; la valeur du gap obtenue est de 0,98 eV très proche de la valeur optimale.

III-6. Conclusion

A partir d'un dépôt par évaporation thermique séquentielle des trois feuillets suivant la configuration $Cu/In/Se$, une couche de $CuInSe_2$ a été réalisée. L'épaisseur totale des couches obtenues est de 1 μm .

Les caractérisations structurales et morphologiques d'un échantillon de $CuInSe_2$ à l'état de dépôt présentent une structure quasi amorphe. Dans le but d'améliorer la cristallinité de la couche de $CuInSe_2$ un traitement thermique a été effectué à une température de 450°C sous atmosphère d'argon. Après recuit, le film de $CuInSe_2$ possède une structure chalcopyrite accompagnée d'une phase binaire cuivrée $Cu_{2-x}Se$.

Comme notre objectif principal est d'avoir un composé $CuInSe_2$ plus stœchiométrique en diminuant l'excès de Cu dans l'échantillon, nous avons effectué alors un traitement chimique au cyanure de potassium pour réduire les phases binaires ($Cu_{2-x}Se$).

La diffraction de RX dans ce cas, montre que la phase de $CuInSe_2$ n'est pas affectée par le traitement par KCN; la couche est donc bien orientée et cristallisée avec une taille moyenne des grains dans la gamme du micromètre. En observant les rapports (ΔM et ΔS) calculés par analyse EDS il est évident que le traitement a un impact sur la quantité de cuivre contenue dans l'échantillon qui devrait diminuer avec les éléments Cu et Se du composé $Cu_{2-x}Se$. Ces traitements thermiques et chimiques semblent influencer les propriétés optiques et électriques de l'échantillon. En effet, la valeur de l'énergie de la bande interdite E_g varie de 0,96 eV à 0,93 eV après recuit et à 0,98 eV après KCN. La diminution de E_g après recuit est due à la dégénérescence des porteurs de charge majoritaires qui est contrôlée par l'augmentation des défauts de structure lorsque le rapport $\frac{Cu}{In}$ augmente dans le film.

Dans les deux cas la couche présente toujours une conductivité de type p. L'étude de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température réciproque montre que

celle-ci est thermiquement activée. Nous avons constaté que la conduction est régie par deux mécanismes principaux: le mécanisme d'émission thermoïonique de Seto à hautes températures et celui de Mott à basses températures. Les paramètres électriques caractérisant le modèle de Mott sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans la littérature.

Ces résultats obtenus confirment bien qu'il a été nécessaire d'effectuer, sur notre échantillon, un traitement de recuit suivi d'un décapage au *KCN* ce qui lui confère des caractéristiques structurales, optiques et électriques comparables à celles des matériaux idéaux (stœchiométriques).

Références

- [1] N. M. Shah, J. R. Ray, K. J. Patel, V. A. Kheraj, M. S. Desai and C. J. Panchal Bharti, *Thin Solid Films*. 517, (2009), 3639.
- [2] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 59, (1999), 299.
- [3] A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, *Applied Surface Science*. 172, (2001), 61.
- [4] E. Tzvetkova, N. Stratieva, M. Ganchev, I. Tomov, K. Ivanova and K. Kochev, *Thin Solid Films*. 311, (1997), 101.
- [5] J. H. Schoen and E. Bucher, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 57, (1999), 229.
- [6] P. J. Fons, S. Niki, M. Uchino, A. Yamada and H. Oyanagi, *Jpn Journal of Applied Physics*. 39, 1, (2000), 189.
- [7] P. J. Fons, S. Niki, A. Yamada, M. Uchino and H. Oyanagi, *JCPDS, Advances in X-Ray analysis*. 43, (2000), 201.
- [8] J. Tuttle, D. Albin and J. Goral, *IEEE*, (1990), 748.
- [9] M. L. Fearheiley, K. J. Bachmann, Y. H. Shing, S. A. Vasquez and C. R. Herrington, *Journal of Electronic Materials*. 14, 6, (1985), 677.
- [10] H. Neumann and R. Tomlinson, *Solar Cells*. 28, (1990), 301.
- [11] M. S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas and A. I. Kopya, *Journal of materials Science*. 34, (1999), 4579.
- [12] A. A. L. AL-Bassam, *Phys (B)*. 266, (1999), 192.
- [13] R. Caballero and C. Guillén, *Thin Solid Films*. 403-404, (2002), 107.
- [14] R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock and D. Cahen, *Solid State phenomena*. 37-38, (1994), 509.
- [15] P. J. Fons, S. Niki, A. Yamada and D.J. Tweet, *Proc 14th EPSEC (Stephens and Assoc Bedford, UK)*, (1997), 1322.
- [16] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdalra, P. J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi and T. Wada, *Jpn Journal of Applied Physics*. 39, (2000), 149.
- [17] J. R. Tuttle, D. S. Albin and R. Noufi, *Solar Cells*. 30 (1991), 21.
- [18] N. M. Shah, C. J. Panchal, V. A. Kheraj, J. R. Ray and M. S. Desai, *Solar Energy*. 83, (2009), 753.
- [19] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja and V. Mikli, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 87, (2005), 2007.
- [20] C. P. Liu and B. H. Tseng, *Thin Solid Films*. 480-481, (2005), 50.

- [21] [http:// energie.cnrs.fr/rapp02/pri21](http://energie.cnrs.fr/rapp02/pri21).
- [22] J. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan and Kh. M. Mannan, *Optical Materials*.14, (2000), 329.
- [23] R.R. Philips, B. Pradeep, G. S. Okram, and V. Ganesan, *Semiconductor Science Tech*.19, (2004), 798.
- [24] C. Guillén, J. Herrero, 14th European photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 815.
- [25] Y. B. Kumar Reddy and V. Sundara Raja, *Materials Letters*. 58, (2004), 1839.
- [26] A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, *Applied Surface Science*. 172, (2001,) 61.
- [27] J. Y. W. Seto, *Journal of Applied Physics*. 46, (1975), 5247.
- [28] H. Sakata and N. Nakao, *Physic State Solids*. (a)161, (1997), 379.
- [29] R. T. Sanderson and E. M. Loebel (Ed), *Chemical Bonds and Band energy*. 21, Academic Press, New York, (1971).
- [30] G. Massé, K. Guenoun, K. Djessas and F. Guastavino, *Thin Solid Films*.293, (1997), 45.
- [31] C. Rincon, J. Gonzalez and G. P. Sanchez, *Journal of Applied Physics*.54, (1983), 6634.
- [32] F. Abou-Elfotouh, D. J. Dunlavy, D. Cahen, R. Noufi, L. L. Kazmersky and K. J. Bachmann, *Prog. Crystal Growth Characterisation*.10, (1984), 365.
- [33] I. Martil, *Journal of Applied Physics*. 68, (1990), 189.
- [34] I. Martil, J. Santamaria, E. Iborra, G. Gonzalez and F. S. Quisada. *Journal of Applied Physics* 62, (10), (1987).
- [35] N. F.Mott, *Phil.Mag*.34, (1976), 1101.
- [36] N. F.Mott, *Phil.Mag*.19, (1969), 835.
- [37] A. L. Efros and B. L. Shklovskii, *Journal de Physique*. C8, (1975), 249.
- [38] T. G. Castner, *Physics Review*. B 61, (2000), 16596
- [39] C. Quiroga, R. Oentrich, I. Bonalde, E. Medina, S.M. Wasim and G. Marin, *Physica E*. 18, (2003), 292.
- [40] A. L. Efros, N. Van Lien and B. L. Shklovskii, *Solid State Communucations*. 39, (1979), 851.
- [41] N. F. Mott, *Journal of Non-Crystalin Solids* 1, (1968), 1.
- [42] A. J. Lewis, *Physics Review*. B. 131, (976), 2565.
- [43] O. Ka, *Solid State phenomena*. 37-38, (1994), 201.
- [44] L. Essaleh, S. M. Wasim and J. Galibert, *Materials Letters*. 60, (2006), 1947.
- [45] S. A. Abd- ELHady and A. M. Salem, *Physica A*. 242, (1997,) 141.
- [46] F. R. Allen and C. J. Adkins, *Phil. Mag*. 26, (1972), 1027.
- [47] R. Caballero and C. Guillén, *Thin Solid Films*. 431-432, (2003), 200.

- [48] V. V. Lisnyak, N. V. Stus and R. T. Mariychuk, *Solar Energy Materials and Solar Cells*.76, (2003), 553.
- [49] S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, G. Mohan Rao and S. Velumani, *Vacuum*. 84, 10, (2010), 1220.
- [50] A. Amara, A. Ferdi, A. Drici, J. C. Bernède, M. Morsli and M. Guerioune, *Catalysis Today*. 113, (2006), 251.
- [51] V.K. Gandotra, K.V. Ferdinand, C. Jagadish, A. Kumar and P.C. Mathur, *Physic State Solids (a)* 98, (1986), 595.

Chapitre IV

Influence du taux de galium sur les propriétés des couches minces du système $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x= 0; 0,5; 1$)

L'étude des semi-conducteurs ternaires de structure chalcopyrite du type ABC_2 a concerné principalement les composés à base de soufre ou de sélénium et les tellurides ont par contre connu un moindre intérêt. Les résultats rapportés sur le CuInTe_2 et ses combinaisons avec du gallium $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Te}_2$ sont encore très peu nombreux.

Ce chapitre est consacré aux influences du taux x de gallium sur les propriétés structurales et optiques des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ qui se présentant sous forme de poudres et en couches minces.

IV-1. Introduction

Le tellure de cuivre et d'indium et ses combinaisons avec le gallium $Cu(In,Ga)Te_2$, sont des composés de la famille des chalcopyrites. Ils présentent des propriétés optiques importantes: Premièrement, des énergies de gap optimales avec des valeurs comprises entre (0,96-1,34 eV); ce qui permet d'exploiter une plus grande partie du spectre solaire. Deuxièmement, des coefficients d'absorption élevés $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans la région où ils peuvent absorber toutes les longueurs d'onde du domaine visible. Finalement la toxicité est moindre que d'autres matériaux contenant le sélénium.

Comparé aux matériaux $Cu(In,Ga)Se_2$, les tellures ont reçu moins d'intérêt. Quelques travaux ont été publiés sur ces composés mais restent toujours insuffisants.

IV-2. Propriétés structurales des composés $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ en poudre

L'analyse par diffraction de rayons X des poudres de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0; 0,5; 1$) est effectuée avec une résolution de 0.08° dans la gamme de 2θ allant de 10° à 100° utilisant la longueur d'onde $Cu_{ka} = 0,15418 \text{ nm}$; la figure (IV-1) illustre les spectres résultant de cette analyse.

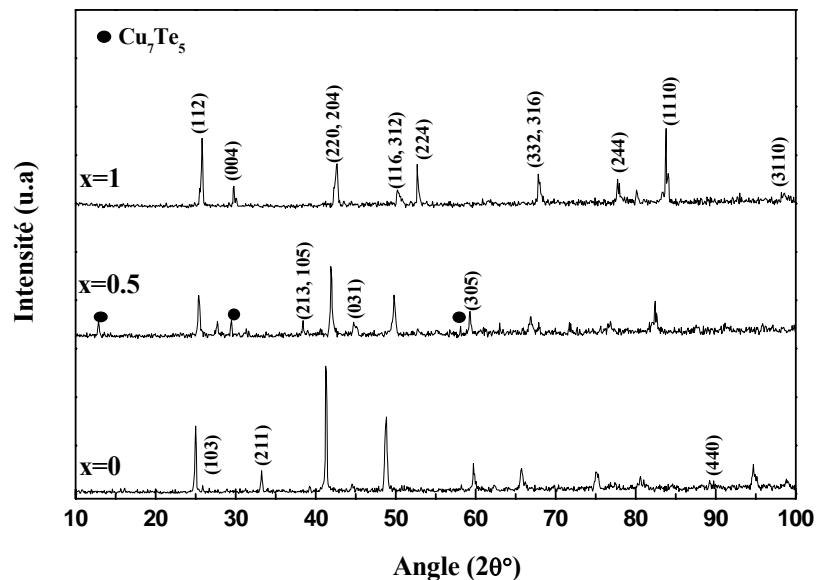


Figure IV-1: Diagrammes de diffraction de rayons X des poudres de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0; 0,5; 1$)

On peut relever de ces spectres que ces composés présentent une structure tétragonale caractérisée par les raies principales (112), (204)/(220) et (312)/(116) et les raies caractéristiques (101), (103), (211) de la phase chalcopyrite. Bien que cette phase soit certainement dominante dans tous les échantillons avec une orientation préférentielle suivant la direction <112> on peut également signaler la présence de la phase binaire Cu_7Te_5 dans le composé $CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Te_2$.

