

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة -

Année 2009

Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire **L.E.R.E.C.**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés
du type $Cu(In,Ga)Se_2$**

Option : **Matériaux**

Par

Abdelhamid FERDI

Directeur de thèse: **Abdelaziz AMARA**

Grade: Maître de Conférences, Université de Annaba

Devant le jury :

Président : **Mohamed GUERIOUNE**

Grade : professeur, Université de Annaba

Examineurs : **Abdelbaçet KHELIL**

Grade : professeur, Université Es-Sénia (Oran)

Ali GASMI

Grade : Professeur, Université de Annaba

Nasr-Eddine HAMDADOU

Grade : Maître de Conférences, ENSET (Oran)

ملخص

هذا العمل يركز على تحضير و دراسة الخواص البنيوية، الكهربائية و الضوئية لمركبات من النوع $Cu(In,Ga)Se_2$ (أحادية البلورة ، طبقات رقيقة ومسحوق). المركبات $CuGaSe_2$ ذات البلورة الواحدة التي تمت دراستها، حضرت بطريقة النقل في الحالة الغازية. لقد قمنا بمناقشة تغيرات حركية الثقوب بدلالة درجة الحرارة و ذلك بأخذ بعين الاعتبار مختلف آليات التبخر (الاستطارة) لحوامل الشحن التي تتحكم في عملية النقل في المركب $CuGaSe_2$ أحادي البلورة. من ناحية أخرى، قمنا بإيجاد قيم طاقة تنشيط سوية الأخذة ، الكتلة الفعالة للثقوب وتركيز الآخذات والمانحات في هذه المادة وذلك باستغلال نتائج قياسات أثر هول (Hall). الطبقات الرقيقة من المركبات $CuInSe_2$ و $CuGaSe_2$ حضرت بطريقة التبخر التلقائي . هذه العينات هي ذات طبيعة متعددة البلورات مع بنية كالكوبيريت أحادية الطور. دراسة الناقلية الكهربائية بينت بأنّ النقل متحكم فيه بواسطة القفز المتغير المدى في درجات الحرارة المنخفضة (نموذج Mott) ، بينما هو مسيطر بالإرسال الحراريوني لحوامل الشحن فوق حواجز الكمون المنشأة بالحدود الحبيبية في درجات الحرارة المرتفعة (نموذج Seto). في دراستنا لإحدى عينات المركب $CuGaSe_2$ وجدنا أنّ الناقلية لا تتبع قانون Arrhenius. هذا السلوك مرتبط بعدم تجانس (إختلاف) الحدود الحبيبية في هذه المادة. دراسة الخواص الضوئية للطبقات الرقيقة $CuInSe_2$ و $CuGaSe_2$ أثبتت إمكانية استعمال هذه المركبات كطبقات ماصة في مجال صناعة الخلايا الشمسية . هذه المركبات تمتلك عصابات طاقة ممنوعة مباشرة تساوي 1,07 و 1,64 إلكترون فولط على التوالي ومعاملات إمتصاص كبيرة ($10^4 - 10^5$ سم⁻¹). فيما يخص دراستنا بالنسبة لعينة المسحوق $CuInSe_2$ المحصل عليه بطريقة التحضير الميكانيكي فإنّ التحليل بانعراج الأشعة السينية بين إمكانية الحصول على الطور $CuInSe_2$.

كلمات مفاتيح : $Cu(In,Ga)Se_2$ ، الكالكوبيريت، الناقلية، الحدود الحبيبية، الإمتصاص.

ABSTRACT

This work focuses on the study of the structural, electrical and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ single crystals, polycrystalline thin films and mechanically synthesized powders. Single crystals of CuGaSe₂ were prepared by the iodine vapour transport method. The variation of the mobility as a function of the temperature was studied taking into account several diffusion mechanisms of the charge carriers which dominate the transport in the latter material. Further, Hall effect measurements were exploited to derive the activation energy of the acceptors, the effective hole mass and the density of acceptors and donors in CuGaSe₂. CuInSe₂ and CuGaSe₂ thin films were obtained by coevaporation. The latter are polycrystalline in nature and adopt a single phase chalcopyrite like structure. The electrical conductivity of the coevaporated thin films is interpreted via the variable range hopping (VRH) at low temperature (Mott model), whereas thermoionic emission (Seto model) is predominant in the high temperature region. In some cases, the conductivity does not follow an Arrhenius-type variation. This behaviour is rather related to the unhemogenous grain-boundaries in the material. The absorption coefficients value (10^4 - 10^5 cm⁻¹) of CuInSe₂ and CuGaSe₂ derived from the transmittance measurements confirm that these compounds are very suitable for solar cells fabrication. Their direct band gaps are 1,07 and 1,64 eV respectively. Finally, formation of CuInSe₂ chalcopyrite phase was successfully achieved by mechanical alloying of blended Cu, In and Se powders in a planetary ball mill.

Key words: *Cu(In,Ga)Se₂, Chalcopyrite, Conductivity, Grain boundary, Absorption.*

RESUME

Ce travail consiste à élaborer et à étudier les propriétés structurales, électriques et optiques des composés Cu(In,Ga)Se_2 (monocristaux, couches minces et poudre). En effet, les monocristaux CuGaSe_2 étudiés ont été préparés par la méthode de transport en phase gazeuse. Nous avons discuté la variation de la mobilité des trous en fonction de la température en prenant en considération différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge qui dominent le transport dans le CuGaSe_2 monocristallin. D'autre part, nous avons estimé l'énergie d'activation du niveau accepteur, la masse effective des trous et les concentrations des accepteurs et des donneurs dans ce matériau en exploitant les mesures d'effet Hall. Les couches minces des matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 ont été préparées par coévaporation. Ces échantillons sont de nature polycristalline avec une structure chalcopyrite monophasée. L'étude de la conductivité électrique a montré que la conduction est gouvernée par le processus de sauts à distance variable (VRH) aux basses températures (modèle de Mott), alors qu'elle est dominée par l'émission thermoïonique des porteurs au dessus des barrières de potentiel créées par les joints de grains aux hautes températures (modèle de Seto). Dans un échantillon de CuGaSe_2 , la conductivité ne suit pas une loi d'Arrhenius. Ce comportement est plutôt lié à l'inhomogénéité des joints de grains dans ce matériau. L'étude des propriétés optiques des couches minces de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 confirme la possibilité d'utiliser ces composés comme couches absorbantes dans le domaine de la fabrication des cellules solaires. En effet, ces composés possèdent des bandes interdites directes de 1,07 et 1,64 eV respectivement et des coefficients d'absorption élevés (10^4 - 10^5 cm^{-1}). Quant à l'étude sur la poudre CuInSe_2 préparée par la méthode mécano-synthèse, l'analyse par diffraction des rayons X a bien montré la possibilité d'obtenir la phase CuInSe_2 .

Mots-clés: *Cu(In,Ga)Se_2 , Chalcopyrite, Conductivité, Joints de grains, Absorption.*

REMERCIEMENTS

Avant tout, louange et gratitude à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé, la force et la patience qu'il nous a donné pour l'accomplissement de ce travail et l'atteinte de cet objectif.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse monsieur Amara Abdelaziz, maître de conférences à l'université d'Annaba, d'avoir eu la gentillesse de diriger ce travail de recherche et de m'avoir bien guidé par ses nombreux conseils.

Je remercie monsieur le professeur Mohamed Guérioune (directeur du laboratoire LEREC) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le professeur Abdelbaçet Khelil de l'université Es-Sénia (Oran) pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements à monsieur le professeur Ali Gasmi de l'université d'Annaba d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de participer à ce jury.

J'exprime également toute ma gratitude à monsieur Nasr-Eddine Hamdadou, maître de conférences à l'ENSET (Oran) d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je n'oublierai pas de faire part de mes remerciements à messieurs Abdelaziz Drici et Abdelaziz Benaldjia pour m'avoir fait bénéficier de leurs discussions.

Je tiens également à remercier aussi toutes les personnes du laboratoire LEREC ou d'ailleurs qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Enfin, je présente mes vifs remerciements à mes parents ainsi qu'à toute ma famille pour leurs encouragements et leurs soutiens.

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	<i>Rendement des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS/Mo/verre en fonction de l'énergie de la bande interdite ($Ga/(In+Ga) \sim 0,3$) [15].</i>	9
Figure I.2	<i>Schéma simplifié représente la structure d'une cellule solaire en couches minces à base de chalcogénures.</i>	13
Figure I.3	<i>Schéma simplifié d'une jonction PN. La figure représente seulement les impuretés et les porteurs. Dans la jonction, le semi-conducteur se comporte comme un diélectrique puisque le champ électrique E chasse les porteurs. F_e et F_t sont respectivement les forces appliquées sur un électron et un trou.</i>	17
Figure I.4	<i>Structure de la maille élémentaire du zinc blende (ZnS).</i>	19
Figure I.5	<i>Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du $CuInSe_2$.</i>	19
Figure I.6	<i>Diagramme de phase du pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ d'après [38].</i>	21
Figure I.7	<i>Diagramme de phase du pseudo-binaire $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ d'après [39].</i>	21
Figure I.8	<i>Diagramme de phase du pseudo-binaire $In_2Se_3-Cu_2Se$ d'après T. Gödecke [43].</i>	24
Figure I.9	<i>Structure de bandes et les transitions possibles dans un composé de structure chalcopyrite, d'après H. Neumann [68].</i>	26
Figure I.10	<i>Variation du coefficient d'absorption du composé $CuInSe_2$ comparé à d'autres matériaux en fonction de l'énergie $h\nu$ [35].</i>	27
Figure I.11	<i>Largeurs de bandes interdites estimées en fonction des paramètres cristallins calculés pour quelques composés chalcopyrites [75].</i>	28
Figure I.12	<i>diagramme de phase du système ternaire Cu-In-Se comporte le type de conduction et les défauts probables dans la région du $CuInSe_2$ presque stoechiométrique [78].</i>	30
Figure II.1	<i>Schéma représente l'enceinte d'évaporation et ces accessoires.</i>	45
Figure II.2	<i>Schéma qui représente le broyeur planétaire utilisé (type Fritsch P-6) pour l'obtention de $CuInSe_2$ en poudre (méthode "mécano-synthèse").</i>	46
Figure II.3	<i>Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage.</i>	47
Figure II.4	<i>Les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécano-synthèse.</i>	48
Figure II.5	<i>Mouvement des billes à l'intérieur de la jarre.</i>	48
Figure II.6	<i>Transmission d'une lame absorbante à face parallèle.</i>	51
Figure II.7	<i>Mesure de l'absorption optique. S: substrat, CM: couche mince.</i>	53