On constate que chaque diagramme subit un léger déplacement des pics, vers les angles les plus élevés, par rapport à son précédent. Ce déplacement provient de l'ajout de gallium et provoque des modifications des paramètres de réseau a et c . Les paramètres cristallins obtenus pour ces trois composés ont une dépendance avec la teneur x en gallium suivant les relations:

$$a = 0,6174 - 0,0157x \quad (IV.1)$$

$$c = 1,2435 - 0,0499x \quad (IV.2)$$

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (IV-1), elles sont proches de celles des fiches *JCPDS* (annexe B) pour des échantillons préparés par la technique Bridgman. Les facteurs de distorsion $\eta = \frac{c}{2a}$ estimés des valeurs de a et c sont: 1,007, 0,992 et 1,075 confirment bien la structure chalcopyrite de nos échantillons.

<i>Echantillon</i>	<i>a (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	<i>c/2a</i>
$CuInTe_2$	0,6174 ±0,002	1,2435 ±0,0035	1,007
$CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Te_2$	0,6013±0,002	1,2185 ±0,0035	0,999
$CuGaTe_2$	0,6095 ±0,002	1,1936 ±0,0035	1,075

Tableau IV-1: Paramètres de maille des composés du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x= 0, 0,5$ et 1)

D'après la figure (IV-2) le déplacement des paramètres cristallins présente une variation linéaire suivant la loi de Vegard proches de celle rapportée par Gaburici et al [1] et Grzeta-Plenkovic et al [2].

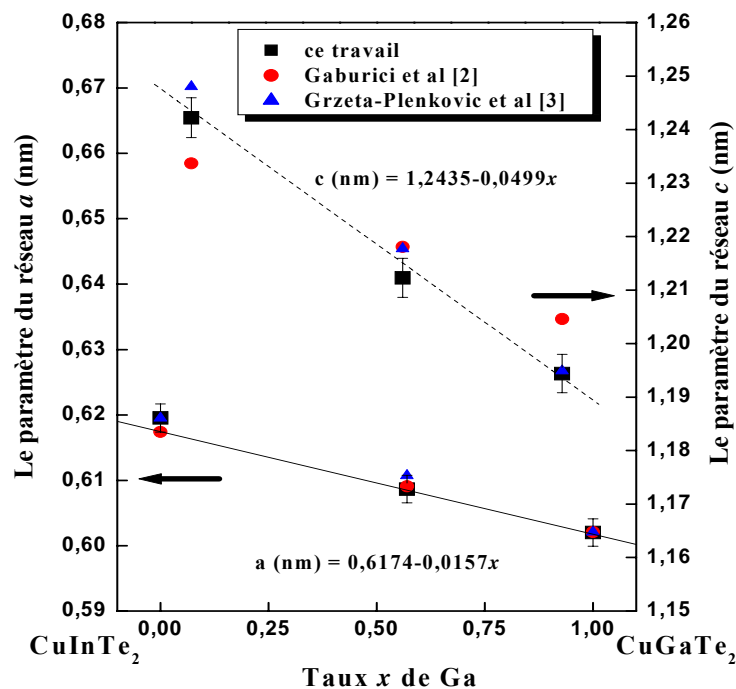


Figure IV-2: Variations des paramètres de maille des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ en fonction de la teneur x ($x= 0, 0,5$ et 1).

Les compositions chimiques des trois lingots déterminées par *EDS* montrent un excès en tellure accompagné par une légère déficience de *Cu* pour le CuInTe_2 et un excès de ce même élément pour les deux autres composés ($\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$ et CuGaTe_2). Cette déviation de la composition explique la différence des paramètres de maille de celles de la littérature [3, 4]. Le tableau (IV-2) illustre les pourcentages atomiques obtenus pour ces composés ainsi que les déviations par rapport à la molarité ΔM et la stoechiométrie ΔS (eq I.5).

Echantillon	Cu at%	In at%	Ga at%	Te at%	Cu/In+Ga	Te/M
CuInTe_2	23,31	25,54	-	51,16	0,91	1,05
$\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$	24,17	10,64	11,93	53,26	1,07	1,14
CuGaTe_2	24,68	-	21,89	53,43	1,13	1,15

Tableau IV-2: Compositions des lingots des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0,5$ et 1)

IV-3. *Caractérisation des couches minces des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$* IV-3-a. **Propriétés structurales des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$**

L'ensemble des spectres de diffraction des échantillons a été réalisé sur un diffractomètre *Philips PW* en montage de type $(\theta - 2\theta)$. Les radiations employées sont K_α de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0,15418$ nm.

La figure (IV-3) présente les diffractogrammes des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ avec ($x = 0, 0,5$ et 1) d'épaisseur $1\mu\text{m}$. De ces spectres on peut relever que les couches minces de ces composés identiquement aux poudres présentent une structure tétragonale caractérisée par les raies principales (112), (204)/(220) et (312)/(116). Notons en plus que tous les spectres présentent les raies caractéristiques (103) et (211) de la phase chalcopryrite. Le dédoublement de certaines raies nous permet de confirmer cette structure.

La mesure du degré d'orientation de ces composés révèle qu'ils ont une orientation préférentielle suivant la réflexion (112) qui apparaît avec une grande intensité dans les trois spectres.

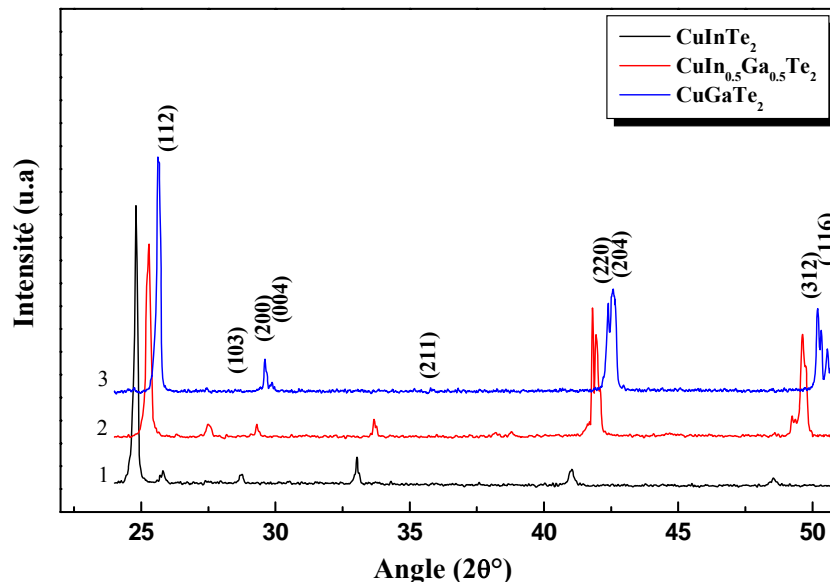


Figure IV-3: Spectres de diffraction de rayons X des couches minces du système $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1)

De ces spectres, on constate également que les positions des pics subissent un décalage de celles de *CIT* à celles de *CGT*. Sur la figure (IV-4) nous présentons le décalage de

la position du pic (112) en fonction du taux de Ga. En augmentant le taux de gallium de 0 à 1; la position du pic se déplace de $2\theta = 24,8^\circ$ à $25,68^\circ$ ce qui entraîne une modification des paramètres de maille a et c .

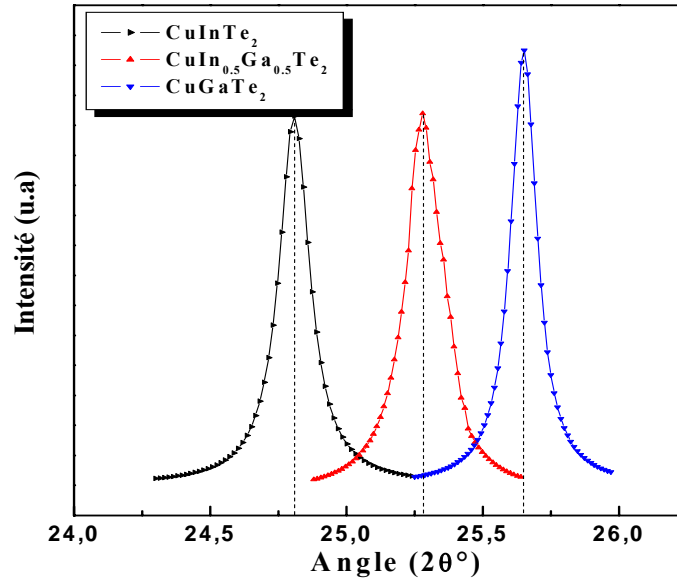


Figure IV-4: Déplacement du pic (112) avec le taux x de gallium ($x = 0, 0,5$ et 1)

Les valeurs estimées des paramètres cristallins sont proches des valeurs obtenues pour les échantillons massifs [5, 6]. Les rapports $\frac{c}{a} \approx 2$ confirment bien la structure chalcopyrite obtenue. La figure (IV-5) montre la dépendance des constantes de réseau avec le taux de gallium qui suit les relations suivantes:

$$a = 0,612 - 0,012x \quad (\text{IV.3})$$

$$c = 1,222 - 0,049x \quad (\text{IV.4})$$

Ces variations linéaires selon la loi de Vegard sont rencontrées dans d'autres travaux sur les composés chalcopyrites [7, 8].

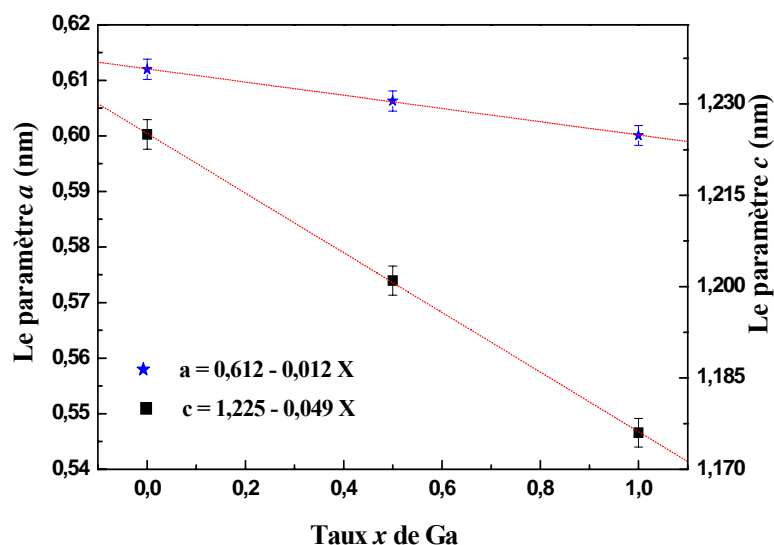


Figure IV-5: Variations des paramètres de maille en fonction de la composition x pour les couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).

La taille moyenne des grains des échantillons étudiés a été déterminée à partir de la formule de Scherrer. Les valeurs estimées des paramètres de maille ainsi que la taille des grains pour les valeurs de x de 0, 0,5 et 1 sont rassemblées dans le tableau (IV-3).

Le $FWHM$ de la réflexion (112) passe de $0,07^\circ$ à $0,38^\circ$ ce qui correspond à une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la teneur en gallium. En effet, l'introduction de Ga dans le CuInTe_2 a pour conséquence une décroissance des paramètres cristallins c'est-à-dire; une réduction de volume par rapport à la maille de départ; car les atome de gallium sont plus petits que ceux de l'indium.

Echantillon	Position(2θ) du pic (112)	a (nm)	c (nm)	Taille des grains (nm)
CuInTe_2	24,80	$0,612 \pm 0,003$	$1,225 \pm 0,002$	115,8
$\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$	25,27	$0,606 \pm 0,003$	$1,200 \pm 0,002$	92,0
CuGaTe_2	25,68	$0,600 \pm 0,003$	$1,176 \pm 0,002$	21,4

Tableau IV-3: Paramètres cristallins et tailles des grains des films minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1)

IV-3-b. Morphologie et composition des couches minces de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$

Les morphologies de surface des échantillons de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ont été étudiées par microscopie électronique à balayage pour deux grossissements (10000 et 30000). Les images *MEB* présentées sur la figure (IV-6) montrent que ces couches sont polycristallines formées de grains denses répartis uniformément dont la taille a tendance à diminuer avec le taux de gallium. Il est à signaler que les grains des films ont des formes différentes. Les couches de $CuInTe_2$ (*CIT*) constitue un fond plat, des agrégats en surface comportent des cristallites sous forme de barreau avec une largeur de 0,16-0,26 μm et une longueur comprise entre 0,3 et 1,3 μm . L'analyse ponctuelle de ces agrégats révèle qu'ils sont plus riches en In que le fond. Pour le $CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Te_2$, le fond est constitué des cristallites plus homogènes que celui de *CIT* avec une forme quasi circulaire de diamètre compris entre 0,15 -0,3 μm . La surface des couches de *CGT* semble très homogène, des cristallites arrondis de taille comprise entre 0,1 et 0,28 μm constituent la plus grande partie de l'échantillon. Dans certaines zones de la couche apparaissent des amas de diamètre 1,5 μm ; l'analyse locale de ces zones donne une composition avec une différence remarquable par rapport au fond plat. Notons enfin que ces images de *MEB* obtenues ne présentent aucun trou ou d'autres phases isolantes ce qui implique la qualité importante des couches.

Les spectes *EDS* de la figure (IV-7) montrent que nos couches comportent quelques atomes de calcium (*Ca*), silicium (*Si*) en très faibles pourcentages provenant de la composition du substrat parce que les couches sont fines et lors de l'analyse le faisceau d'électron peut pénétrer plus profondément et atteindre les surfaces des substrats et interagir avec ces composants. Pour les trois spectres, on remarque que l'intensité (coups/s) du pic de tellure est très forte, pour le cuivre elle est moyenne alors que pour l'indium et le gallium elle est faible. Les pics des composants contenus dans chaque composé sont apparus selon son pourcentage de présence dans la couche mince suivant les valeurs regroupées dans le tableau (IV-4).

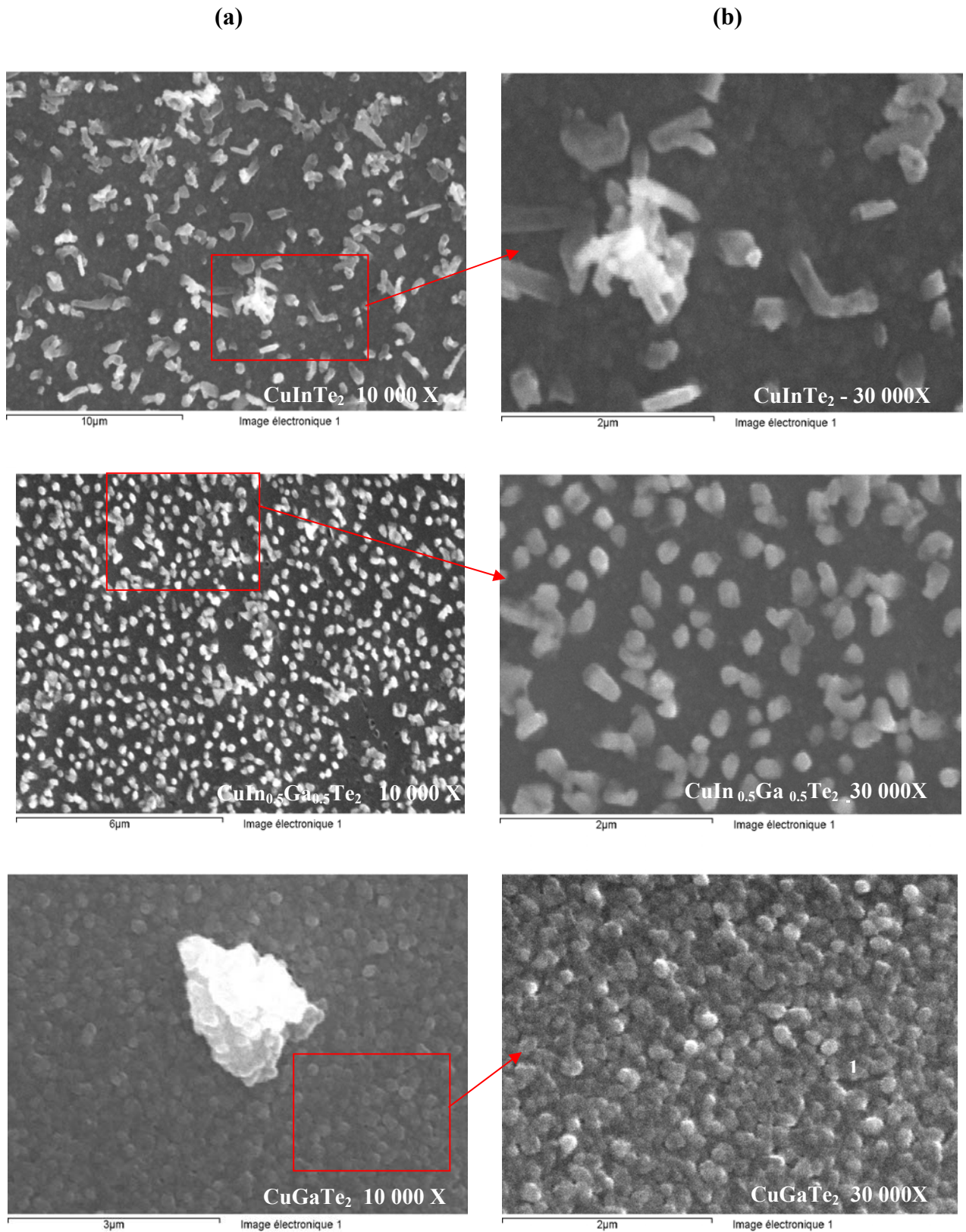


Figure IV-6: Visualisation en Images MEB des surface des films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5, 1$)
a) à un grossissement 10 000, **b)** (encadrée de la fig a) à un grossissement 30 000.

	Cu at%	In at%	Ga at%	Te at%
CuInTe_2	23,37	27,08	/	49,55
$\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Te}_2$	24,39	13,89	15,42	46,3
CuGaTe_2	24,98	/	30,29	44,73

Tableau IV-4: Compositions des films du système $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0; 0,5; 1$).

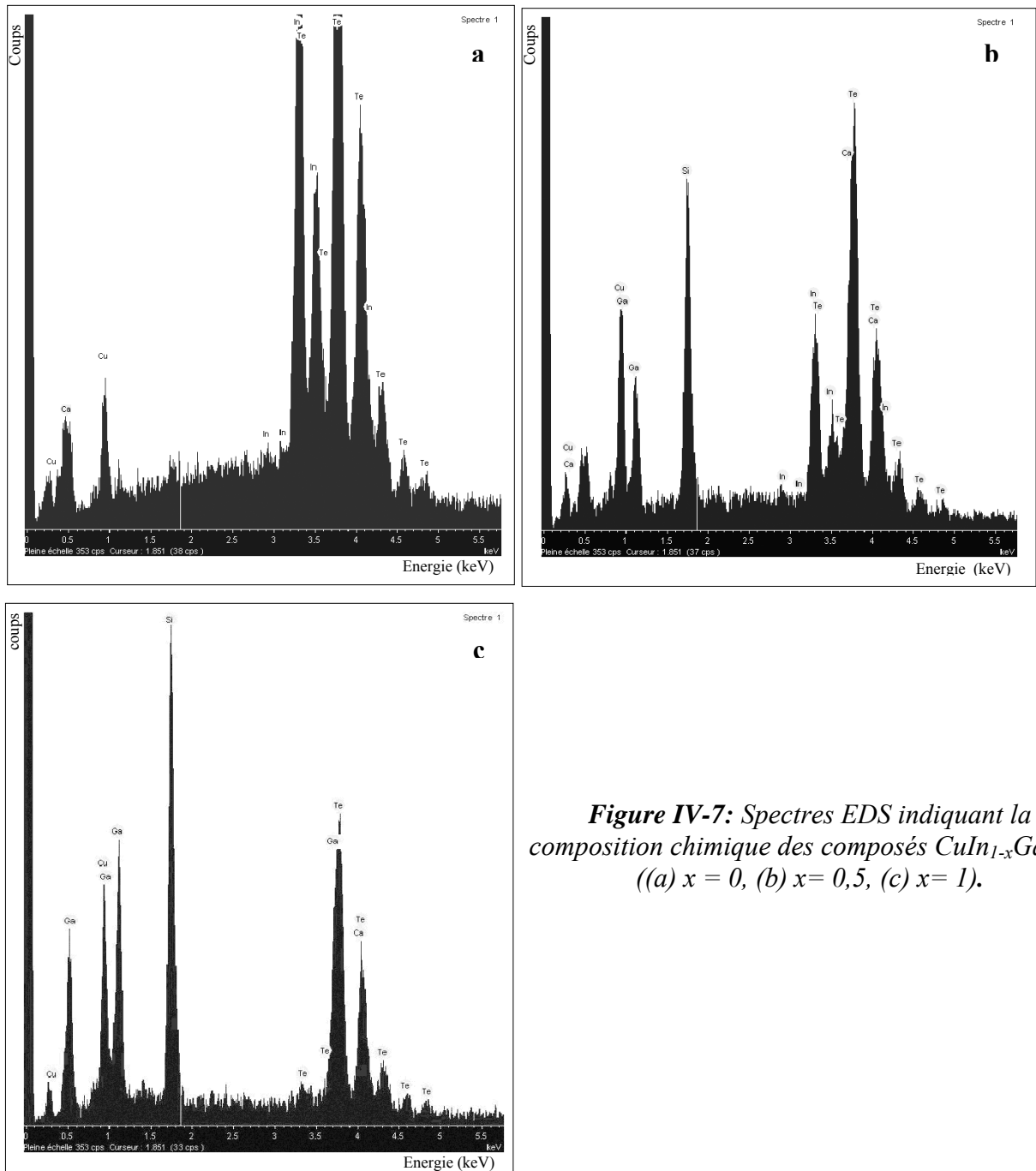


Figure IV-7: Spectres EDS indiquant la composition chimique des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ((a) $x = 0$, (b) $x = 0,5$, (c) $x = 1$).

IV-3-c. Mesures optiques sur les films du système $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$

Des mesures de transmission optique ont été effectuées à l'ambiante, en fonction de la longueur d'onde, sur les couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin Elmer Lambda 9 (UV/ VIS/ NIR)* décrit dans le chapitre II. Les mesures ont été réalisées dans la gamme 500- 2500 nm avec une vitesse de défilement de 240 nm par minute. A partir de ces mesures nous avons procédé à la détermination des grandeurs optiques caractérisant ces films.

La figure (IV-8) représente les spectres typiques de transmission relatifs à des couches minces des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x= 0, 0.5$ et 1). Ces spectres montrent une région avec des franges d'interférences où les extrêmes présentent des valeurs très proches indiquant l'homogénéité des couches, et une région présentant un amortissement progressif des franges avec une forte décroissance de transmission.

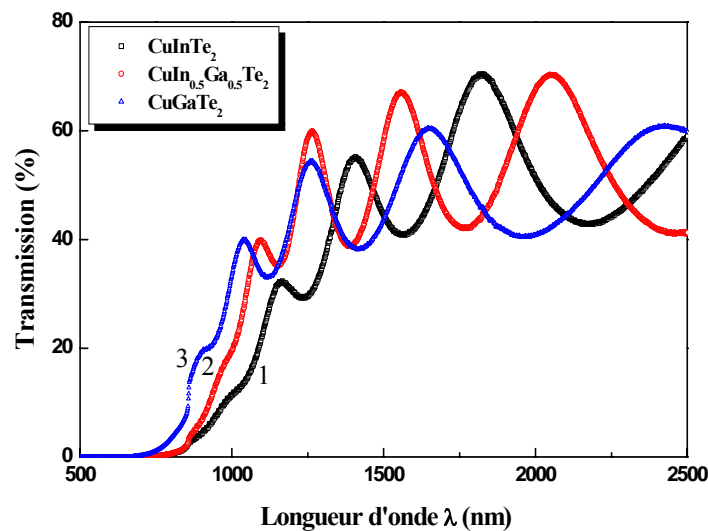


Figure IV-8: Spectres de transmission optique des couches de $\text{Cu In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).

Ces courbes sont comparables pour les courtes longueurs d'onde alors que de grandes différences sont notées pour les longueurs d'onde supérieures à 750 nm (région correspondante aux valeurs des énergies de gap). Un décalage du front d'absorption de 845 nm à 890 nm est à noter avec l'augmentation de la teneur en *Ga*, ce qui correspond à des énergies comprises entre 1,05 eV et 1,40 eV. Les transmissions sont alors plus élevées lorsque le taux de *Ga* augmente.

Le calcul du coefficient d'absorption se fait à l'aide de l'expression exprimant la relation entre α et la transmission optique (eq II.5). L'évolution des coefficients d'absorption des échantillons du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ en fonction de l'énergie incidente $\alpha = f(h\nu)$ est représentée sur la figure (IV-9). Les valeurs de α dans la région de forte absorption dépassent les 4.10^4 cm^{-1} , valeur couramment rencontrée dans la littérature [9]. Un décalage du front d'absorption vers les hautes énergies avec l'augmentation de la teneur en gallium a été également observé.

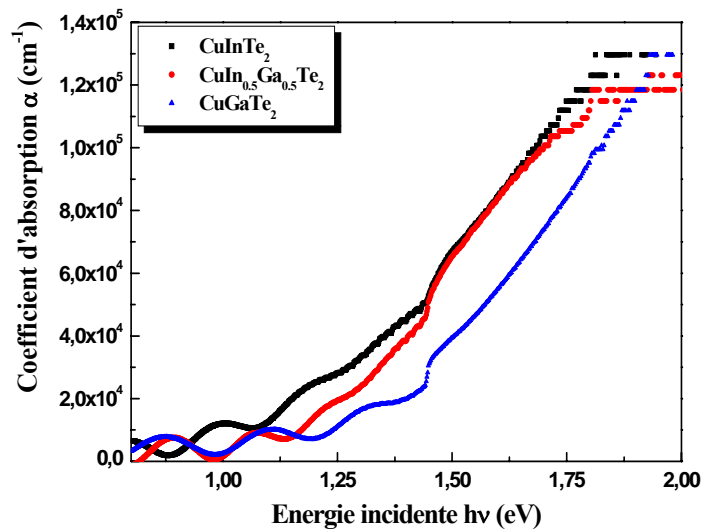


Figure IV-9: Variation du coefficient d'absorption des couches minces de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).