Figure III.1	Spectre de diffraction des rayons X du CuInSe ₂ en couches minces.	59
Figure III.2	Spectre de diffraction des rayons X du CuGaSe ₂ en couches minces.	61
Figure III.3	Spectre de diffraction des rayons X du CuInSe ₂ en poudre obtenu par mécano-synthèse.	63
Figure III.4	Variation de $d(\ln(\alpha hv)/dhv)$ en fonction de l'énergie des photons incidents (hv) du composé CuInSe ₂ .	66
Figure III.5	Représentation de la fonction $\ln(\alpha hv)=f(\ln(hv-E_g))$.	66
Figure III.6	Représentation de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie hv du CuInSe ₂ en couches minces.	68
Figure III.7	Représentation de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie hv du CuGaSe ₂ en couches minces.	70
Figure III.8	Variations de la densité des trous (échelle à droite), en échelle logarithmique, et $\ln[p(p + N_D)/T^{3/2} (N_A - N_D - p)]$ (échelle à gauche), en fonction de $10^3/T$ pour le CuGaSe ₂ monocristallin. L'ajustement de l'équation (III-6) à nos mesures est représenté par une ligne continue.	71
Figure III.9	Evolution de la résistivité (échelle logarithmique) en fonction de $10^3/T$ pour le CuGaSe ₂ monocristallin.	74
Figure III.10	Dépendance de la densité des trous (échelle logarithmique) et de la température ($10^3/T$) dans le CuGaSe ₂ monocristallin.	75
Figure III.11	Evolution de la mobilité des trous, μ , en échelle logarithmique, en fonction de la température réciproque dans le CuGaSe ₂ monocristallin.	75
Figure III.12	Evolution de la mobilité des trous μ , en échelle logarithmique, en fonction de la température réciproque dans le CuGaSe ₂ monocristallin. Les courbes en lignes continues trouvées à partir de l'analyse théorique.	79
Figure III.13	Variation expérimentale de la conductivité en fonction de l'inverse de la température dans le CuInSe ₂ en couches minces.	82
Figure III.14	Mise en évidence d'un mécanisme de sauts à distance variable dans les basses températures pour la couche mince CuInSe ₂ .	86
Figure III.15	Tracé de la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ pour la couche mince CuInSe ₂ (modèle de Seto [72]).	88
Figure III.16	Dépendance de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du CuGaSe ₂ en couches minces.	89
Figure III.17	Evolution de la conductivité avec la loi de Mott pour la couche mince CuGaSe ₂ .	91
Figure III.18	Tracé de la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ pour la couche mince CuGaSe ₂ suivant la loi de Seto.	92
Figure III.19	Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température dans le CuGaSe ₂ en couches minces.	94
Figure III.20	Mise en évidence de l'allure parabolique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du CuGaSe ₂ (modèle de conduction de Werner [110]). Le trait plein représente la régression parabolique.	97

<i>Figure III.21</i>	<i>Variation de l'énergie d'activation en fonction de l'inverse de la température dans le CuGaSe₂ en couches minces.</i>	98
<i>Figure B.1</i>	<i>Méthode de la pointe chaude.</i>	111
<i>Figure B.2</i>	<i>Réalisation pratique de la mesure du type des porteurs majoritaires.</i>	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<i>Tableau I.1</i>	<i>Caractéristiques de quelques couches absorbantes en hétérojonction avec CdS. Ces couches ont été obtenues par coévaporation. E_g : bande interdite, V_{oc}: tension de circuit ouvert, J_{sc}: densité de courant de court circuit, FF: facteur de forme et η_{exp}: rendement expérimental.</i>	9
<i>Tableau I.2</i>	<i>Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se.</i>	17-18
<i>Tableau I.3</i>	<i>Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du $CuInSe_2$.</i>	20
<i>Tableau I.4</i>	<i>Energies libres obtenues dans les conditions normales de température et de pression pour le $CuInSe_2$ et des phases secondaires [40].</i>	22
<i>Tableau I.5</i>	<i>paramètres cristallins du composé chalcopyrite $CuInSe_2$ et des phases secondaires d'après [34,41,42].</i>	22
<i>Tableau I.6</i>	<i>Quelques propriétés physiques des composés ternaires $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$.</i>	24-25
<i>Tableau I.7</i>	<i>Type de conduction dans le $CuInSe_2$ en fonction des concentration des éléments constituant ce matériau d'après Saman et al. [77].</i>	30
<i>Tableau I.8</i>	<i>Défauts intrinsèques dans le $CuInSe_2$, leurs énergies de formation et leurs types d'après Neumann [85,86].</i>	31
<i>Tableau I.9</i>	<i>Quelques paramètres électriques de $CuInSe_2$ monocristallin et en couches minces.</i>	32
<i>Tableau I.10</i>	<i>Quelques paramètres électriques de $CuGaSe_2$ monocristallin et en couches minces.</i>	33
<i>Tableau I.11</i>	<i>Energie de formation de différents défauts intrinsèques et leurs types de conductivité dans le $CuGaSe_2$.</i>	34
<i>Tableau II.1</i>	<i>Différentes températures d'évaporation des éléments Cu, In, Ga et Se.</i>	44
<i>Tableau III.1</i>	<i>Comparaison entre les paramètres de maille théoriques et expérimentaux des échantillons de $CuInSe_2$ présentant la structure chalcopyrite.</i>	58
<i>Tableau III.2</i>	<i>Comparaison entre les paramètres de maille théoriques et expérimentaux des échantillons de $CuGaSe_2$ présentant la structure chalcopyrite.</i>	60
<i>Tableau III.3</i>	<i>Paramètres d'ajustement de la mobilité des trous dans le $CuGaSe_2$</i>	78

	<i>monocristallin.</i>	
<i>Tableau III.4</i>	<i>Résultats des paramètres de Mott dans la couche mince CuInSe₂ dans le cas d'un mode de conduction par sauts à distance variable (VRH).</i>	87
<i>Tableau III.5</i>	<i>Valeurs calculées des paramètres de Werner dans notre échantillon CuGaSe₂ en couches minces.</i>	97
<i>Tableau A.1</i>	<i>Fiche ASTM de CuInSe₂.</i>	108
<i>Tableau A.2</i>	<i>Fiche ASTM de CuGaSe₂.</i>	109
<i>Tableau B.1</i>	<i>Valeurs de η et celles des constantes H et D d'après Wiley et DiDomenico*.</i>	110

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: GENERALITE SUR LES PHOTOPILES	
A BASE DE Cu(In,Ga)Se₂	4
I.1. Introduction	5
I.2. Brève histoire des photopiles	5
I.3. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces	6
I.3.1. La filière silicium	6
a) silicium poly (ou multi) cristallin (x-Si)	6
b) silicium amorphe (a-Si:H)	7
I.3.2. La filière CdTe	7
I.3.3. La filière chalcopyrite Cu-III-VI ₂	8
I.4. Méthodes de synthèse des dépôts en couches minces	10
I.4.1. dépôt par évaporation physique	10
a) La pulvérisation cathodique sous vide (Sputtering)	10
b) L'évaporation thermique sous vide	11
I.4.2. dépôt par voie chimique	11
a) Dépôt chimique en phase vapeur	11
b) dépôt par voie électrolytique (Electrodépôt)	12
I.5. Les différents composants de la photopile et leurs propriétés	12
I.5.1. Les différents composants de la photopile	12
I.5.2. Propriétés des composants de la photopile	13
I.5.2.1. Le substrat	13
I.5.2.2. Le contact ohmique inférieur	13
I.5.2.3. La couche absorbante	14
I.5.2.4. La couche tampon	14
I.5.2.5. La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	15
I.5.2.6. Le contact ohmique supérieur (grille métallique)	15
I.6. Principe de fonctionnement de la photopile	15
I.7. Généralités sur les éléments de base	17
I.8. Structure cristalline et diagrammes de phases	18
I.8.1. Structure cristalline	18

I.8.2. Diagrammes de phases	20
I.9. Propriétés physiques	24
I.10. Propriétés électroniques	25
I.11. Propriétés optiques	27
I.12. Propriétés électriques	29
Références du chapitre	35
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	40
II.1. Synthèse des cristaux	41
Introduction	41
II.1.1. Synthèse des monocristaux de CuGaSe_2	41
II.1.1.1. Préparation de l'ampoule de réaction	41
II.1.1.2. Technique de préparation des monocristaux de CuGaSe_2	41
II.1.2. Synthèse des couches minces de Cu(In,Ga)Se_2	42
II.1.2.1. Préparation des substrats	42
II.1.2.2. Technique de préparation des couches minces de Cu(In,Ga)Se_2	43
II.1.2.3. Dispositif pour l'obtention du vide	46
II.1.3. Synthèse de CuInSe_2 en poudre	46
II.1.3.1. Principe de la mécano-synthèse	47
II.1.3.2. Mécanisme de broyage à haute énergie	47
II.1.3.3. Description du broyeur planétaire	48
II.1.3.4. Paramètres de broyage	49
II.2. Techniques de caractérisation	49
II.2.1. Etude par diffraction de rayons X	49
II.2.2. Mesure de l'absorption optique	50
II.2.2.1. Description de l'appareil	50
II.2.2.2. Principe de la mesure	51
II.2.3. Etude électrique	53
Références du chapitre	55
CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	56
Introduction	57
III.1. Etude par diffraction de rayons X	57
III.1.1. Couche mince de CuInSe_2	57

III.1.2. Couche mince de CuGaSe ₂	59
III.1.3. CuInSe ₂ en poudre	62
III.2. Etude des propriétés optiques des couches minces	63
III.2.1. Mesure de la densité optique	64
III.2.2. Analyse de l'absorption du CuInSe ₂ en couches minces	64
III.2.3. Analyse de l'absorption du CuGaSe ₂ en couches minces	68
III.3. Etude des propriétés électriques des monocristaux et des couches minces	70
III.3.1. Etude des propriétés électriques des monocristaux	70
III.3.1.1. Mesures et discussion de l'effet Hall dans le CuGaSe ₂ monocristallin	71
III.3.1.2. Mobilité des porteurs dans le CuGaSe ₂ monocristallin	73
III.3.2. Etude des propriétés électriques des couches minces	79
III.3.2.1. Introduction	79
III.3.2.2. Conductivité électrique de la couche mince CuInSe ₂	80
III.3.2.2.1. Conduction dans le domaine des basses températures (40-150 K)....	83
III.3.2.2.2. Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K)....	87
III.3.2.3. Conductivité électrique de la couche mince CuGaSe ₂	88
III.3.2.3.1. Conduction dans le domaine des basses températures (40-150 K)....	89
III.3.2.3.2. Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K)....	91
Références du chapitre	99
CONCLUSION GENERALE	104
ANNEXES	107
ANNEXE A	108
A.1. Fiche ASTM de CuInSe ₂	108
A.2. Fiche ASTM de CuGaSe ₂	109
ANNEXE B	110
B.1. Les paramètres H,D et η	110
B.2. Détermination expérimentale du type de porteurs majoritaires	111

INTRODUCTION GENERALE

La technologie photovoltaïque permet la transformation directe de la lumière solaire en électricité. La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Cette transformation s'effectue sans bruit et sans émission de gaz (non polluante). Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le 21^{ème} siècle, et est susceptible de couvrir une part importante des besoins en électricité de plusieurs pays.

Parmi les avantages du système photovoltaïque, nous citons:

- il utilise une source naturelle (soleil) et donc il est inépuisable (énergie renouvelable)
- il est très fiable
- il présente des avantages évidents pour l'environnement (aucun risque de pollution)
- sa souplesse de mise en œuvre: les systèmes photovoltaïques peuvent être intégrés dans les biens de consommation ou dans les bâtiments ; ils peuvent être installés sous forme de modules mobiles ou fixes, ou intégrés dans des centrales électriques. Ces modules peuvent être également utilisés dans l'espace
- il fonctionne de façon rentable dans les régions éloignées
- il n'exige presque aucun entretien

L'Algérie avec sa situation géographique, occupe une position privilégiée dans l'exploitation de l'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 heures/an dans le nord à 3500 heures/an dans le sud, l'une des plus élevées au monde. Elle reçoit le maximum d'énergie lors du solstice d'été (21 ou 22 juin) et le minimum lors du solstice d'hiver (21 ou 22 décembre).

Il est évident que la production d'électricité à partir de la conversion photovoltaïque augmente dans le monde d'une façon remarquable durant ces dernières années. Cependant, la part de cette conversion en électricité reste faible comparativement à celle des autres énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne ou la biomasse. Le principal obstacle à la pénétration du marché par le photovoltaïque est le coût de cette technologie qui rend l'électricité produite trop chère pour de nombreuses applications. En effet, la plupart des cellules solaires (~99%) sont fabriquées à partir du silicium et malgré leur bon rendement, le coût de ces cellules reste élevé. L'industrie du photovoltaïque doit devenir plus concurrentielle et mettre au point des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux moins chers et possédant de bons rendements. En effet, les alliages du type Cu(In,Ga)Se_2 sont parmi les matériaux choisis

comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires. Actuellement, les cellules à base de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ préparées par la technique de coévaporation présentent des rendements de 19,5 % *.