La figure (IV-10) illustre les courbes d'évolution de $Ln(\alpha)$ des films minces de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0; 0,5; 1$) en fonction de l'énergie incidente $h\nu$. Elles présentent trois régions distinctes entre 1,05 eV et 1,80 eV indiquant l'existence de différentes transitions dans ces composés qu'on peut attribuer aux transitions interbandes de valence et de conduction.

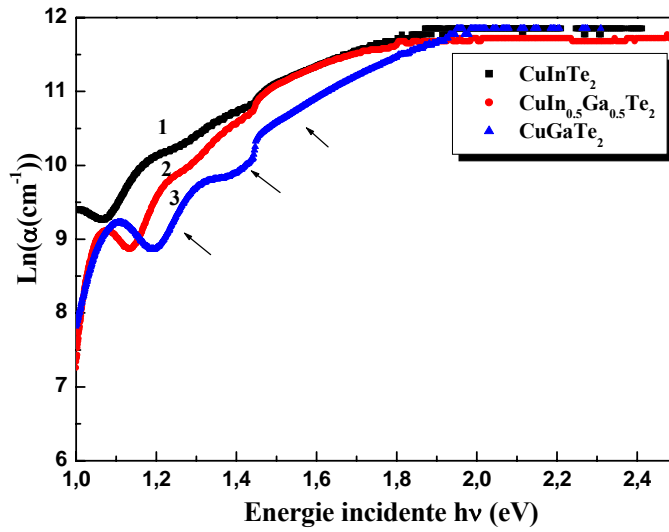


Figure IV-10: Evolution de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie incidente pour les couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).

IV-3-c-1. Détermination de la largeur de la bande interdite

Pour calculer les valeurs de gap E_g il faut d'abord déterminer si le mécanisme de transition des électrons dans ces composés est direct ou indirect. Pour ce faire il faut évaluer l'exposant m en se basant sur la relation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ donnée par l'équation (II.8) et on peut écrire:

$$\text{Ln}(\alpha h\nu) = \text{Ln}(A) + m \text{Ln}(h\nu - E_g) \quad \text{et} \quad \frac{d(\text{Ln}(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g} \quad (\text{IV.5})$$

L'équation suggère que la variation de $\frac{d(\text{Ln}(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}$ en fonction de l'énergie incidente ($h\nu$) doit présenter une divergence pour $h\nu = E_g$ à partir de laquelle la valeur de E_g peut être estimée. Les figures insérées dans la figure (IV-11) représentent cette variation.

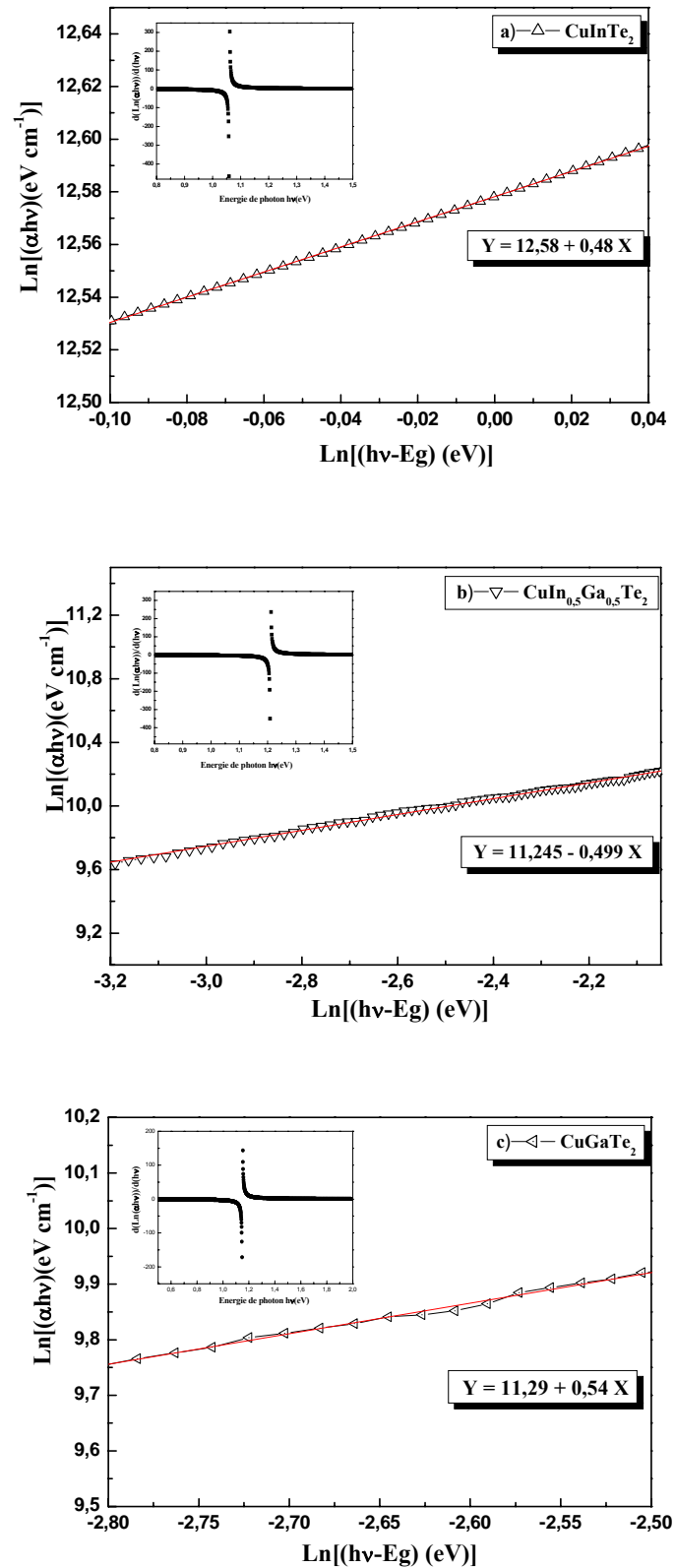


Figure IV-11: La régression linéaire de la courbe de $\text{Ln}(\alpha h\nu)$ en fonction de $\text{Ln}(h\nu - E_g)$.

L'échantillon de $CuInTe_2$ montre une divergence à une valeur de $h\nu$ proche de 1,05 eV. La valeur de m correspondant à cette transition sera déterminée en traçant la courbe de $Ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $Ln(h\nu - E_g)$ en prenant la valeur 1,05 eV comme valeur approchée de E_g . De même pour les deux échantillons de $CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Te_2$ et de $CuGaTe_2$, des valeurs approchées de E_g de 1,15 eV et 1,23 eV nous permettent de tracer les courbes de la figure (IV-11). Ces courbes présentent des régressions linéaires de pentes égales à 0,48; 0,54 et 0,5 pour $x = 0$; 0,5 et 1 respectivement. Ces dernières représentent les valeurs de m qui sont presque égales à 0,5 indiquant la nature directe permise de la transition, dans ces échantillons, donné par l'équation (IV.6) .

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.6)$$

IV-3-c-2. Influence de la teneur en Ga sur la largeur de la bande interdite

La figure (IV-12) représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ pour les composés $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$. Ces courbes présentent des variations linéaires qui peuvent être discernées dans la zone correspondant aux fronts d'absorption.

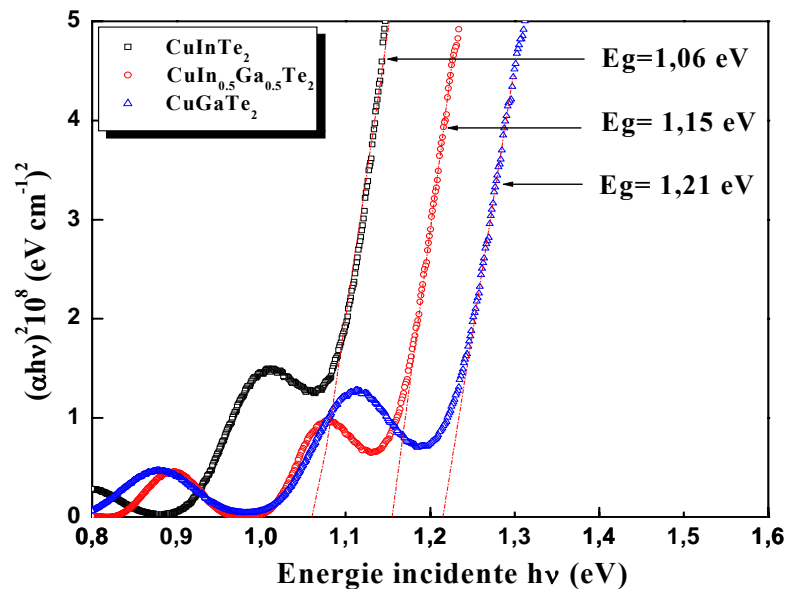


Figure IV-12: Détermination de la largeur de la bande interdite dans les films de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1).

Les énergies de gap sont déterminées par l'extrapolation des régions linéaires par l'axe des abscisses (droites en pointillé sur le graphique de la figure (IV-12)). Les valeurs obtenues sont de 1,06; 1,15 et 1,21 eV pour les valeurs 0, 0,5 et 1 de x . Elles sont en bon accord avec les valeurs communément rapportées pour le système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ préparé par des méthodes différentes [7, 10]. On constate qu'il y a un accroissement de la largeur de la bande interdite en fonction de la teneur x en gallium.

La variation de l'énergie de gap des couches étudiées en fonction du taux x de Ga est alors illustrée par la figure (IV-13). Ce type de variation présente généralement pour les chalcopyrites, soit une variation linéaire soit un comportement parabolique. Il est clair que dans notre système cette variation n'est pas linéaire, de ce fait on admet que l'augmentation des valeurs du gap présente un comportement parabolique qui a été rencontré dans d'autres travaux concernant les couches minces quaternaires [11, 12]. Cette variation peut être décrite par l'expression suivante [13, 14]:

$$E_g = E_g(0) + bx(x-1) + (E_g(1) - E_g(0))x \quad (IV.7)$$

Avec: $E_g(0)$ et $E_g(1)$ sont les énergies de gap du $CuInTe_2$ ($x = 0$) et $CuGaTe_2$ ($x = 1$).

b :est un paramètre de courbure dite facteur de Bowing.

Le fit de la courbe $E_g = f(x)$ relative à nos échantillons nous donne:

$$E_g(x) = 1,060 + 0,237x - 0,082x^2 \quad (IV.8)$$

Le paramètre de courbure obtenu $b = -0,082$ apparaît avec une légère différence par rapport à celui obtenu par B. A. Mansour et al [15,16] pour des couches minces de $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ déposées par évaporation thermique.

D'autres auteurs ont montré des valeurs de b largement supérieures à notre valeur [12,17] ce qui est probablement dû à la différence des méthodes de dépôt et aux conditions de préparation et par conséquent à la qualité des films résultants.

Shaukat et al [18] pensent que ce paramètre « bowing » dans les composés chalcopyrites est dû à une différence d'électronégativité des cations ou des anions constituants le système pseudo binaire ce qui explique la différence des valeurs obtenues .

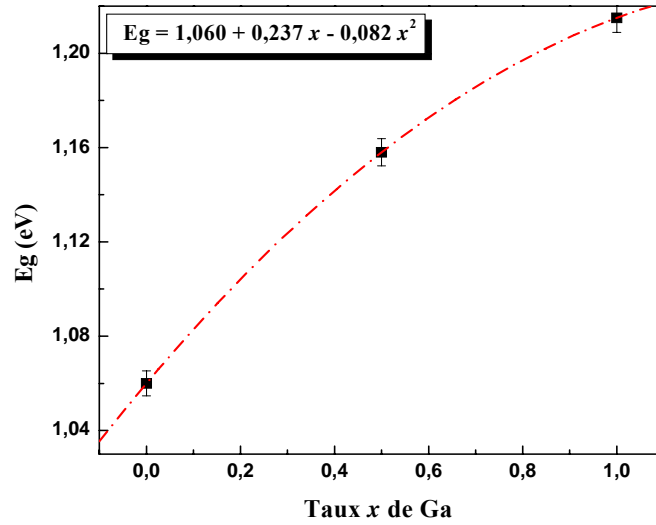


Figure IV-13: Variation de l'énergie de gap en fonction de la teneur en Ga.

IV-3-c-3. Détermination des paramètres de la seconde et la troisième transition

La représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ présente une partie linéaire pour des énergies proches du front d'absorption ce qui implique que la transition est directe permise. Cette partie linéaire permet d'accéder aux valeurs de l'énergie de la bande interdite E_g (par extrapolation de la partie linéaire à la valeur zéro d'absorption) et la constante A ($A^2 =$ pente). A partir des valeurs expérimentales obtenues on détermine un coefficient d'absorption α_1 vérifiant la relation (IV.9):

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{h\nu} (h\nu - E_{g \text{ exp}})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

Cette grandeur α_1 est caractéristique d'une absorption due uniquement à la première transition directe permise. En comparant cette grandeur avec la valeur expérimentale du coefficient d'absorption on trouve un écart croissant pour des énergies supérieures à 1,1 eV et 1,25 eV pour le CuInTe_2 et le CuGaTe_2 respectivement. Ces différences sont expliquées par l'existence d'un mécanisme supplémentaire d'absorption correspondant à une seconde transition exprimée par un coefficient d'absorption α_{call} qui est la différence entre le coefficient d'absorption mesuré et celui obtenu par extrapolation.

$$\alpha_{\text{call}} = \alpha_{\text{exp}} - \alpha_1 \quad (\text{IV.10})$$

$$\alpha_{cal1} = \alpha_{exp} - \frac{A_1}{h\nu} (h\nu - E_{g1})^{\frac{1}{2}} \quad (IV.11)$$

La seconde transition est due à une levée de dégénérescence résultant d'une transition entre le minimum de la bande de conduction et les niveaux énergétiques de la bande de valence sous l'influence du champ cristallin et l'interaction spin-orbite comme il est prévu pour la structure des bandes de la chalcopyrite [19]. La figure (IV-14) présente les variations de $(\alpha_{cal1}h\nu)^2 = f(h\nu)$ qui nous permet d'évaluer les énergies E_{g2} et les constantes A_2 des deux matériaux. Les coefficients d'absorption α_2 liés uniquement à cette deuxième transition sont calculés en utilisant les droites extrapolées. La comparaison des représentations de α_{cal1} et α_2 met en évidence un domaine d'énergie pour lequel ces deux grandeurs ne se superposent pas. L'écart observé confirme l'existence d'un autre type d'absorption.

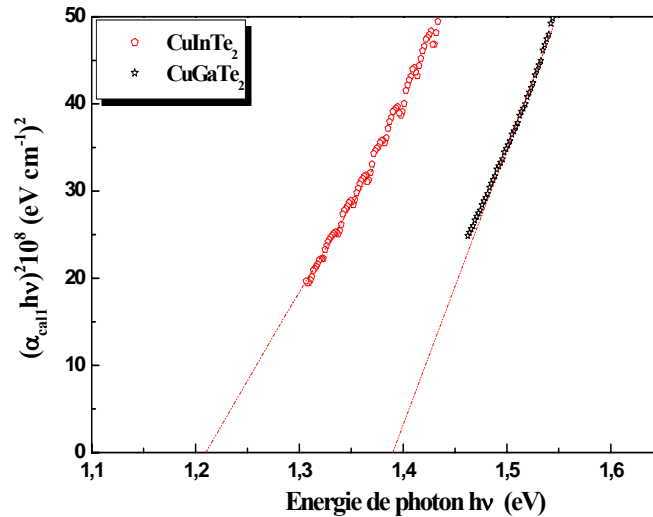


Figure IV-14: Tracé de $(\alpha_{cal1}h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g2}

Dans le domaine (1,4 - 1,7 eV) les valeurs du coefficient d'absorption correspondant à une troisième transition sont calculées à partir de la relation (IV.12):

$$\alpha_{cal2} = \alpha_{cal1} - \alpha_2 \quad (IV.12)$$

$$\alpha_{cal2} = \alpha_{cal1} - \frac{A_2}{h\nu} (h\nu - E_{g2})^{\frac{1}{2}} \quad (IV.13)$$

La figure (IV-15) illustre les variations de $(\alpha_{cal2}h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ qui présentent des lignes droites permettant d'extraire les valeurs de E_{g3} pour les deux composés.

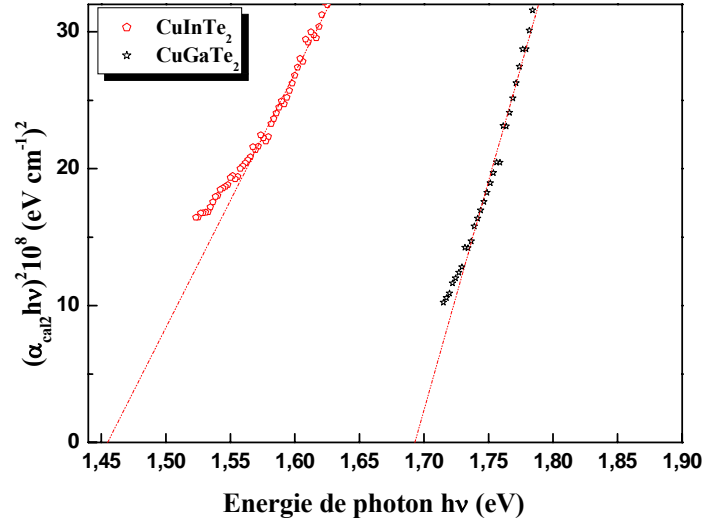


Figure IV-15: Tracé de $(\alpha_{cal2}hv)^2$ en fonction de hv pour la détermination de E_{g3}

Les transitions optiques avec les plus basses énergies doivent évidemment être identifiées avec l'absorption fondamentale du CuInTe_2 et CuGaTe_2 . La structure de l'absorption fondamentale des composés chalcopyrites est caractérisée par la présence des trois transitions interbandes. Celles-ci sont usuellement assignées comme A, B et C en termes d'énergies croissantes à partir de la triple dégénérescence de p au point Γ de la zone de Brillouin de la bande de valence et qui est complètement levée du fait des perturbations simultanées de la configuration tétragonale du champ cristallin uniaxial dans les cristaux wurtzite Δ_{cf} et de l'interaction spin-orbite Δ_{so} [19].

Le tableau (IV-5) regroupe les valeurs des paramètres A et E_g des transitions énergétiques pour les deux composés CuInTe_2 et CuGaTe_2 . Les valeurs des énergies de transition estimées dans la présente étude sont en bon accord avec les valeurs références 0,96 et 1,31 eV obtenues à une température ambiante [20]. Elles sont également très proches de celles mesurées pour les transitions A, B et C par d'autres techniques [21, 22, 23].

Shay et al [24] ont montré que le modèle quasi cubique qui décrit la décomposition de la dégénérescence triple $p-\Gamma_{15}$ de la bande de valence de la structure zinc-blende, pouvait être appliqué aux cristaux chalcopyrites.

	Première transition		Deuxième transition		Troisième transition	
	$E_{g1}(eV)$	$A_1 10^4 (cm^{-1} eV^{1/2})$	$E_{g2}(eV)$	$A_2 10^4 (cm^{-1} eV^{1/2})$	$E_{g3}(eV)$	$A_3 10^4 (cm^{-1} eV^{1/2})$
$CuInTe_2$	1,06	7,50	1,21	14,18	1,45	13,66
$CuGaTe_2$	1,21	7,28	1,38	17,77	1,69	18,27

Tableau IV-5: Paramètres caractéristiques des transitions de bande dans les composés $CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$

Les valeurs des énergies des transitions trouvées sont utilisées pour évaluer les paramètres du champ cristallin Δ_{cf} et l'interaction spin-orbite Δ_{so} en utilisant le modèle quasi-cubique proposé par J.E. Rowe [25]. Ce modèle donne la différence entre les énergies de transition [19,26]

$$E_1 = E_{g2} - E_{g1} \quad \text{et} \quad E_2 = E_{g2} - E_{g3} \quad (IV.14)$$

grâce à l'expression [12, 15, 19, 26]:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{so} \Delta_{cf} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.15)$$

Echantillon	$E_{g2} - E_{g1} (eV)$	$E_{g2} - E_{g3} (eV)$	$\Delta_{so} (eV)$	$\Delta_{cf} (eV)$
$CuInTe_2$	0,15	-0,24	0,28	-0,19
$CuGaTe_2$	0,17	-0,31	0,36	-0,22

Tableau IV-6: Valeurs des paramètres du champ cristallin et spin-orbite des composés $CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$

Les valeurs des paramètres Δ_{so} et Δ_{cf} calculées en considérant les transitions directes permises sont en bon accord avec les valeurs obtenues par [27]. Par contre les valeurs obtenues par Horig et Neumann [28], qui ont considéré que les transitions sont interdites, sont complètement différentes.

IV-4. Détermination des constantes optiques des ternaires CIT et CGT

Le comportement oscillatoire des spectres de transmission obtenus est due aux franges d'interférence produit par l'onde réfléchiée à partir des surfaces des couches minces ce qui implique l'homogénéité et l'uniformité de l'épaisseur. La faible oscillation vue pour la courbe est expliquée par la modification de la structure et la dynamique de surface qui est due à la ségrégation de Te .

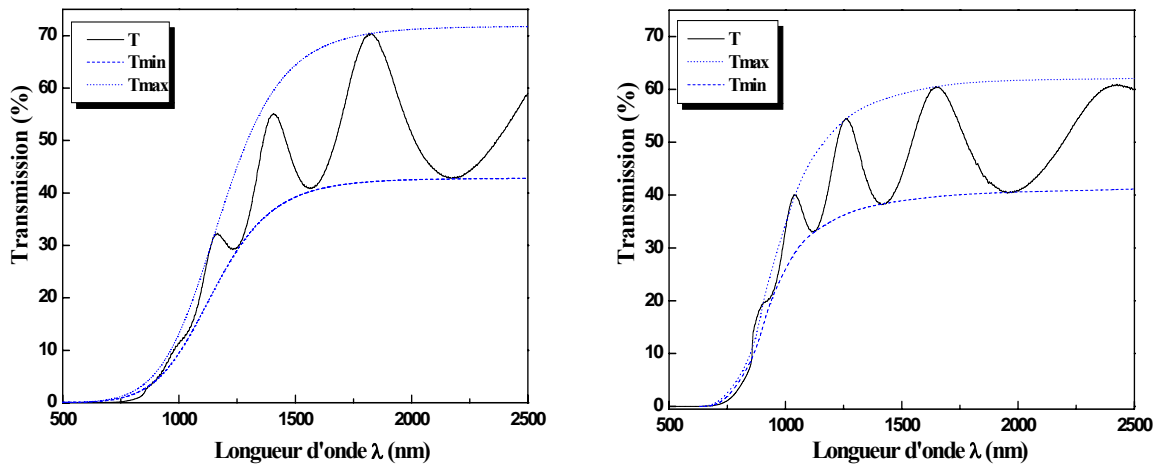


Figure IV-16: Courbes de transmission de CIT et CGT avec leurs courbes enveloppes T_M et T_m

Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe \tilde{N} défini par: $\tilde{N} = n + ik$

Où : n est l'indice de réfraction, k est le coefficient d'extinction.

Le coefficient d'extinction est la mesure de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et l'absorption par unité de distance du milieu participant. Il est relié au coefficient d'absorption

optique par la relation: $K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$.

La figure (IV-17) représente la distribution spectrale de k en fonction de la longueur d'onde. L'indice k décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde: au bord du front d'absorption, il y a une augmentation de la valeur de k due à l'augmentation de l'absorption dans cette zone, une faible valeur est signalée à des longueurs d'ondes élevées indiquant la haute transparence de la couche dans la zone d'interférence.

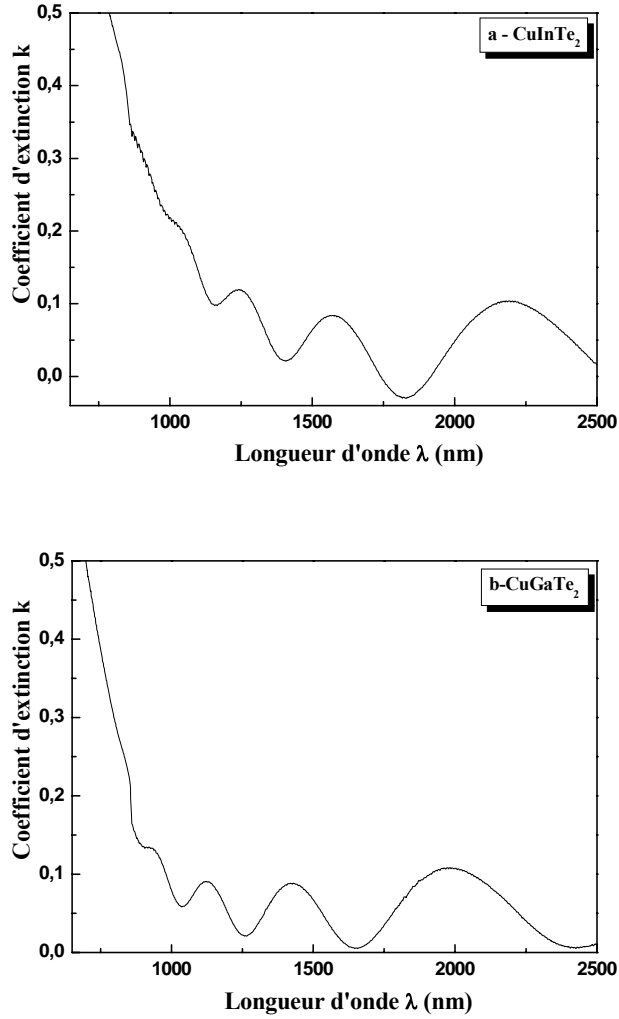


Figure IV-17: Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde.