Le but de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés électriques et optiques des matériaux $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Les monocristaux CuGaSe_2 ont été élaborés par la méthode de transport en phase gazeuse. L'agent de transport utilisé dans cette technique est l'iode. Les couches minces (CuInSe_2 et CuGaSe_2) ont été préparées par la méthode de coévaporation. Quant à la poudre du ternaire CuInSe_2 , elle a été obtenue par mécano-synthèse.

Cette thèse se compose de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré essentiellement à une présentation générale sur les photopiles à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Nous y avons également exposé les différentes techniques de préparation des couches minces ainsi que les propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des composés ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit d'une façon détaillée les techniques expérimentales de la préparation de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Enfin, dans le troisième chapitre nous exposons les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous avons notamment discuté la variation de la mobilité du CuGaSe_2 monocristallin en fonction de la température en considérant différents mécanismes de diffusion. Les mesures optiques confirment la possibilité d'utiliser les composés étudiés comme couches absorbantes dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

* M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, *Prog. Photovol: Res. Appl.* **13**, 209-216 (2005).

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LES PHOTODIODES A BASE DE Cu(In,Ga)Se_2

I.1. Introduction

Les crises successives du pétrole et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde, ont conduit les pays industrialisés à rechercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, il suffit de la développer, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, surtout à l'environnement, à cause de la pollution (déchets nucléaires) et aussi les accidents nucléaires (Tchernobyl,...). Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dites "énergies renouvelables" qui utilisent des sources naturelles : le soleil (énergie photovoltaïque,...), le vent (énergie éolienne), les marées (marémotrice), croissance végétale (biomasse), hydraulique et hydrogéologique (source d'eau chaude). Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origine naturelle, inépuisables et non polluantes puisque elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO₂,...

On peut utiliser l'énergie solaire dans plusieurs domaines :

- la production de chaleur (capteur solaire thermique)
- l'architecture bioclimatique
- la production d'électricité (conversion photovoltaïque)

Aujourd'hui, la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles) occupe une bonne place dans les programmes et les projets gouvernementaux.

I.2. Brève histoire des photopiles

Le mot "photovoltaïque", c'est un mot composé dont les racines viennent du mot grec "phôtos" qui signifie lumière (photon) et de "volta" du nom du physicien italien Alessandro Volta, connu pour ses travaux sur l'électricité et qui découvrit la pile électrique en 1800. Mais la découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français A. Becquerel [1] a obtenu une tension électrique en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte. En 1873, W. Smith [2] a démontré l'existence du phénomène de conductivité dans le sélénium. Après quatre ans, les chercheurs W.G. Adams et R.E. Day [3] ont découvert l'effet photovoltaïque du sélénium. Depuis cette date, les recherches n'amenèrent pas des grands progrès, mais en 1914 le rendement de conversion de 1% est atteint avec la cellule de sélénium. Plusieurs années plus tard, des recherches ont conduit à développer les cellules solaires et surtout leur rendement. En effet, En 1954, la première cellule à base de silicium monocristallin de rendement élevé (6%) ont été fabriquée aux Bell Telephone Laboratories (USA) par D. M. Chapin et al. [4]. Dans la même année, D.C. Reynolds et al. [5] ont réalisé des hétérojonctions

de type CuS/CdS de même rendement. Cette recherche est encouragée par la naissance de l'industrie spatiale qui cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. En effet, en 1958 les Américains lancent un satellite Vanguard qui est alimenté par des piles photovoltaïques. Tous les grands laboratoires, tel que le centre national de la recherche scientifique (C.N.R.S, France), s'intéressent à cette nouvelle technologie et ont réalisé et développé des cellules photovoltaïques dans les années soixante du siècle passé. Les premiers travaux concernant les photopiles à base de CuInSe₂ monocristallin reviennent à Wagner et al. [6]. En effet, ils ont préparé des hétérojonctions (p-n) CuInSe₂/CdS à partir d'un monocristal de CuInSe₂ sur lequel une couche mince de CdS avait été déposée (5-10 μm), dont les rendements sont de l'ordre de 5%. Après la crise pétrolière, la conversion photovoltaïque a été envisagée comme une ressource potentielle d'énergie pour le grand public. A cette fin, la réduction du prix et l'amélioration de leurs performances (rendement,...) sont devenues des impératifs. Des cellules solaires à base de couches minces ont donc été développées.

I.3. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces

Dans la réalisation des cellules solaire en couches minces, il existe trois filières principales :

- la filière du silicium polycristallin (x-Si) et/ou amorphe (a-Si:H)
- la filière tellure de cadmium (CdTe) / sulfure de cadmium (CdS)
- la filière des composés chalcogénures à structure chalcopyrite basé sur le CuInSe₂ (CIS)

Il est à noter qu'il existe aussi une autre filière à base de composé III-V (principalement GaAs), qui reste une filière à coût élevé, utilisée particulièrement dans le domaine spatiale.

I.3.1. La filière silicium

a) silicium poly (ou multi) cristallin (x-Si)

Le procédé de fabrication du silicium polycristallin consiste à obtenir un lingot sous forme carré à partir de déchets de silicium de l'industrie électronique en fusion (moins coûteux que le silicium monocristallin), refroidis axialement et ensuite découpé en plaquettes minces à l'aide d'une scie à fil, très performante, ce qui permet de diminuer notablement les pertes dues au découpage à la scie diamantée. Aujourd'hui, les rendements de conversion dépassent les 16% dans cette filière [7,8]. Les rendements des cellules en silicium polycristallin reste moins bons comparés à ceux des cellules en silicium monocristallin, mais se sont les cellules les plus utilisées pour la production électrique (meilleur rapport qualité/prix).

Il est à noter que les cellules en silicium monocristallin sont produites à partir de silicium tiré (méthode de Bridgman, méthode de Czochralski ou celle de la zone fondue flottante (FZ)), puis découpé en plaquettes circulaires. Notons que le rendement des cellules solaires à base de silicium monocristallin a été augmenté jusqu'à 20% pour des surfaces de 4 cm² [9]. Malgré les très bons rendements obtenus, le coût de ces cellules demeure très élevé.

b) silicium amorphe (a-Si:H)

Le silicium amorphe a-Si possède un gap optique de l'ordre de 1,7 eV, un gap donc plus élevé que le silicium cristallin. Il peut être diminué de quelques dixièmes d'électron-volt en implantant de l'hydrogène. Son coefficient d'absorption de la lumière visible est 50 fois supérieur à celui du silicium cristallin. Il absorbe donc la lumière beaucoup plus fortement; une couche de 1 µm d'épaisseur suffit à capter le rayonnement reçu sur terre. En pratique, l'épaisseur des jonctions peut descendre jusqu'à 0,2 µm. La technique la plus utilisée pour fabriquer les cellules au silicium amorphe est le dépôt par plasma. En effet, les couches de silicium amorphe hydrogéné sont déposées directement sur des substrats de verre à partir de la décomposition du silane (SiH₄) dans une enceinte sous vide secondaire. Malgré des rendements dépassant légèrement les 10% ont été réalisés avec ce type de cellules, leurs performances diminuent sensiblement avec le temps.

I.3.2. La filière CdTe

Le matériau CdTe (groupe I-VI) est intéressant du fait de ses propriétés optiques optimales. En effet, ce matériau possède un gap optique direct, de l'ordre de 1,5 eV, et une forte absorption qui permet en moins de 2 µm d'épaisseur d'absorber la quasi-totalité du spectre visible. Le CdTe (type p) est ordinairement couplé avec le CdS (type n) pour former une hétérojonction. Cette filière a été une des premières étudiées (1963) [10]. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS /SnO₂/ verre sont apparues en 1969 [11] et le premier module CdS/CdTe date de 1972 [12]. Les résultats de laboratoire sont très intéressants avec notamment un rendement de l'ordre de 16% a été obtenu sur des photopiles à base de CdTe par une équipe de chercheurs de l'université de Floride [13]. Industriellement, un rendement de 10,5% a été obtenu en usine par Matsushita sur un module de 1375 cm². Cependant, les inconvénients de cette filière tels que la sensibilité des cellules à base de CdTe à l'humidité, le coût élevé de leur production et surtout la présence de cadmium qui est toxique et dangereux à l'environnement (polluant) restent les défauts principaux qui ont freiné le développement de cette filière.

I.3.3. La filière chalcopyrite Cu-III-VI₂

La filière des composés chalcogénures à structures chalcopyrites basés sur le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) est actuellement plus prometteuse que les filières précédentes pour les photopiles solaires. En effet, les composés ternaires chalcopyrites Cu-III-VI₂ comme le CuInSe₂ (ou CIS), CuGaSe₂ (ou CGS) et CuInS₂ possèdent des caractéristiques électriques et optiques très satisfaisantes pour donner un meilleur rendement. Une couche d'épaisseur de 1,5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire. Les alliages de CuInSe₂ ont été étudiés surtout par Boeing, puis par le NEREL aux Etats-Unis, Matsushita au Japon et en Europe par Siemens Solar (ex- ARCO) et ZSW à Stuttgart. Pratiquement, le CuInSe₂ est le matériau le plus prometteur des composés ternaires de cette filière. Ce composé (type p) est couramment déposé sur le CdS (type n). Théoriquement, le rendement de cette hétérojonction peut atteindre 25%. Cependant, le CIS possède une faible bande interdite (~ 1 eV), qui est plus petite que la valeur idéale des absorbeurs de cellules solaires (1,40 eV), ce qui limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement photovoltaïque. Pour l'élargir, on allie l'indium soit au gallium (Cu(In,Ga)Se₂ ou CIGS) ou à l'aluminium (Cu(In,Al)Se₂ ou CIAS), ou bien on remplace partiellement le sélénium par du soufre (CuIn(S,Se)₂), (Tableau I.1). Dans le cas du CIGS, Cette méthode permet une augmentation continue de la bande interdite (E_g) jusqu'à 1,5 eV et plus, mais ne donne pas nécessairement des rendements élevés de façon proportionnelle avec l'élargissement de ces bandes (tableau I.1 et figure I.1). En effet, l'introduction de gallium non seulement élargit la bande interdite mais introduit aussi du désordre et donc des défauts dans les couches. Les meilleurs rendements photovoltaïques en laboratoire, 19,5% [14,15], sont obtenus pour une couche mince de bande interdite égale à 1,14 eV; au-delà, des problèmes électriques apparaissent. Il est à noter que le rendement théorique des cellules à base de CIGS est 27,5%. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement commercial de 14,3 % a été obtenu par la compagnie Showa Shell sur 51 cm², avec des modules de type Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO/MgF₂ [16].

Couche absorbante	E_g (eV)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η_{exp} (%)	Réf
CuInSe ₂ (CIS)	1,02	515	41,2	72,6	15,4	[17]
	0,95	484	36	75	13,2	[18]
CuGaSe ₂ (CGS)	1,68	861	14,2	67,9	8,3	[19]
CuInS ₂	1,53	729	21,8	71,7	11,4	[20]
Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	1,14	693	35,34	79,4	19,5	[14]
	1,12	689	35,71	78,12	19,2	[21]
	1,20	678	35,22	78,65	18,8	[22]
CuIn(S,Se) ₂	1,12	/	/	/	15,2	[23]
Cu(In,Al)Se ₂ (CIAS)	1,16	621	36,0	75,5	16,9	[24]

Tableau I.1: Caractéristiques de quelques couches absorbantes en hétérojonction avec CdS. Ces couches ont été obtenues par coévaporation.

E_g : bande interdite, V_{oc} : tension de circuit ouvert, J_{sc} : densité de courant de court circuit, FF: facteur de forme et η_{exp} : rendement expérimental.