L'indice de réfraction des couches minces est déterminé par la méthode d'enveloppe (*EM*) développée par Swanepoel [29]. Cette méthode a permis de calculer l'indice de réfraction des couches minces qui montrent au moins deux franges d'interférence dans les régions de transparence et faibles absorptions par la construction des courbes enveloppes dans le spectre de transmission. Les enveloppes sont représentées par les deux courbes désignées par T_M et T_m .

A partir de *EM*, l'indice de réfraction n est donné par l'équation suivante :

$$n = \left(N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_s^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{Avec} \quad N = \frac{n_0^2 + n_s^2}{2} + 2n_0 n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad (\text{IV.17})$$

Où, n_0 l'indice de réfraction du milieu (air) : $n_0 = 1$ et n_s l'indice de refraction du verre des substrats donné par la valeur $n_s = 1.51$, déterminé à partir de son spectre de transmission en utilisant la relation:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.18)$$

Les évolutions de l'indice de réfraction des couches sont représentés sur la figure (IV-18), en fonction de la longueur d'onde dans le domaine 750 nm- 2600 nm.

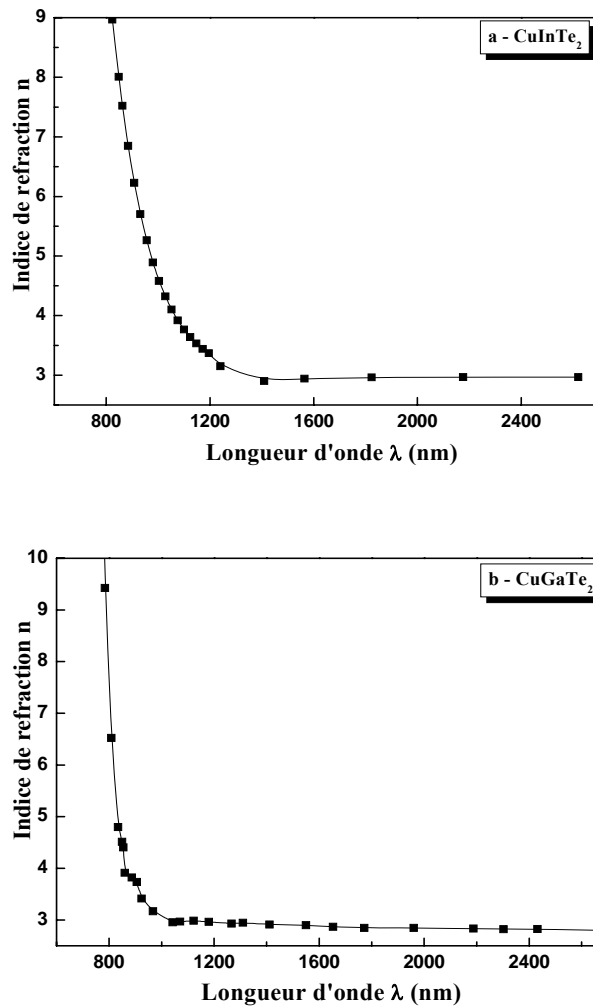


Figure IV-18: Evolution de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde pour les ternaires CIT (a) et CGT (b).

Les variations de n montrent sa diminution avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la région 800 - 1400 nm. A des grandes valeurs de λ , l'indice n a des valeurs de 2,96 et 2,82 pour le $CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$ respectivement.

Ces valeurs de n deviennent, pour une longueur $\lambda = 1200$ nm, égales à 3,37 et 2,94 qui s'accordent bien avec les valeurs obtenues par M. E. Lines et al [30]. D'autres travaux rapportés par W. Horig et al [31], R. Reddy et al [32] présentent des valeurs légèrement différentes de nos valeurs.

Cette méthode de *Swanepoel* nous a permis également de calculer les valeurs de l'épaisseur de la couche mince. Son évaluation à partir des courbes de transmission nécessite l'existence et la reconnaissance des franges d'interférence et sera déduite de l'équation [29, 33]:

$$d = \frac{1}{2} \left| \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_2 \cdot n_1(\lambda_1) - \lambda_1 \cdot n_2(\lambda_2)} \right| \quad (IV.19)$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction relatives aux deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 correspondant aux deux extremas successifs de transmission.

Les valeurs de l'épaisseur estimées pour nos échantillon sont de l'ordre de 1,2 μ m. Cette valeur est légèrement supérieure aux valeurs obtenues par profilomètre. Cette incertitude sur l'épaisseur est due aux erreurs qui se produisent lors de la détermination des positions des franges d'interférences. elles seront d'autant plus importants que le nombre des franges est minimal.

Les parties réelles et imaginaires n et k de l'indice de refraction complexe déterminées à partir des mesures de transmission sont fortement reliées par la fonction diélectrique complexe ε^* tel que : $\varepsilon^*(\lambda) = \varepsilon_{re} + \varepsilon_{im}$ exprimée par la relation [34]:

$$\left[(\varepsilon^*(\lambda))^{\frac{1}{2}} \right] = \tilde{N}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (IV.20)$$

Les parties réelle ε_{re} (constante diélectrique réelle qui montre de combien la vitesse de la lumière peut être ralenti dans le matériau) et imaginaire ε_{im} (représente l'absorption de la lumière associée aux porteurs libres) de la fonction diélectrique complexe sont obtenues à partir des expressions mathématiques suivantes [35, 36]:

$$\varepsilon_{re}(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad \varepsilon_{im}(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad (IV.21)$$

Les spectres de ε_{re} resultants des deux échantillons sont représentés sur la figure (IV-19).

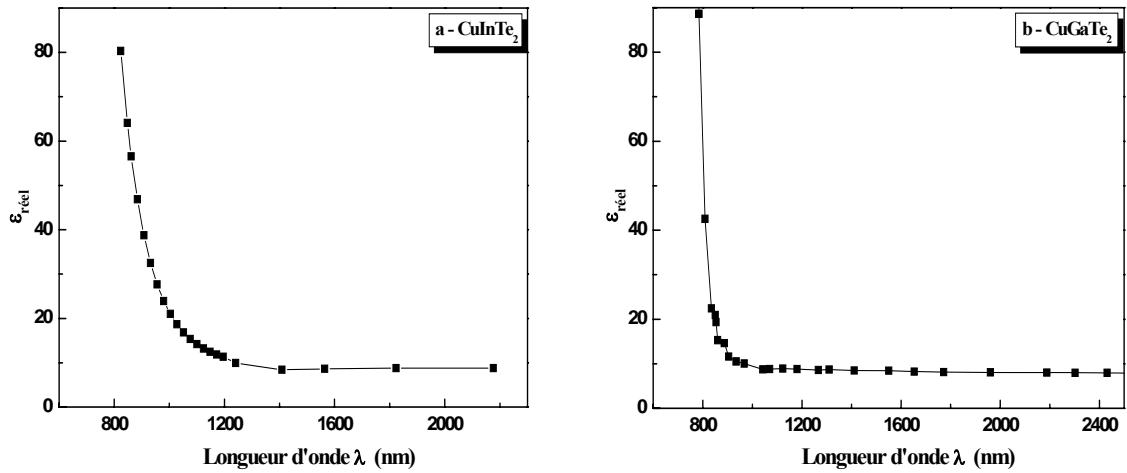


Figure IV-19: Représentation de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe pour les ternaires CIT (a) et CGT (b).

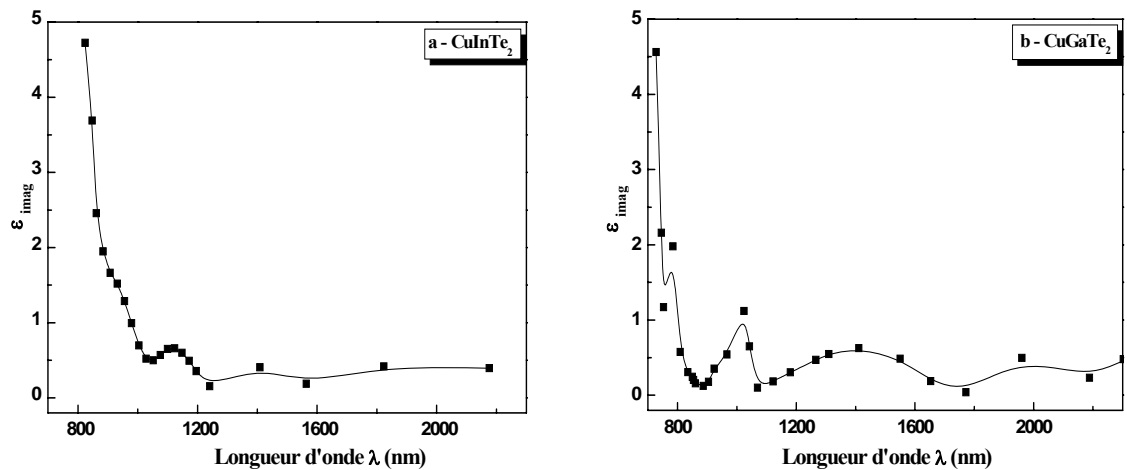


Figure IV-20: Représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe pour les ternaires CIT (a) et CGT (b).

La figure (IV-20) montre l'évolution de la partie imaginaire associée aux deux échantillons ternaires en fonction de la longueur d'onde.

Les paramètres ϵ_{re} et ϵ_{im} montrent une décroissance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Les valeurs de ϵ_{im} sont comprises entre 0 et 5 dans le domaine des longueurs d'ondes étudié. Leur variation présente un comportement quasi oscillatoire dans la zone ($\lambda > 950$ nm), la valeur la plus élevée des extrimas correspond à la valeur du gap.

Puisque la valeur du coefficient d'extinction k est inférieure à celle de l'indice de réfraction n ($k \ll n$), les variations des paramètres ε_{re} et ε_{im} dans le domaine 800 - 2200 nm de longueur d'onde sont similaires à celles de n et k respectivement. Les comportements de ces paramètres optiques sont similaires à ceux obtenus pour d'autres chalcopyrites ternaires et quaternaires [37]

IV-5. Conclusion

Les échantillons du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ présentent une structure chalcopyrite. Les paramètres cristallins a et c montrent des variations linéaires en fonction de la teneur x du gallium suivant la loi de Vegard. Ces variations provoquent une réduction du volume de la maille initiale. L'état de cristallisation que nous avons observé par diffraction des rayons X montre des films de structure chalcopyrite orientée préférentiellement dans la direction $\langle 112 \rangle$. L'observation par microscopie électronique à balayage a révélé que les couches minces de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1) présentent des morphologies avec des fonds plats constitués des grains homogènes. La taille moyenne des grains augmente avec la teneur en gallium car le rayon atomique de ce dernier est inférieur à celui de l'indium.

L'exploitation des mesures optiques du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ a montré que le taux de gallium a une influence sur ses propriétés. Un décalage du front d'absorption vers les hautes énergies a été observé. La variation de la largeur de la bande interdite en fonction de x présente un comportement parabolique avec un facteur de courbure de $-0,082$.

D'autre part on a observé des phénomènes d'absorption supplémentaires pour des énergies supérieures aux fronts d'absorption dans les composés ternaires $CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$. Il apparaît alors que la structure des bandes de ces composés donne lieu à d'autres transitions électroniques. Ces dernières sont liées à la levée de dégénérescence qui est due à l'interaction spin orbite et au champ cristallin dont leurs paramètres Δ_{so} et Δ_{cf} sont calculés à partir des valeurs des énergies de gap relatives à ces transitions.

Références

- [1] D. Gabaruci, M. F. Lazarescu, A. Manea and V. Sandu, *Crystal Reserch Technology*, 35, 3, (2000), 265.
- [2] B. Grzeta-Plenkovic and B. Santic, *Journal of Applied Crystals*. 16, (1983), 576.
- [3] M. R. Ananthan and S. Kasiviswanathan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93, (2009), 188.
- [4] M. Leon, J. M. Merino and J. L. Martin de Vidales, *Journal of Materials Science*. 27, (1992), 4495.
- [5] G. Marin, G. Sanchez Pérez, G. Marcano, S. M. Wasim and C. Rinçon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, (2003), 1869.
- [6] P. Prabukanthan and R. Dhanasekaran, *Materials Research Bulletin*. 43, (2008), 1996.
- [7] B. Kuhn, W. Kaefer, K. Fess, K. Friemelt, Ch. Turner, M. Wendl and E. Bucher, *physic. state. solids. (a)* 162, (1997), 661.
- [8] K. Zeaiter, Y. Llinares and C. Llinares, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61, (2000), 313.
- [9] V. F. Gremenok, R. W. Martin, I. V. Bodnar, M. V. Yakushev, W. Schmitz, K. Bente, I. Martil, F. L. Martinez, E. P. Zaretskaya, I. A. Victorov, O. V. Ermakov, C. A. Faunce, R. D. Pilkington, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, *Thin Solid Films*. 394, 1-2, (2001), 23.
- [10] V. F. Gremenok, I. V. Bodnar, I. A. Victorov, D. D. Kryvalap, A. E. Hill, M. V. Yakushev, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson , 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997), 2113.
- [11] P. D. Paulson, M. W. Haimbadi , S. Marsillac, R. W. Birkmire and W. N. Shafarman, *Journal of Applied Physics*.91, 12, (2002), 10153.
- [12] A. Drici, thèse de Doctorat, Université de Annaba, (2004).
- [13] T. Yamaguchi, J. Matsufusa and A. Yashida, *Jpn journal of Applied Physics*. 31, (1992), L703.
- [14] N. N. Syrbu, I. .M. Tiginyanu, L. L. Nemerenco, V. V. Ursaki,V. E. Tezlevan and V. V. Zalamai, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 66, (2005), 1974.
- [15] B. A. Mansour, S. A. Abd El-Hady, A. Abdel-All I. K. El Zawawi and H. Shaban, *Fizika* A.12, (2003), 2, 75.
- [16] B. A. Mansour, I. K. El Zawawi, A. Abdel-All and H. Shaban, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 65, (2004), 1353.

- [17] K. T. Ramakrishna Reddy, R. B. V. Chalapathy, M. A. Slifkin, A. W. Weiss and R. W. Miles, *Thin Solid Films*. 387, (2001), 205.
- [18] A. Shaukat, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 51, (1990), 1413.
- [19] H. Neumann, *Solar Cells*. 16, (1986), 317.
- [20] V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, I. V. Bodnar, I. A. Victorov, O. V. Ermakov, R. W. Martin, I. Martil and F. L. Martinez, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, (2000).
- [21] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, M. Yakushev, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, H. Mandar and H. Neumann, *Journal of Applied Physics*. 83, 12, (1998), 7867.
- [22] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius and H. Sobotta, *Thin Solid Films*. 61, (1979), 13.
- [23] I. V. Bodnar and V. F. Gremenok, *Journal of Applied Spectroscopy*. 70, (2003), 3.
- [24] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, New York, (1975).
- [25] J. E. Rowe and J. L. Schay, *Physical Review B*. 3, 2, (1971), 451.
- [26] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak, V. F. Gremenok and I. A. Victorov, *Thin Solid Films*. 293, (1997), 75.
- [29] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, (1983), 1214.
- [30] M. E. Lines and J. V. Waszcak, *J. Appl Phys.* 48, (1977), 1395.
- [31] W. Horig, H. Neumann, V. Savelev and J. Iagzdonis, *Physics Letters*. 2, 78A, (1980).
- [32] R. R. Reddy, K. R. Gopal, K. Narasimhulu, L. S. Reddy, K. R. Kumar, G. Balakrishnaiah and M. R. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds*. 473, (2009), 28.
- [33] E. Marquez, J. B. Ramirez-Mabo, P. Jiménez-Garay and R. Swanepoel, *Thin Solid Films*. 254, (1995), 83.
- [34] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, *Optics Communications*. 281, (2008), 1615.
- [35] J. N. Hodgson, *Optical absorption and dispersion in Solids*, Chapman and Hall LTD. 11 New Fetter Lane London EC4, (1970).
- [36] S. Saloum and M. Naddaf, *Vacuum*. 82, (2008), 50.
- [37] S.A. Abd-el-Hady, B. A. Mansour and M. A. El-Hagary, *Thin Solid Films*. 248, (1994), 224.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés aussi bien à l'élaboration qu'aux caractérisations structurales et optiques des couches minces des chalcopyrites. Le choix de ce type de semi-conducteurs découle de leurs caractéristiques optiques intéressantes en l'occurrence le coefficient d'absorption et la largeur de bande interdite qui permet un meilleur recouvrement du spectre solaire.

Dans un premier temps, on a élaboré des couches minces de $CuInSe_2$ d'épaisseur de $1\mu m$ par évaporation séquentielle. A l'état de dépôt, la couche mince est quasi amorphe avec une composition proche de la stœchiométrie. La diffraction de rayons X montre la présence de la phase $CuInSe_2$ accompagnée d'une phase secondaire $\beta-In_2Se_3$.

Dans le but de traiter le problème de la non cristallinité, des traitements thermique, et chimique ont été effectués. Nous avons premièrement effectué un recuit à une température de $450^\circ C$ sous atmosphère d'argon. Après ce recuit, la couche présente un excès de Cu avec un rapport $\frac{Cu}{In} = 1.16$. L'étude par rayons X a montré que le film présente une structure chalcopyrite avec une phase binaire de $Cu_{2-x}Se$.

Pour diminuer la quantité de Cu dans le matériau, un traitement chimique au cyanure de potassium (KCN) a été réalisé. L'analyse par DRX a montré que la seule phase formée est la phase chalcopyrite caractérisée par les paramètres $a = 0,577$ nm et $c = 1,161$ nm. Une légère variation des paramètres de maille est observée, accompagnant le changement de la composition de la phase. Cette analyse indique également l'augmentation de la cristallinité et la disparition de la phase secondaire. Par ailleurs, les analyses EDS montrent que ce film présente une composition quasi-stœchiométrique avec un rapport $\frac{Cu}{In} = 0,925$. Le décapage par KCN permet alors d'obtenir des couches homogènes possédant une cristallinité intéressante après avoir éliminé les phases cuivrées. Les analyses optiques par spectrophotomètre ($UV-VIS-IR$) ont permis la détermination de la valeur de la bande interdite $E_g = 0,98$ eV pour la couche de $CuInSe_2$ après décapage au KCN .

Les propriétés électriques de la couche après recuit et après avoir subi un décapage au KCN sont similaires. Suivant les domaines de températures étudiés, la conductivité électrique de la couche de $CuInSe_2$ en fonction de la température a donné différentes énergies d'activation. En effet quand la température est élevée ($T > 220$ K), les électrons qui sont

excités remplissent la bande de conduction et assurent le transport par l'émission thermoïonique à travers les barrières de potentiel. Par contre aux basses températures ($T < 220$ K) et sous l'effet des pertes d'énergie (refroidissement) les électrons quittent la bande de conduction pour remplir les états de la bande de défauts ce qui permet aux porteurs de charges de se déplacer d'un grain à l'autre dans la bande interdite par transition entre les états localisés sans vaincre la barrière de potentiel. Les paramètres électriques caractérisant chaque type de conduction ont été évalués.

La seconde partie de ce travail a été consacrée aux propriétés physiques des échantillons du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$. Les couches minces de ce système ont été préparées par évaporation flash en respectant le taux x du Ga ($x = 0, 0,5$ et 1).

Nous avons constaté que les propriétés du système $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1) sont influencées par le taux de gallium contenu dans la couche. La diffraction des rayons X a révélé une structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle suivant la direction $\langle 112 \rangle$, pour les trois composés de ce système, avec un décalage des pics principaux vers les grands angles quand x augmente. Les paramètres cristallins déterminés sont en bon accord avec ceux de la littérature et présentent des variations linéaires suivant la loi de Vegard. Les couches minces de $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ($x = 0, 0,5$ et 1) présentent des morphologies avec des fonds plats constitués des grains homogènes de tailles moyennes qui augmentent avec x .

Les mesures de transmission ont permis la détermination de plusieurs paramètres optiques. Les valeurs des bandes interdites varient de 1,06 à 1,21 eV, cette variation présente un comportement parabolique en fonction de la teneur en Ga .

Les paramètres d'interaction spin-orbite et champ cristallin ont été évalués en basant sur le modèle quasi cubique, les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs rapportées ailleurs concernant ces composés.

D'autres paramètres optiques relatifs aux deux ternaires $CuInTe_2$ et $CuGaTe_2$ à savoir: le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ) ont été déterminés à partir des mesures de transmission en utilisant la méthode de *Swanepoel*. Ces paramètres présentent une décroissance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour des grandes longueurs d'onde, des valeurs plus faibles de k ont été signalées indiquant la haute transparence des couches, quant au paramètre n il présente des valeurs très proches de 3.

Perspectives

Les travaux futurs les plus intéressants seraient d'une part, d'approfondir la synthèse des couches minces chalcopyrites, et d'autre part, d'utiliser ces films dans la réalisation d'une cellule solaire.

L'utilisation d'autres types de supports tels que les substrats en molybdène ou en silicium serait également intéressante et ferait l'objet d'une future étude.

Annexes

Composants d'une cellule solaire

Une cellule solaire est un dispositif à semi conducteur permettant la transformation directe de l'énergie lumineuse en électricité. La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche absorbante qui transforme le rayonnement lumineux en paire électrons-trous. Cette transformation est basée sur le processus d'absorption de photons par un matériau absorbeur.

Une cellule solaire se compose de plusieurs couches (figure A-1), généralement deux couches principales (deux zones actives n et p), une jonction, intercalant ces deux couches, joue le rôle principal dans le dispositif solaire et est le siège de la génération des porteurs et de leurs séparations. D'autres couches semi conductrices à remplir successivement sont aussi nécessaires dans la structure de la cellule solaire. Ces semi conducteurs sont des matériaux électroniques spéciaux, sensibles à la lumière, ayant des propriétés principales pour produire l'électricité.

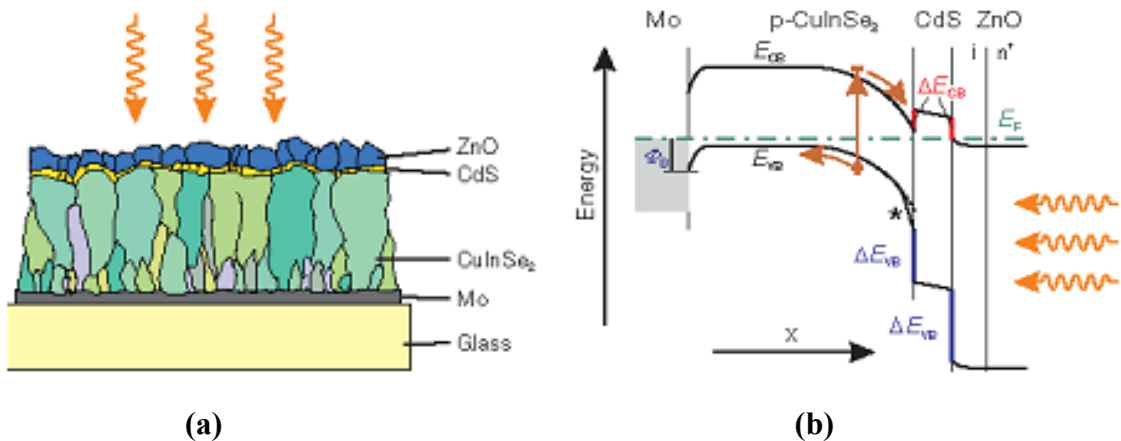


Figure B-1 : (a) Les différents composants d'une cellule solaire, (b) Schéma du diagramme des bandes d'une cellule solaire en couche mince de CuInSe₂

Les performances d'une cellule solaire proviennent de l'optimisation de tous les composants formant la cellule qui sont :

1- Substrats :

Les substrats couramment utilisés sont en verre ordinaire ou verre sodé, en plus qu'ils sont largement disponibles et peu coûteux, ce type de substrats remplit les conditions suivantes qui sont très importantes pour avoir des meilleurs résultats :

1. Une stabilité thermique pour résister aux températures de traitement élevées.
2. Un moyen d'expansion thermique pour assurer une bonne adhérence de la couche déposée même à des températures élevées.
3. Une barrière suffisante d'humidité pour que les substrats protègent les couches.
4. Une bonne résistance à la corrosion.

2- Contact ohmique :

Par définition, un contact Métal/Semi-conducteur est ohmique si sa résistance est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur lui-même. Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges permettant d'extraire correctement les porteurs et la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semi-conducteur et limitée par son volume. De façon générale, les qualités requises pour la face arrière de cellules solaires:

1. La meilleure passivation possible pour réduire la vitesse de recombinaison.
2. Un réflecteur pour les longueurs d'onde peu absorbées au 1^{er} passage ($\lambda > 1000$ nm).

Dans les dispositifs à haut rendement, le contact est toujours en Molybdène (Mo). Il présente une bonne résistance à la corrosion par le sélénium et remplit tous les critères importants, il est donc principalement utilisé dans les cellules solaires à base de CuInGaSe_2 . D'autres matériaux ont actuellement été utilisés en tant que contact arrière dans ces cellules solaires comme le W, Cr, Ti et Mn.

3- Couche absorbante :

La couche absorbante est la partie la plus essentielle de la cellule, son rôle principal est d'absorber la lumière du soleil et la convertir en électricité. Un fort coefficient d'absorption et une largeur de la bande interdite adaptée au spectre solaire sont des exigences rigoureuses pour ces matériaux. La gamme idéale de la bande interdite comprise entre 1,1 eV et 1,7 eV. La conductivité de la couche absorbante doit être de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Les matériaux chalcopyrites présentent des propriétés optiques importantes qui font des matériaux prometteurs pour la conversion photovoltaïque.

4- Couche tampon :

Le rôle de la couche tampon est de produire une jonction entre la couche absorbante et la couche transparente afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

1. Une valeur de la bande interdite intermédiaire, soit comprise entre 2,4 eV et 3,2 eV.
2. Être très homogène morphologiquement pour éviter tout effet de court circuit.
3. Sa conductivité doit être de type n et de valeur plus faible que celle de la couche absorbante pour éviter les effets de fuites de courant.