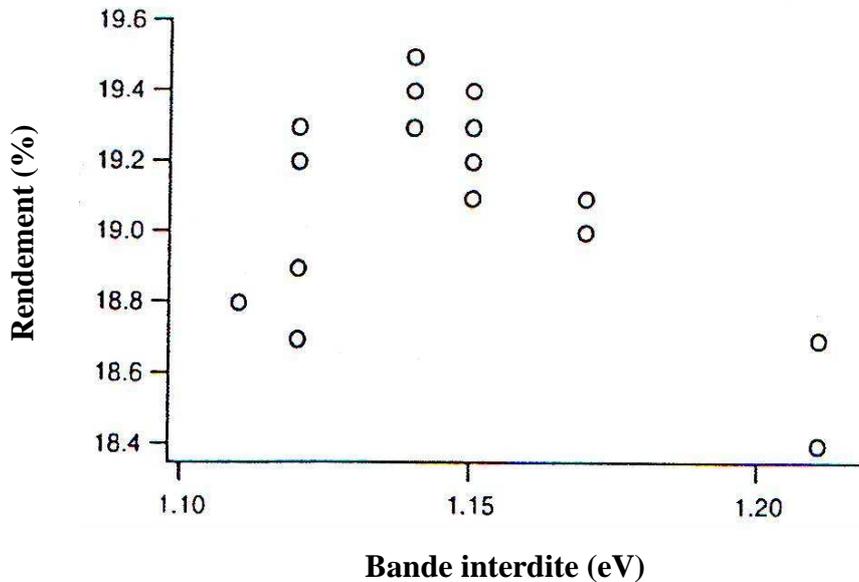
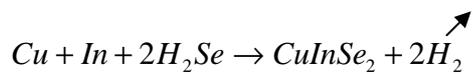


Figure I.1: Rendements obtenus en laboratoire des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS/Mo/verre en fonction de l'énergie de la bande interdite ($Ga/(In+Ga) \sim 0,3$) [15].

I.4. Méthodes de synthèse des dépôts en couches minces

Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante Cu(In,Ga)Se₂ de modules à hauts rendements jusqu'à présent sont la coévaporation et le dépôt séquentiel (processus à deux étapes). La technique de coévaporation consiste à évaporer les éléments constituant le composé, initialement placés dans un ou plusieurs creusets (généralement en tungstène) chauffés par un passage de courant électrique, sur un substrat. La synthèse de couches minces de CuInSe₂ par la méthode de dépôt séquentiel consiste à évaporer une couche de Cu/In, qui forme le film précurseur, sur un substrat chaud et ensuite sa sélénisation. La réaction de sélénisation s'écrit :



D'autres auteurs [25] ont utilisé un empilement de couches Cu/In/Se comme précurseur. Le problème majeur dans la réalisation des dépôts de CuInSe₂ par cette méthode est l'utilisation de H₂Se qui est toxique et mortel à quelques ppm.

Dans le but de réduire le coût de production des modules solaires, d'autres techniques sont utilisées pour obtenir des dépôts de Cu(In,Ga)Se₂ telles que l'évaporation flash [26], le dépôt par bain chimique (CBD)[27], la pulvérisation [28,29] et l'évaporation par laser [30] et l'électrodépôt [31].

Dans le cas général, les méthodes susceptibles d'obtenir des dépôts en couches minces sont classées en deux grandes catégories :

I.4.1. Dépôt par évaporation physique (P.V.D : Physical Vapor Deposition), qui comporte notamment :

a) La pulvérisation cathodique sous vide (Sputtering) : le principe consiste à bombarder la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs (généralement des ions d'argon Ar⁺). L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes arrachés se condensent sur un substrat porté à haute température pour former la couche. Ces ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique (continu ou en radio-fréquence (r.f)) sous basse pression (0,02-0,2 torr). Cette technique permet de déposer quasiment tous les matériaux, d'obtenir des couches minces

de composition identique à celle de la cible et offre la possibilité de préparer des dépôts à grandes surfaces.

b) L'évaporation thermique sous vide: Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est à dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. L'évaporation des matériaux peut être réalisées par différents processus qui sont généralement:

* un ou plusieurs creusets chauffés à des températures spécifiques optimisées, par un passage d'un courant électrique. Ces creusets contiennent des éléments qui sont évaporés simultanément et qui sont placés à une certaine distance du substrat.

* un bombardement électronique (Electron Gun) de la cible à évaporer. En effet, des électrons émis par un filament de tungstène chauffé à haute température (de 2500°C à 2800 °C) et sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créée par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset où est placé le matériau à évaporer qui s'échauffe sous l'effet du bombardement d'électrons jusqu'à sa température d'évaporation. Le creuset est refroidi par une circulation d'eau pendant le bombardement des électrons.

* un arc électrique où l'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode.

* une induction où le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

* un faisceau laser, qu'on utilise en vu d'obtenir un dépôt en éjectant les particules dans le vide.

I.4.2. Dépôt par voie chimique

a) Dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D : Chemical Vapor Deposition) : cette technique s'adresse au corps gazeux et nécessite l'utilisation d'un substrat porté à température élevée. En effet, la méthode consiste à introduire les éléments constituant le dépôt sous forme de gaz dans une chambre sous vide (basse pression). Les vapeurs de gaz réagissent chimiquement avec la

surface du substrat pour former le dépôt. Les dépôts peuvent être soit conducteurs ou semi-conducteurs soit isolants.

b) Dépôt par voie électrolytique (Electrodépôt) : c'est une technique utilisée pour les corps liquides. En effet, le dépôt est réalisé sur un substrat conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées.

I.5. Les différents composants de la photopile et leurs propriétés

I.5.1. Les différents composants de la photopile

Il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces (figure I.2), qui sont:

- le substrat: généralement en verre
- un contact ohmique inférieur ou arrière: souvent le Mo
- une couche absorbante: dans notre cas le CuInSe₂ ou le CuGaSe₂, de type p
- une couche tampon: le plus utilisé c'est le Cds ou bien le ZnS, de type n
- un oxyde transparent conducteur (OTC): ZnO, ITO
- un contact ohmique supérieur ou avant (grille métallique): Ni-Al ou Cr-Al

La lumière réfléchi à la surface de la cellule ne peut être absorbée et transformée en énergie. Pour la solution de ce problème, une couche anti-réflexion (MgF₂), de 100 nm à 200 nm, est parfois déposée à la surface (couche transparente) pour éviter au maximum la réflexion de photons par la surface de la couche absorbante, c'est à dire elle minimise les pertes de réfléchissement. Cette couche augmente ainsi la conversion photonique et par conséquent, le rendement de la cellule augmente.

Il est à noter que le choix de ces matériaux n'est pas au hasard. Ils doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien adaptées que nous allons décrire.

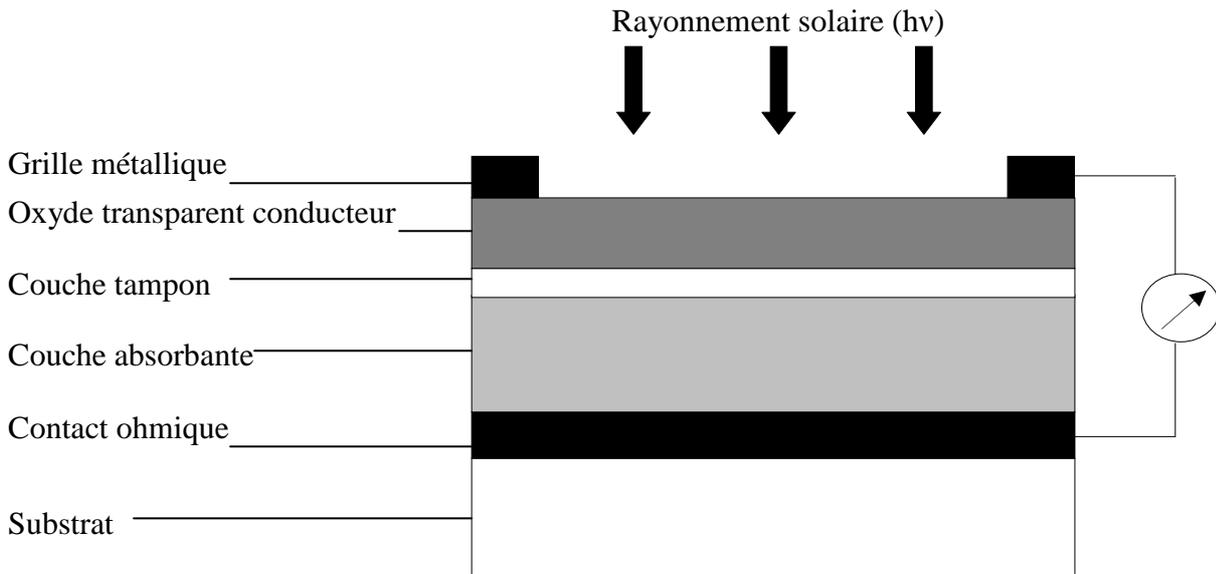


Figure I.2: Schéma simplifié représente la structure d'une cellule solaire en couches minces à base de chalcogénures.

I.5.2. Propriétés des composants de la photopile

I.5.2.1. Le substrat

Le verre sodé est le type de substrat le plus utilisé. On peut aussi utiliser des substrats souples (type Upolex) ou métalliques.

Afin d'obtenir une bonne adhérence, un nettoyage du substrat est nécessaire. Pour le nettoyer, il existe différentes méthodes qui sont décrites dans la littérature. Dans notre travail, nos substrats sont nettoyés avec de l'eau savonneuse pour la décontamination de la surface, puis ils subissent un rinçage à l'eau déionisée et finalement ils sont soufflés à l'aide d'un flux d'azote pour les sécher. Après ces étapes, les substrats sont immédiatement introduits dans le réacteur sous vide.

I.5.2.2. Le contact ohmique inférieur

Le matériau utilisé comme électrode inférieure (contact arrière), doit posséder la plus faible résistance de contact possible avec le matériau absorbant. L'interface entre les deux couches doit donc présenter très peu de défauts. Plusieurs matériaux utilisés, mais le plus souvent utilisé est le molybdène (Mo) qui est choisi comme le meilleur contact ohmique

inférieur [32,33] à cause de sa faible résistance, sa stabilité et sa bonne adhérence avec les couches absorbantes du type Cu(In,Ga)Se₂.

I.5.2.3. La couche absorbante

La couche absorbante est la couche qui génère les paires électron-trous sous l'effet des photons solaires. Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau dont les propriétés optiques qui sont un coefficient d'absorption élevé dans le domaine du visible et une largeur de la bande interdite de préférence directe, comprise entre 1,1 et 1,7 eV. Un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} permet de réduire l'épaisseur nécessaire de couche jusqu'à 1 à 2 μm pour absorber tout le rayonnement solaire. Les faibles épaisseurs permettent de diminuer les besoins en matériau surtout lorsque son coût est élevé, et aussi de simplifier les processus de synthèse. Quant aux propriétés électriques, sa conductivité doit être de l'ordre de $10^{-2} - 1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ et de préférence être de type p, puisque les électrons générés sous l'effet des photons solaires incidents ont une meilleure mobilité que les trous qui seraient générés par un type n. Pour les propriétés physico-chimiques, il faut que le matériau reste stable et ne contient pas des éléments nocifs (polluants) pour l'environnement.

I.5.2.4. La couche tampon

La couche tampon c'est la couche qui est située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/oxyde transparent conducteur est directement réalisé, on peut obtenir une hétérojonction photovoltaïque mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est nécessaire d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés, pour optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

- La largeur de la bande interdite du matériau constituant la couche tampon doit être comprise entre 2,4 et 3,2 eV (très transparent) permettant une transition souple entre celle du semi conducteur et celle de l'OTC.
- Le matériau de cette couche doit avoir une conductivité de type n afin de former la jonction avec la couche absorbante (conductivité de type p). De plus, sa conductivité doit être très faible à celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, afin d'éviter les effets de fuites de courant.
- Morphologiquement, elle doit être très homogène, pour éviter tout effet de court circuit au niveau des inhomogénéités (joints de grains) de la couche absorbante.

- L'interface entre les deux couches, tampon et absorbante, doit présenter le minimum de défauts, afin de piéger le moins de porteurs possible. De plus, la couche ne doit pas contenir d'éléments nocifs ou polluants.

Généralement, les couches tampons utilisées dans la photopile à base de Cu(In,Ga)Se₂ sont le CdS et le ZnS. A cause des problèmes d'environnement suscités par la présence de Cd (élément toxique et polluant) dans la couche tampon CdS, il faut donc l'éviter dans la fabrication des cellules solaires. Il est à noter que A. Drici [34] dans une étude sur une photopile à base de CIGS a utilisé une couche tampon autre que le CdS, le ZnS, dite " β -In₂S_{3-3x}O_{3x} (BISO)".

I.5.2.5. La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

On peut dire que le rôle principal de cette couche est d'assurer la collection des porteurs pour la photopile. Ses propriétés doivent être les suivantes:

- La transmission des couches doit dépasser 80% du rayonnement solaire. Leurs transparences sont liées à leurs valeurs de bandes interdites. Ces couches doivent donc posséder des largeurs de bandes supérieures à 3,5 eV afin de ne pas absorber les photons du spectre solaire.
- Il faut que le matériau constituant la couche transparente conductrice possède une valeur de la conductivité la plus grande possible. Généralement, elle est supérieure à $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau le plus efficace, mais son coût est élevé. Actuellement, l'oxyde le plus utilisé est le ZnO dopé à l'aluminium (ZnO : Al), puisque son rapport performance/coût est excellent.

I.5.2.6. Le contact ohmique supérieur (grille métallique)

Le contact supérieur ou avant, doit avoir la plus faible résistance possible avec l'oxyde transparent conducteur. Généralement ce contact est constitué d'une fine couche de nickel ou chrome (≈ 50 nm) recouverte d'une couche d'aluminium plus épaisse (2000 nm).

I.6. Principe de fonctionnement de la photopile

La cellule photovoltaïque est un composant optoélectronique qui absorbe l'énergie de la lumière solaire et la transforme directement en courant électrique. Elle est réalisée à l'aide de matériaux semi-conducteurs, c'est à dire ayant des propriétés intermédiaires entre les conducteurs et les isolants. Une cellule solaire sera obtenue en constituant une jonction de deux zones de type opposées appelée jonction PN (figure I.3). La jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique (silicium), soit une hétérojonction, c'est à dire

une jonction avec deux semi-conducteur différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal – semi-conducteur. Dans le cas de la cellule du silicium, la jonction p-n s'effectuée par deux dopages différents (type n (exp: dopage au phosphore) et type p (exp: dopage au bore)). En effet, lorsqu'on réalise la jonction, le système total est déséquilibré: dans la zone P, il y a un excès de trous tandis que dans la zone N, il y a un excès d'électron. Ce déséquilibre va entraîner deux phénomènes opposés. D'une part, les électrons de la zone N migrent vers la zone P où les électrons sont porteurs minoritaires (phénomène de diffusion). De même, les trous de la zone P vont migrer vers la zone N. Cette diffusion va avoir tendance à uniformiser les charges dans tout le dispositif. En effet, celles-ci vont se recombiner, d'où une neutralité électrique. Cependant, au niveau de la jonction, cette neutralité n'est pas satisfaite. En effet, on trouve dans la région P des atomes accepteurs, soit une charge locale négative et dans la région N des atomes donneurs, soit une charge locale positive. Il s'est donc créé un dipôle aux abords de la jonction et un champ électrique dont dérive une différence de potentiel (d.d.p). Le principe général de fonctionnement de la photopile est comme suit: lorsque le rayonnement arrive sur la cellule solaire, une partie sera réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule. L'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde. Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite ($E > E_g$) dans le semi-conducteur (couche absorbante) génèrent des paires électrons-trous. Ces charges électriques sont séparées par le champ électrique qui apparaît au voisinage de la jonction et collectées entre une grille face avant et un contact ohmique réalisé face arrière de la cellule (voir figure I.2). Si ces électrodes sont reliées à un circuit extérieur, un courant électrique circule. Par conséquent, le dispositif devient générateur électrique sous l'effet de la lumière.

Il existe donc trois phénomènes physiques, intimement liés et quasi-simultanés pour que cette conversion se produise:

- l'absorption de photons dans le matériau
- la conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres
- la collecte des charges

D'après ces phénomènes, il est clair que les matériaux constituant la cellule doivent avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque.

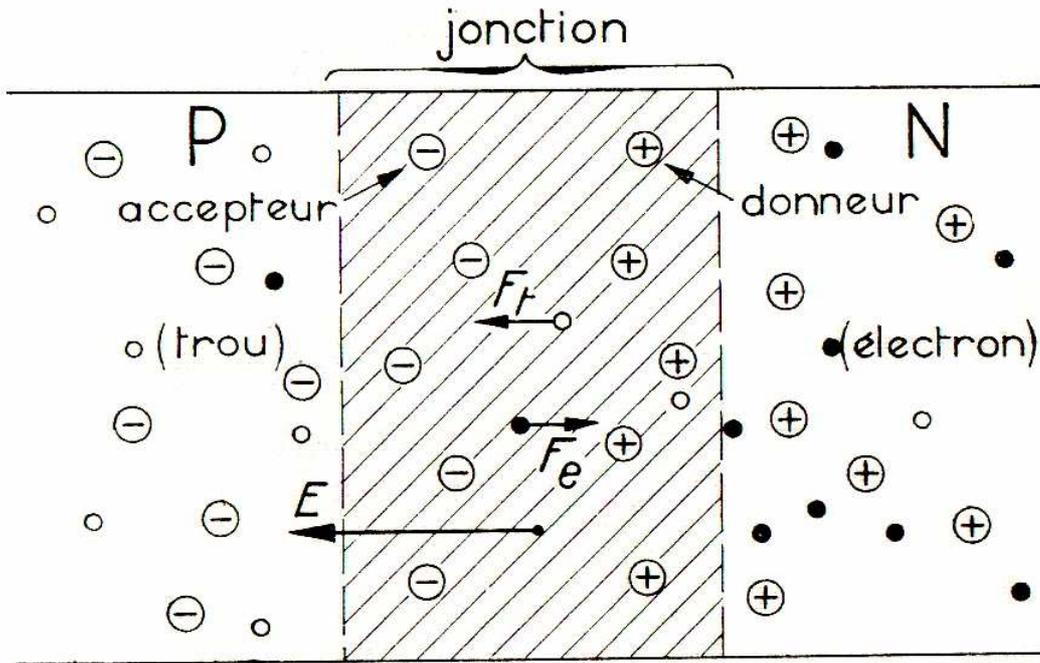


Figure I.3: Schéma simplifié d'une jonction PN. La figure représente seulement les impuretés et les porteurs. Dans la jonction, le semi-conducteur se comporte comme un diélectrique puisque le champ électrique \vec{E} chasse les porteurs. F_e et F_t sont respectivement les forces appliquées sur un électron et un trou.

I.7. Généralités sur les éléments de base

Dans le tableau I.2, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se, utilisés dans la synthèse des matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

paramètres	Cu	In	Ga	Se
Masse atomique (g / mole)	63,546	114,818	69,72	78,96
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Densité à 300 k (g / cm^3)	8,96	7,31	5,907	4,79
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1083,4	156,61	29,78	217

Température				
d'ébullition (°C)	2595	2080	2403	685
Conductivité :				
Electrique (10 ⁶ /cm Ω)	0,596	0,116	0,0678	10 ⁻¹²
Thermique (W/cm K)	4,01	0,816	0,406	0,0204
Potentiel d'ionisation (1 ^{er}) (eV)	7,726	5,786	5,999	9,752
Electronégativité	1,9	1,78	1,81	2,4
Rayon atomique (pm)	127,8	155-162,6	122,1	116

Tableau I.2: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se.

I.8. Structure cristalline et diagrammes de phases

I.8.1. Structure cristalline

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont des composés ternaires de la famille (I-III-IV₂), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont :

* La sphalérite, de structure analogue à celle de la zinc blende, ZnS, (figure I.4), possède une maille cubique où l'occupation des sites tétraédriques est au hasard (phase désordonnée). En effet, les cations sont distribués aléatoirement sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques. Le groupe d'espace associé à cette structure est $F\bar{4}3m$.

* La chalcopyrite, appartient au système tétragonal et dont la structure est ordonnée. Chaque atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium, tandis que chaque atome de sélénium a deux voisins de cuivre et deux voisins d'indium. La maille élémentaire renferme huit atomes de sélénium, quatre atomes de cuivre et quatre atomes d'indium (figure I.5). Le groupe d'espace associé à cette structure est $I\bar{4}2d$.

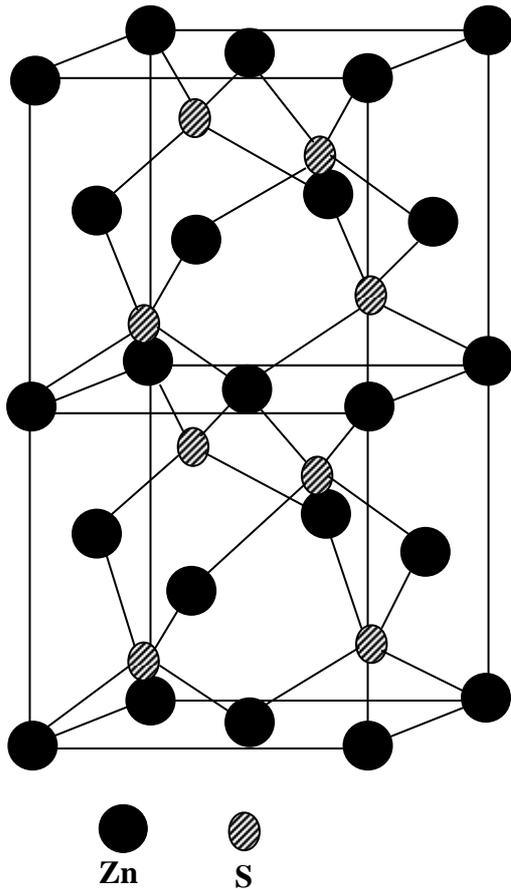


Figure I.4: Structure de la maille élémentaire du zinc blende (ZnS).

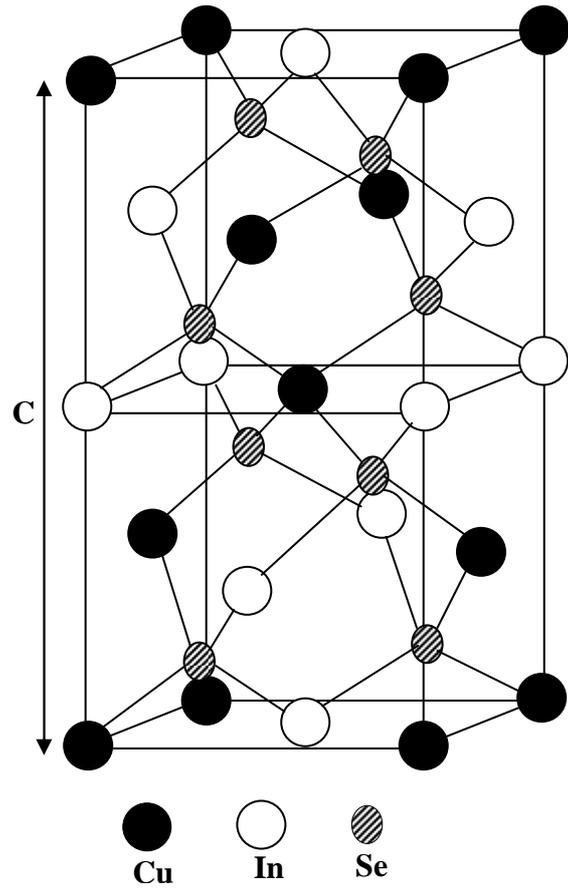


Figure I.5: Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du $CuInSe_2$.