Le sulfure de cadmium (CdS, type n, gap de 2,4 eV) est couramment utilisé comme couche tampon dans les photopiles à base de CuInGaSe₂. Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique comparable à ceux du CuInSe₂.

5- La couche d'oxide transparent :

Cette couche est constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO₂, In₂O₃ ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à leurs valeurs de la bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches.

40-1487		Wavelength= 1.5418										i
CuInSe2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Copper Indium Selenide												
Rad.: CuK α λ : 1.5418		Filter:	d-sp: Diff.									
Cut off:		Int.: Diffract.	I/Icor.:									
Ref: Suri, D., Nagpal, K., Chadha, G., J. Appl. Crystallogr., 22, 578 (1989)												
Sys.: Tetragonal		S.G. $\bar{I}42d$ (122)										
a: 5.782(1)	b:	c: 11.619(1)	A:	C: 2.0095								
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:								
Ref: Ibid.												
Dx: 5.750		Dm: SS/FOM $_{30}^- = 9(0.052, 66)$										
Prepared by taking the exact stoichiometric proportions of the elements in evacuated and sealed quartz capsules. Due to high vapor pressure of selenium, the possible damage to the capsule at the maximum heating temperature was avoided by using a specially thickened quartz capsule. The capsule containing total charge of about 4-6 gm was heated up to 1150 C in a small rocking furnace. The rocking was done for about 6 hours to ensure the complete miscibility of the respective elements in the molten state and the capsule was allowed to cool to room temperature with the furnace. Chalcopyrite, Cu Fe S2 type. PSC: t116. To replace 23-209. Mwt: 336.29. Volume[CD]: 388.44.												



1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

45-1041		Wavelength= 1.5406										i
β-In2Se3		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Indium Selenide												
Rad.: CuK α λ : 1.5406		Filter:	d-sp: Guinier									
Cut off:		Int.: Film	I/Icor.:									
Ref: Lutz, H et al., J. Less-Common Met., 143, 83 (1988)												
Sys.: Rhombohedral		S.G. $\bar{R}\bar{3}m$ (166)										
a: 3.9933(8)	b:	c: 28.391(5)	A:	C: 7.1097								
α :	β :	γ :	Z: 3	mp:								
Ref: Ibid.												
Dx: 5.927		Dm: SS/FOM $_{11}^- = 22(0.0192, 26)$										
Pattern taken at 560 K. Form β -In2 Se3 (R); there is also β -In2 Se3 (H). Be2 Te3 type. Quartz used as an internal stand. PSC: hR5. To replace 40-1406. Mwt: 466.52. Volume[CD]: 392.08.												



1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

06-0680						Wavelength= 1.5418									
Cu _{2-x} Se						2 θ	Int	h	k	l					
Copper Selenide						26.771	90	1	1	1					
						31.052	10	2	0	0					
						44.637	100	2	2	0					
Berzelianite						52.957	80	3	1	1					
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: 5.72						65.039	30	4	0	0					
Cut off: Int.: Estimation I/lor.:						71.655	20	3	3	1					
Ref: Earley, Am. Mineral., 35, 337 (1950)						82.345	40	4	2	2					
						88.477	20	5	1	1					
						98.974	10	4	4	0					
						105.417	10	5	3	1					
Sys.: Cubic S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)						116.208	20	6	2	0					
a: 5.739	b:	c:	A:	C:		123.290	10	5	3	3					
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		137.195	5	4	4	4					
Ref: Ibid.															
Dx: 6.906 Dm: 6.650 SS/FOM: F ₁₃ = 9(0.089 , 17)															
Color: Black															
Specimen from Skrikerum, Sweden. For the formula, x= \sim 0.15.															
Weak reflections due to umangite omitted. PSC: cF11.40. Mwt: 196.52. Volume[CD]: 189.02.															

 © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

34-1499						Wavelength= 1.54178						i			
CuGa _{0.5} In _{0.5} Te ₂						2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Copper Gallium Indium Telluride						25.264	85	1	1	2	68.771	2	4	2	0
						26.359	<1	1	0	3	68.771	2	4	0	4
						29.281	3	2	0	0	76.514	10	4	2	4
						29.281	3	0	0	4	76.514	10	2	2	8
Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: d-sp: Diff.						33.654	3	2	1	1	82.003	9	5	1	2
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:						39.833	<1	2	1	3	82.003	9	3	3	6
Ref: Grzeta-Plenkovic, B., Santic, J. Appl. Crystallogr., 16, 576 (1983)						39.833	<1	1	0	5	82.258	4	1	1	10
						41.880	100	2	2	0	82.429	2	5	0	3
						41.880	100	2	0	4	86.127	<1	5	2	1
						45.152	<1	3	0	1	86.127	<1	4	1	7
Sys.: Tetragonal S.G.: I $\bar{4}2d$ (122)						49.509	30	3	1	2	89.812	<1	5	2	3
a: 6.107(2)	b:	c: 12.177(7)	A:	C: 1.9939		49.509	30	1	1	6	89.812	<1	4	3	5
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		51.922	2	2	2	4	91.088	1	4	4	0
Ref: Ibid.						59.104	1	3	2	3	96.660	25	5	3	2
						59.104	1	3	0	5	96.660	25	5	1	6
						60.641	8	4	0	0	98.708	<1	4	2	8
						60.818	6	0	0	8	101.007	<1	4	1	9
						63.306	<1	4	1	1	106.025	3	6	2	0
						63.306	<1	2	1	7	106.025	3	6	0	4
Dx: 6.011 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 9(0.037 , 93)						66.821	13	3	3	2	111.847	<1	5	3	6
						66.821	13	3	1	6	112.030	1	3	3	10
Cu Fe S ₂ type. PSC: I116. To replace 6-605. Mwt: 411.02. Volume[CD]: 454.15.						67.311	1	4	1	3	112.231	4	5	4	3
						67.311	1	3	2	5	112.231	4	6	1	5

 © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

34-1498		Wavelength= 1.54178										i
CuInTe2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Copper Indium Telluride		16.056	2	1	0	1	62.220	1	4	1	1	
		24.863	100	1	1	2	65.604	11	3	1	6	
		25.899	3	1	0	3	65.604	11	3	3	2	
		28.827	3	0	0	4	66.127	4	3	2	5	
		28.827	3	2	0	0	66.127	4	4	1	3	
Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: d-sp: Diff.		33.192	6	2	1	1	67.642	<1	4	0	4	
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:		39.113	3	1	0	5	67.642	<1	4	2	0	
Ref: Grzeta-Plenkovic, B., Santic, J. Appl. Crystallogr., 16, 576 (1983)		39.113	3	2	1	3	69.881	<1	1	0	9	
		41.181	75	2	0	4	69.941	<1	3	0	7	
		41.181	75	2	2	0	73.661	<1	4	1	5	
		44.475	4	3	0	1	75.023	12	2	2	8	
Sys.: Tetragonal S.G.: I42d (122)		48.719	50	1	1	6	75.023	12	4	2	4	
a: 6.195(2) b: c: 12.418(6) A: C: 2.0045		48.719	50	3	1	2	77.247	<1	2	1	9	
α : β : γ : Z: 4 mp:		49.309	<1	2	1	5	77.396	2	3	2	7	
Ref: Ibid.		49.309	<1	3	0	3	80.346	3	1	1	10	
		51.050	<1	2	2	4	80.508	3	3	3	6	
		53.864	<1	3	2	1	80.590	6	5	1	2	
		58.124	2	3	0	5	80.999	2	5	0	3	
Dx: 6.043 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 16(0.033 . 57)		58.124	2	3	2	3	84.548	1	3	0	9	
		59.565	2	0	0	8	84.548	1	4	1	7	
		59.734	9	4	0	0	88.174	1	5	0	5	
		62.220	1	2	1	7	89.396	3	4	0	8	
Cu Fe S2 type, PSC: t116, Mwt: 433.57, Volume[CD]: 476.58.												

2 θ	Int	h	k	l
89.499	2	4	4	0
94.594	3	3	1	10
94.713	5	5	1	6
94.713	5	5	3	2
98.840	1	6	1	1
102.423	<1	6	1	3
103.475	1	2	0	12
103.787	4	6	0	4
103.787	4	6	2	0
106.009	<1	5	2	7
106.009	<1	5	4	1
109.154	1	3	3	10
109.307	2	5	3	6
109.789	1	6	1	5
109.789	1	5	4	3
113.500	<1	5	0	9
117.546	1	5	4	5
117.546	1	3	6	3
118.976	1	4	4	8



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

47-1454		Wavelength= 1.54178										R
CuGaTe2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Copper Gallium Telluride		25.692	100	1	1	2	29.662	9	0	2	0	
		29.662	9	0	2	0	29.933	4	0	0	4	
		42.445	50	2	2	0	42.445	50	2	2	0	
Rad.: CuK α λ : 1.54184 Filter: Graph Mono d-sp: Calculated		42.644	65	0	2	4	50.276	50	1	3	2	
Cut off: Int.: Calculated I/lor.: 1/lor.:		50.629	24	1	1	6	52.805	4	2	2	4	
Ref: Leon, M., Merino, J., Martin De Vidales, J., J. Mater. Sci., 27, 4495 (1992)		61.583	14	0	4	0	62.197	7	0	0	8	
		62.197	7	0	0	8	67.853	12	3	3	2	
Sys.: Tetragonal S.G.: I42d (122)		68.145	19	1	3	6	69.828	2	2	4	0	
a: 6.02348(7) b: c: 11.93979(2) A: C: 1.9822		69.971	2	0	4	4	70.403	2	0	2	8	
α : β : γ : Z: [4] mp:		77.793	25	2	4	4	78.209	12	2	2	8	
Ref: Ibid.		83.403	12	1	5	2	83.668	6	3	3	6	
Dx: 5.956 Dm: SS/FOM: F ₂₀ = 309(.0012 . 52)		84.214	6	1	1	10						

The elements were heated in an evacuated silica ampoule to 1130 C, stepwise, over a period of 4 days, then cooled to room temperature over a period of 6 days. Rietveld refinement. Chalcopyrite, Cu Fe S2 type, PSC: t116. To replace 34-1500. Mwt: 388.47. Volume[CD]: 433.20.



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Publications

LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Communications scientifiques en rapport avec la thèse

A- Publications dans des revues à comité de lecture

A1- Synthesis and material properties of $Cu-III-VI_2$ chalcopyrite thin films.

J. Phys. D: Appl. Phys. 40, (2007), 5663–5665.

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, L. Mahdjoubi and G. Nouet.

A2- Study of flash evaporated $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ (x=0, 0.5 and 1) thin films.

Thin Solid Films. 517, (2009), 2171–2174.

O. Aissaoui, L. Bechiri, S. Mehdaoui, N. Benslim, M. Benabdeslem, X. Portier, H. Lei, J.L. Doualan, G. Nouet and A. Otmani.

A3- Study of polycrystalline bulk $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$.

Journal of Luminescence. 131, 1, 2011, 109-113.

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, A. Otmani, K. Djessas, X. Portier.

B- Publications publiées dans des revues de diffusion nationale

B1- Electrical Properties of p-CuGaSe₂ Polycrystalline Thin Films.

Algerian Journal of Advanced Materials 4, 65 (2008).

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.

B2- Growth process and material properties of $Cu-III-VI_2$ chalcopyrite thin films.

Algerian Journal of Advanced Materials 3, 409, (2006).

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.

C- Actes de conférences internationales

C1- Structural and Photoluminescence Properties of Near Stoichiometric Polycrystalline Bulk $CuInTe_2$.

2^{ème} Conférence internationale sur les matériaux et l'environnement, Annaba, Algérie, 6-7 Dec 2010.

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.

C2- Structural and optical properties of $CuGaSe_2$ polycrystalline thin films.

Conférence Internationales sur les mines et la métallurgie, Annaba, Algérie 2010.

O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.

- C3– Electrical Properties of p-CuGaSe₂ Polycrystalline Thin Films.
5th International congress on materials science and engineering, Guelma Algeria 2008.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.
- C4- Structural and optical properties of CuGaTe₂ chalcopyrite thin films.
1st International Conference on Thin Films and Porous Materials, Algiers, 2008.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.
- C5– Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de CuGaSe₂.
1^{eres} Journées Internationales de Physique des Matériaux et ses Applications, Annaba Algeria, 2007.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi.
- C6- Optical properties of flash evaporated CuInTe₂ and CuGaTe₂ thin films.
Congrès international sur les matériaux pour application électroniques, Marrakech, Maroc, 2007.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G.Nouet.
- C7– Morphologie et composition des couches minces de Cu/In/Se.
1st International Conference on Materials and Environment, Annaba, Algérie, 2007.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G.Nouet.
- C8– Growth process and material properties of Cu-III-VI₂ chalcopyrite thin films.
4th International congress on materials science and engineering, Tlemcen, Algeria, 2006.
O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, G.Nouet.