On peut considérer que la maille de la chalcopyrite consiste en deux mailles de zinc blende (ZnS), avec les atomes de cuivre et d'indium occupant les mêmes sites du réseau dans les mailles du haut et du bas, alternativement. Le rapport de la maille c/a dans les matériaux de structure chalcopyrite est généralement différent de la valeur idéale 2. La valeur $(2 - (c/a))$ est la mesure de la distorsion tétragonale. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le chalcogène (Se) ne se situe pas au centre d'un tétraèdre régulier formé par deux cations (Cu) et deux anions (In). Dans le cas de la structure chalcopyrite, Jaffe et Zunger [35] ont montré que l'on pouvait introduire un paramètre u qui rendrait compte de la distorsion de réseau. Ainsi les distances cation-chalcogène et anion-chalcogène sont exprimées par:

$$R_{Cu-ch} = a[\mu^2 + (1 + (c/2a)^2)/16]^{1/2}$$

$$R_{In-ch} = a[(\mu - 1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2)/16]^{1/2}$$

où a et c sont les paramètres cristallins.

Le déplacement μ de l'anion de sa position idéale est donnée par: $\mu = 1/4 + (\alpha/a^2)$. α est l'écart des longueurs des liaisons, qui s'écrit: $\alpha = R^2_{Cu-Se} - R^2_{In-Se}$. La valeur de μ après calcul est égal à 0,224 dans le cas du CuInSe₂ [35] ($a = 5,784 \text{ \AA}$ et $b = 11,620 \text{ \AA}$).

Nous présentons dans le tableau I.3, les coordonnées des différents atomes (Cu, In et Se) dans la maille élémentaire de CuInSe₂ à structure chalcopyrite.

Cu	(0,0,0)	(1/2,0,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,1/2,3/4)
In	(1/2,1/4,0)	(0,1/2,1/4)	(0,0,1/2)	(1/2,0,3/4)
Se	(3/4,1/4+ μ ,1/8)	(1/4,3/4- μ ,1/8)	(1/4- μ ,1/4,3/8)	(3/4+ μ ,3/4,3/8)
	(3/4,1/4- μ ,5/8)	(1/4,3/4+ μ ,5/8)	(1/4+ μ ,1/4,7/8)	(3/4- μ ,3/4,7/8)

Tableau I.3: Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du CuInSe₂.

I.8.2. Diagrammes de phases

Plusieurs auteurs ont étudié les diagrammes de phases des systèmes (Cu-In-Se) [36,37,,38] et (Cu-Ga-Se) [39],(figure I.6 et figure I.7) . Dans le tableau I.4 nous présentons les valeurs de l'énergie libre ΔG° pour le CuInSe₂ et certaines phases secondaires à la température 298 K [40]. A partir de ce tableau, on remarque que les phases CuInSe₂, Cu₂Se et In₂Se₃ sont les plus probables de se former en raison de leurs très faibles énergies libres.

D'après le diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃, le CuInSe₂ se forme à partir d'une température égale à 980 °C. La sphalérite est la phase la plus stable thermodynamiquement à haute température ($T > 800 \text{ °C}$). Cette phase peut être maintenue à température ambiante par un refroidissement rapide et le réarrangement en chalcopyrite est possible suivant un traitement thermique adéquat.

Il existe plusieurs domaines monophasés à la température ambiante, qui sont fonction de la concentration des deux pseudo-binaires constitutifs. Le composé CuInSe₂ cristallise sous forme chalcopyrite (les phases γ , γ' et γ'') avec un domaine de solubilité de In₂Se₃ dans le CuInSe₂ (côté riche en In), mais dans la région où existe un léger excès de Cu₂Se (côté riche en Cu), les deux phases Cu₂Se et CuInSe₂ coexistent.

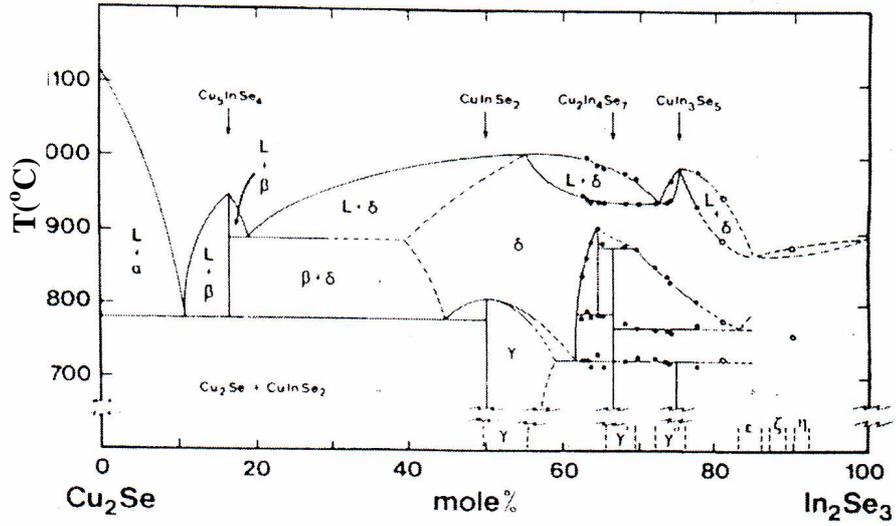


Figure I.6: Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ d'après [38].

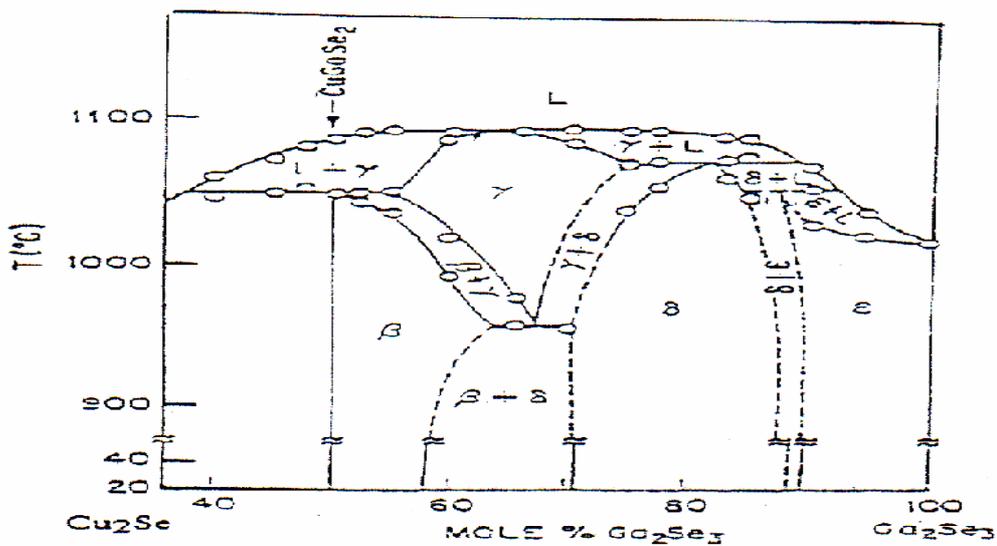


Figure I.7: Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ d'après [39].

Phases	ΔG (K. cal. Mole ⁻¹)
CuInSe ₂	- 48,185
In ₂ Se ₃	-75,065
InSe	- 26,883
Cu ₂ Se	- 17,108
CuSe	- 10,203
CuSe ₂	- 7,58

Tableau I.4: Energies libres obtenues dans les conditions normales de température et de pression pour le CuInSe₂ et des phases secondaires [40].

Le tableau I.5 montre les structures et les paramètres cristallins concernant le CuInSe₂ et quelques phases secondaires qui peuvent exister dans ce composé, d'après les références [34,41,42].

Phase	Structure cristalline	Paramètres cristallins (Å)	Référence
CuInSe ₂	Chalcopyrite	a = 5,798 c = 11,466	[34]
		a = 5,782 c = 11,620	[41]
InSe	Hexagonale	a = 4,003 c = 24,955	[42]
In ₂ Se	Orthorhombique	a = 15,303 b = 12,296 c = 4,060	[42]
In ₂ Se ₃	Hexagonale	a = 7,11 c = 19,25	[41]
Cu _{2-x} Se	CFC	a = 5,739	[41]
Cu ₂ Se	Tétraгонаle	a = 11,52 c = 11,76	[41]
Cu ₇ Se ₄	Hexagonale	a = 4,272 c = 5,272	[42]

Tableau I.5: paramètres cristallins du composé chalcopyrite CuInSe₂ et des phases secondaires d'après [34,41,42].

T. Gödecke et al. [43] sont parmi les auteurs qui ont étudié de façon détaillée la ligne d'attache Cu₂Se-In₂Se₃ près de la phase CuInSe₂. Le diagramme de phase pseudo-binaire est présenté sur la figure I.8. D'après ce diagramme on remarque que trois principales phases (α , β , δ) autour du CuInSe₂ peuvent exister entre les phases binaires Cu₂Se-In₂Se₃. La phase nommée α désigne la phase chalcopyrite du CuInSe₂ est localisée entre la phase δ qui représente la phase haute température de structure sphalérite et la phase β qui désigne la phase des composés à défauts ordonnés ODC (Ordered Defect Compound) comme le CuIn₃Se₅, CuIn₅Se₈, Cu₃In₇Se₁₂,... [44,45,46]. Ces composés ont des bandes interdites de 1,21, 1,28 et 1,17 eV [45] respectivement. La valeur de la bande interdite du CuInSe₂ est 1,04 eV [47,48]. Des auteurs [45] ont montré théoriquement que des paires de défauts $2V_{Cu} + In_{Cu}$ ont des énergies de formation très faibles et expliquent la formation des ODC. Les composés pauvres en cuivre tels que CuIn₃Se₅ et CuIn₅Se₈ peuvent exister sur la surface ou dans les joints de grains du CuInSe₂ et jouent un rôle très important dans le rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de CuInSe₂ [49]. Le composé CuIn₃Se₅ a une structure stannite (groupe d'espace est $\bar{I}42m$), de paramètres cristallins $a = 5,554 \text{ \AA}$ et $c = 11,518 \text{ \AA}$ et obéissant à la règle d'extinction $h + k + l = 2n$ [50]. Par ailleurs, T. Maeda et al. [51] ont montré théoriquement que l'énergie de formation du défaut $2V_{Cu} + In_{Cu}$ dans le CuInSe₂ dépend fortement des potentiels chimiques des éléments constituant ce composé, contrairement au défaut $2V_{Cu} + Ga_{Cu}$ dans le CuGaSe₂. Ces auteurs ont trouvé aussi que l'énergie de formation de $2V_{Cu} + In_{Cu}$ dans le CuInSe₂ est plus petite que celle du $2V_{Cu} + Ga_{Cu}$ dans le CuGaSe₂. Le diagramme de phase pseudo-binaire de la figure I.8 montre aussi que la phase unique CuInSe₂ (phase chalcopyrite) aux basses températures se situe dans une zone relativement étroite et le maximum du domaine d'élargissement proche de 25% de cuivre. Aux hautes températures, autour de 500 °C, les couches minces formées possèdent un domaine de phase chalcopyrite (α) qui s'élargit vers le côté riche en indium. Ce domaine contient des compositions typiques (22-24 at.% Cu) pour les couches de bonnes qualités qui rentrent dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques. Le meilleur rendement jusqu'à maintenant a été obtenu à partir des cellules à base de composé quaternaire CIGS avec un rapport Ga/(In + Ga) de l'ordre de 0,3 [14,15].

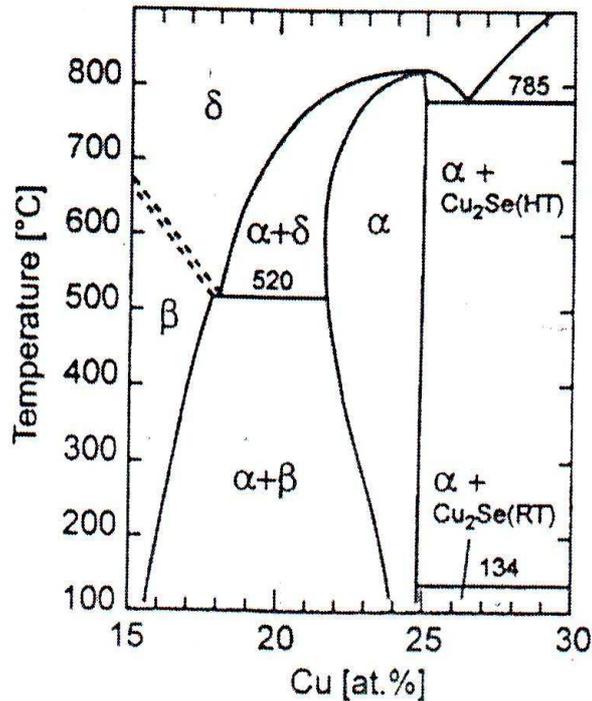


Figure I.8: Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ d'après T. Gödecke [43].

I.9. Propriétés physiques

Le nombre de publications sur les composés semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ croît d'une façon remarquable, à cause de leurs importances (propriétés électriques et optiques,...) dans les applications pratiques dans le domaine de la fabrication des dispositifs optoélectroniques, tels que les détecteurs photovoltaïques, cellules solaires,...etc [49,52]. Le CuInSe_2 est le premier membre de cette famille des composés, originalement étudié par Hahn et al en 1953 [53]. Ce composé présente un meilleur rendement comparativement aux autres composés ternaires (15,4 [17]). Les autres composés prometteurs de la filière chalcopyrite Cu-III-VI₂ jouant le rôle d'absorbeur sont principalement le CuInS_2 , CuGaSe_2 et CuGaS_2 . Nous reportons dans le tableau I.6 quelques propriétés physiques des matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

Propriétés	CuInSe_2	CuGaSe_2	Unités	Réf. (CIS)	Réf. (CGS)
Paramètres cristallins :					
a	5,782	5,60	Å	[54]	[55]
b	11,619	10,99	Å		
Masse atomique	336,284	291,186	g/mole		
Densité	5,77	5,57	g.cm^{-3}	[56]	[57]

Température de fusion	986	897	°C	[58]	[59]
Volume atomique moyen	2,46x10 ⁻²³		cm ³	[56]	
Largeur de la bande interdite (E _g)	1,04	1,68	eV	[47]	[63]
Température de Debye (θ _D)	221,9	245	K	[60]	[60]
Constante diélectrique :					
basse fréquence	13,6	11		[56]	[64]
haute fréquence	8,1	8		[56]	[65]
Rapport (m [*] _e /m _e)	0,09			[61]	
(m [*] _h /m _e)	0,73	1,2		[62]	[66]
Température caractéristique des phonons optiques	395	394	K	[56]	[67]
Vitesse longitudinale du son dans le matériau	2,18x10 ⁵	3,02x10 ⁵	cm.s ⁻¹	[56]	[67]

Tableau I.6: *Quelques propriétés physiques des composés ternaires CuInSe₂ et CuGaSe₂.*

I.10. Propriétés électroniques

Contrairement aux matériaux chalcopyrites II-IV-V₂ qui possèdent des caractéristiques similaires à leurs homologues des composés binaires III-V, la structure de bandes d'énergie des composés ternaires Cu-III-VI₂, tels que le CuInSe₂ et le CuGaSe₂, se caractérise par rapport aux semi-conducteurs binaires II-VI de structures ZnS par une structure complexe de la maille élémentaire de la chalcopyrite et par conséquent, le calcul de la structure électronique devient difficile. En effet, la maille élémentaire est constituée de 8 atomes, présente moins de symétrie et s'accompagne d'une distorsion des réseaux tétraédriques. De plus, l'influence due à la participation des orbitales d des atomes nobles (Cu) dans les liaisons hybrides avec les états s et p de l'anion (Se dans le cas du CuInSe₂ et CuGaSe₂) rend l'application des approximations du pseudo-potential difficile. Cependant, plusieurs études théoriques [68,69] ont été faites pour définir la structure de bandes d'énergie des composés chalcopyrites du groupe Cu-III-VI₂. Les théories de H. Neumann [68] et de J. L. Shay et al. [69] se sont basées sur la compréhension des structures des composés binaires. En effet, ces auteurs ont décrit la levée de dégénérescence de la bande de valence au point Γ de la zone de Brillouin, qui existe dans le cas des composés binaires II-VI du fait de l'action simultanée du champs cristallin Δ_{cf} et de l'interaction spin-

orbite Δ_{so} . Ils prédisent dans leurs modèles qu'il existe trois transitions directes de la bande de valence vers la bande de conduction. On présente dans la figure I.9 le diagramme de la structure de bandes d'énergie pour un composé de structure chalcopyrite d'après H. Neumann [68]. Les trois transitions possibles sont A: Γ_{6v}^5 vers Γ_{6c}^1 , B: Γ_{7v}^4 vers Γ_{6c}^1 et C: Γ_{7v}^5 vers Γ_{6c}^1 . A noter ici que J. L. Shay et al. [69] ont trouvé à partir des mesures réalisées par électroreflectance sur un monocristal de CuInSe₂ que les valeurs des bandes interdites correspondants aux trois transitions A, B et C sont respectivement 1,04, 1,04 et 1,27 eV. Les matériaux ternaires I-III-VI₂ ont des bandes interdites relativement plus faibles en comparaison avec celles de leurs homologues binaires II-VI. Des études réalisées par électroreflectance [69,70] ont permis de calculer Δ_{cf} et Δ_{so} , et leurs valeurs sont respectivement 0,006 eV et 0,233 eV. Le signe positif du Δ_{cf} dans le CIS a été confirmé récemment par des mesures de photoconductivité à haute résolution. La valeur trouvée de Δ_{cf} est très faible à cause de la faiblesse de la compression tétragonale $2 - c/a$. La valeur de Δ_{so} déduit directement à partir de l'écart entre les deux transitions directes. De plus, la valeur obtenue de Δ_{so} est plus petite que celle rencontrée dans le CdS (0,42 eV) ou le ZnSe (0,43 eV). Pour le CuGaSe₂, les valeurs trouvées des bandes interdites correspondantes aux transitions précédente sont respectivement 1,68, 1,75 et 1,96 eV [71]. Les mêmes auteurs ont trouvé expérimentalement que Δ_{cf} et Δ_{so} dans ce composé sont respectivement égale à -0,09 eV et 0,23 eV. Les paramètres de la bande de valence de ces composés sont obtenus à 300 K. Les composés CuInSe₂ et CuGaSe₂ sont donc des semi-conducteurs à gap direct.

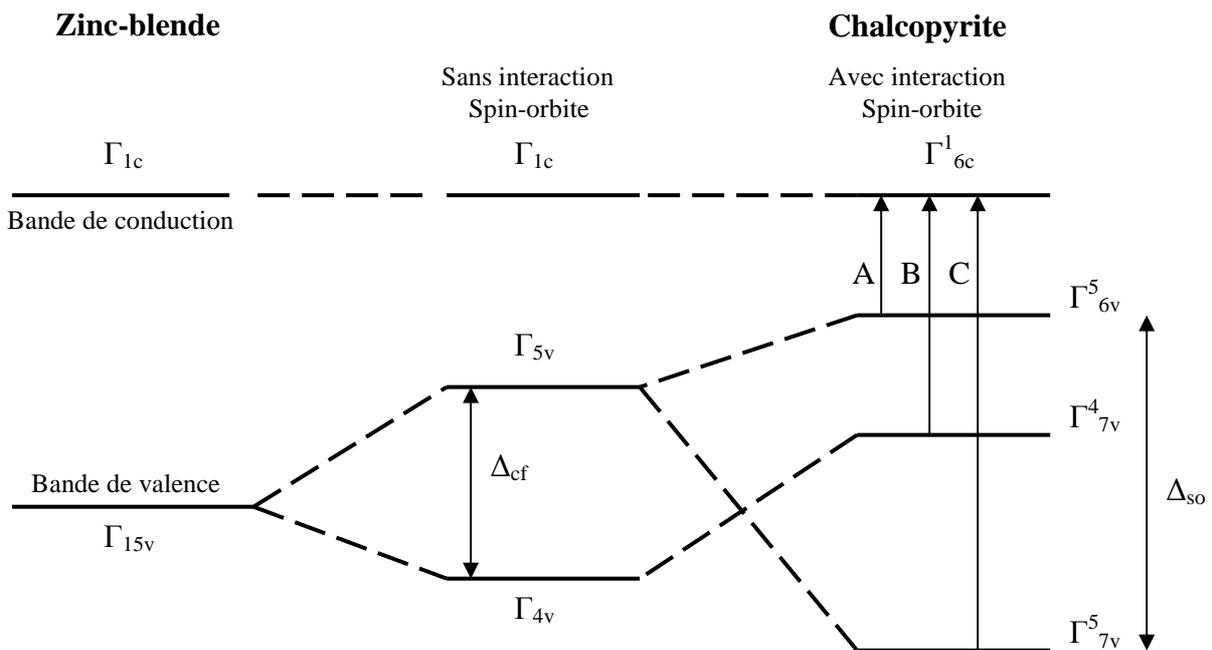


Figure I.9: Structure de bandes et les transitions possibles dans un composé de structure chalcopyrite, d'après H. Neumann [68].

I.11. Propriétés optiques

Les matériaux semi-conducteurs susceptibles d'être utilisés pour la conversion photovoltaïque doivent avoir une largeur de bande interdite adaptée au spectre solaire et un fort coefficient d'absorption.

Le composé ternaire CuInSe₂ qui est utilisé comme une couche absorbante est un candidat très prometteur pour obtenir des cellules photovoltaïque en couches minces. En effet, ce matériau se distingue des autres matériaux photovoltaïques (Cds, x-Si, a-Si : H, CdTe,...) par un coefficient d'absorption très élevé [35] (figure I.10). Des mesures typiques des coefficients d'absorption montrent que les valeurs de ceux-ci dépassent $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour des énergies de photons supérieures à 1,4 eV et même plus importante que $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à des énergies de 1,8 eV dans le cas du CuInSe₂ en couche mince [72]. Ceci correspond à une absorption de 90 % des photons d'énergies de 1,4 eV sur une couche d'épaisseur de 1 μm et une absorption de 90 % des photons d'énergies de 1,8 eV sur une couche de 200 nm. Des coefficients d'absorption similaires ont été mesurés dans des monocristaux de CuInSe₂ [73]. Ainsi, pour fabriquer des cellules en couches minces à un moindre coût, le matériau CuInSe₂ est très intéressant. Ce composé possède une grande stabilité et assure la fiabilité des photopiles au cours du temps. D'autre part, Tuttle et al. [74] ont montré que les propriétés optiques des matériaux sont influencées par les écarts à la stoechiométrie.

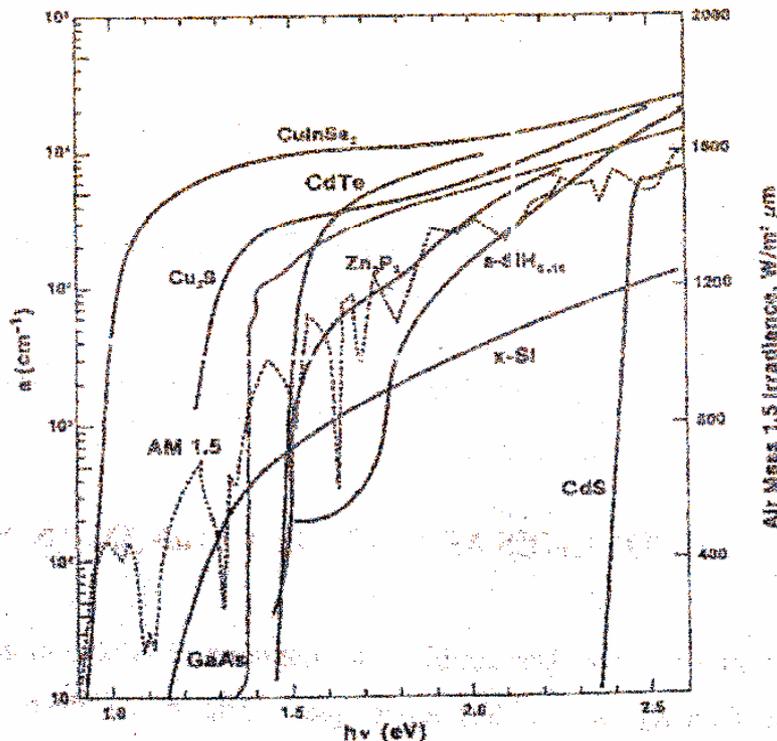


Figure I.10: Variation du coefficient d'absorption du composé CuInSe₂ comparé à d'autres matériaux en fonction de l'énergie $h\nu$ [35].

Comme le CuInSe₂, le composé CuGaSe₂ possède un coefficient d'absorption important, de l'ordre de 10⁴ cm⁻¹. Les deux composés CuInSe₂ et CuGaSe₂ présentent des largeurs de bandes interdites à transitions directes, respectivement de l'ordre de 1,04 [48] et 1,68 eV [63]. Ces largeurs des bandes interdites sont en bon accord avec le spectre solaire, rendant ces deux matériaux particulièrement bien adaptés à la conversion photovoltaïque.

La figure I.11 montre des valeurs des largeurs de bandes interdites (E_g) de quelques composés semi-conducteurs chalcopyrites en fonction des paramètres cristallins [75]. Plusieurs de ces composés (couches absorbantes) ont des bandes interdites bien adaptées pour la conversion photovoltaïque (1-1,6 eV) et ont un bon accord de maille avec le ZnS ou le CdS (couches tampons) pour réaliser une cellule idéale.

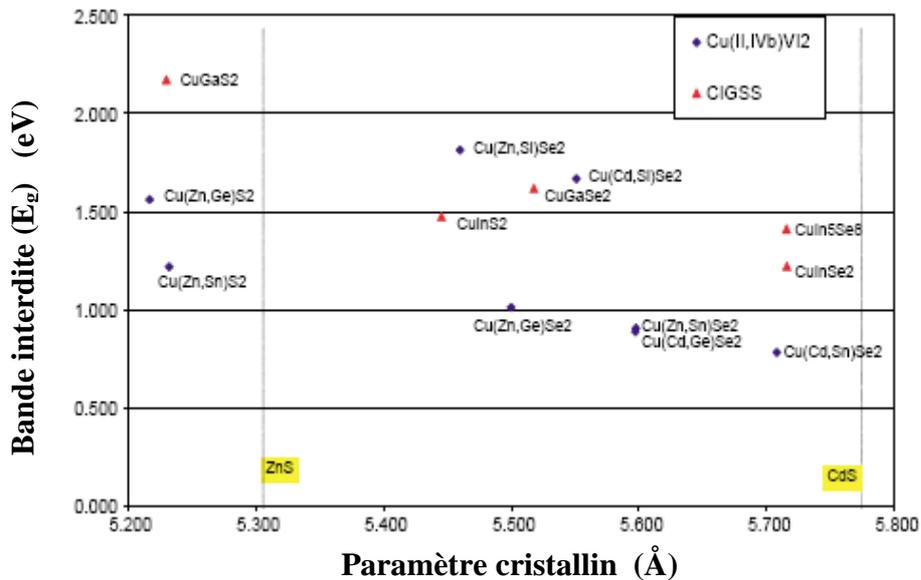


Figure I.11: Largeurs de bandes interdites estimées en fonction des paramètres cristallins calculés pour quelques composés chalcopyrites [75].

En ce qui concerne le coefficient d'absorption (α), ce dernier peut s'écrire selon l'équation suivante [68] :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}, \text{ dans le cas d'une transition directe permise.}$$

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{3/2}, \text{ dans le cas d'une transition directe interdite.}$$

avec les paramètres :

A , une constante qui dépend de la densité des états associée au photon absorbé

$h\nu$, l'énergie des photons incidents

E_g , l'énergie de la bande interdite

Il est montré [76] que la bande interdite du CuInSe₂ (gap direct) décroît linéairement avec l'accroissement de la température entre 77 et 300 K, alors qu'elle correspond à $E_g = E_g(T = 0K) - aT^2/(b+T)$ aux basses températures, où a et b sont des constantes. dE_g/dT (77-300 K) dans ce composé est égale à $(-2 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ eV.K}^{-1}$ [68].

I.12. Propriétés électriques

Outre les propriétés optiques, les propriétés électriques des matériaux utilisés dans les photopiles sont aussi des données importantes afin d'obtenir un rendement photovoltaïque élevé. Ces propriétés sont gouvernées par les défauts intrinsèques et extrinsèques. En effet, le ternaire CuInSe₂ peut présenter une conductivité de type p ou de type n suivant sa composition, c'est-à-dire, elle dépend du pourcentage des éléments (Cu, In et Se) constituant le matériau. Des auteurs [77] ont montré qu'on peut varier le type de conductivité en agissant sur les rapports Cu/In et Se/[Cu+In]. Ces rapports sont donc des paramètres importants pour contrôler le type de conductivité. D'après le tableau I.7, les matériaux riches en cuivre se distinguent par une faible résistivité et sont de conduction de type p. Lorsque la composition est riche en indium, la résistivité et le type de conduction dépendent du pourcentage de sélénium. Rockett et al. [78] ont donné aussi un diagramme de phase du système ternaire Cu-In-Se qui montre la relation entre le type de défaut, la composition et le type de conduction (figure I.12). En effet, les couches minces riches en sélénium et qui contiennent des lacunes de cuivre et d'indium (accepteurs) sont de type p. Ainsi, les couches minces riches en indium avec une composition de sélénium proche de la ligne d'attache Cu₂Se-In₂Se₃, vont avoir leurs propriétés dominées par la présence d'un défaut d'antisite indium sur un site de cuivre, In_{Cu}, (donneur) et des lacunes de cuivre, V_{Cu}, (accepteur). La formation simultanée de ces deux défauts de charges différentes provoque une compensation et les matériaux sont de type p ou de type n. Les couches minces riches en cuivre devraient contenir des défauts accepteurs antisites Cu_{In} (cuivre sur un site d'indium), donnant lieu à une forte conduction de type p. Les lacunes d'indium qui sont également présentes dans ce cas, sont des accepteurs et n'altèrent pas le type de conduction.

D'autre part, la conductivité dans le composé CuInSe₂ augmente avec l'accroissement du rapport Cu/In pour n'importe quel type de conduction (n ou p) [79]. En effet, dans le cas de la conduction de type p l'accroissement de ce rapport rend les propriétés électriques dominées par la présence d'un défaut antisite qui est le cuivre sur un site d'indium (Cu_{In}) et des lacunes d'indium (V_{In}). Ces deux défauts sont accepteurs et lorsque le Cu/In croît, la concentration des trous augmente et il en résulte une augmentation de la conductivité. Il est à noter que Varela et al [80] ont observé le même comportement dans leur étude sur des couches minces de CuInSe₂. Par ailleurs, C. Guillén et al. [81] ont expliqué l'augmentation de la conductivité dans le CuInSe₂ (type p) par le rôle dominant que joue l'excès de cuivre. En effet, ce dernier en court-circuitant les joints de grains et il réduit leur barrière de potentiel.

[Se] / [Cu+In] > 1		[Se] / [Cu+In] < 1	
[Cu] / [In] > 1	[Cu] / [In] < 1	[Cu] / [In] > 1	[Cu] / [In] < 1
Type p résistivité faible	Type p résistivité moyenne ou type n résistivité forte	Type p résistivité faible	Type p résistivité forte ou Type n résistivité faible

Tableau I.7: Type de conduction dans le CuInSe₂ en fonction des concentrations des éléments constituant ce matériau d'après Saman et al. [77].

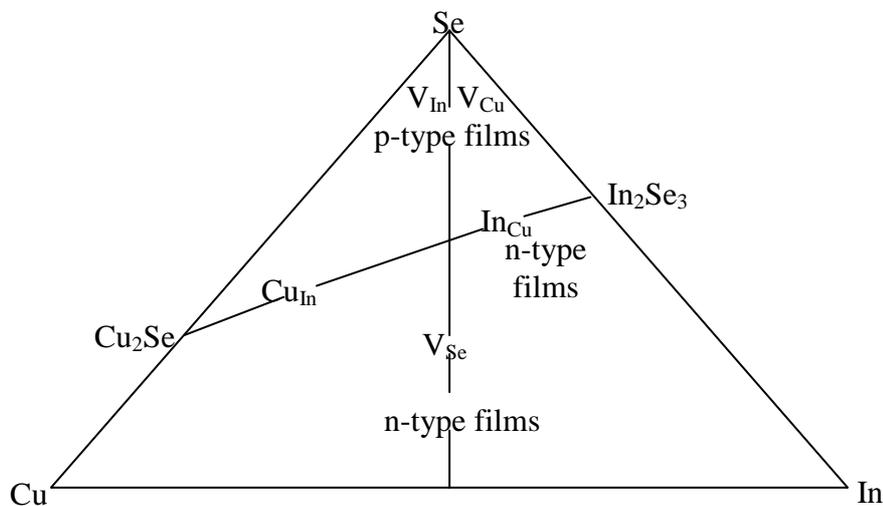


Figure I.12: Diagramme de phase du système ternaire Cu-In-Se comporte le type de conduction et les défauts probables dans la région du CuInSe₂ presque stoechiométrique [78].

Wasim [56] a montré à partir des mesures électriques sur des monocristaux de CuInSe₂ que les trois niveaux donneurs d'énergies de 8, 80, 180 meV sont associés respectivement aux défauts indium sur un site de cuivre (In_{Cu}), lacunes de sélénium (V_{Se}) et indium en interstice (In_i). Il a montré aussi que les niveaux accepteurs d'énergies de 30, 80 et 400 meV sont probablement associés respectivement aux lacunes de cuivre (V_{Cu}), lacunes d'indium (V_{In}) / ou cuivre sur un site d'indium (Cu_{In}) et aux Fe⁺² sur un site d'indium (F⁺²_{In}). D'autre part, Schön et al. [82] ont trouvé dans leur étude de la photoluminescence de CuGaSe₂ (monocristaux) que les valeurs des énergies d'ionisation des défauts V_{Cu}, V_{Se} et In_{Cu} sont respectivement 45, 60 et 25 meV. Il est à noter que S. B. Zhang et al. [45,46,83] ont calculé théoriquement les niveaux des différents défauts intrinsèques qui peuvent se former dans les matériaux CuInSe₂ et CuGaSe₂. D'après ces auteurs, les valeurs théoriques des niveaux accepteurs légers de défauts V_{Cu} et V_{In} dans le CIS sont respectivement 30 et 170 meV.

Nous montrons dans le tableau I.8 les énergies de formation des différents défauts intrinsèques susceptibles d'exister dans le CuInSe₂ [84,85].

Défauts intrinsèques	Energies de formation (eV)	Type de défaut
In _{Cu} (In sur un site de Cu)	1,4	donneur
Cu _{In} (Cu sur un site d'In)	1,5	accepteur
V _{Se} (lacune de Se)	2,4	donneur
V _{Cu} (lacune de Cu)	2,6	accepteur
V _{In} (lacune d'In)	2,8	accepteur
Cu _i (Cu en interstice)	4,4	donneur
In _{Se} (In sur un site de Se)	5,0	donneur
Se _{In} (Se sur un site d'In)	5,5	accepteur
Cu _{Se} (Cu sur un site de Se)	7,5	accepteur
Se _{Cu} (Se sur un site de Cu)	7,5	donneur
In _i (In en interstice)	9,1	donneur
Se _i (Se en interstice)	22,4	accepteur

Tableau I.8: Défauts intrinsèques dans le CuInSe₂, leurs énergies de formation et leurs types d'après Neumann [84,85].

Nous présentons également dans le tableau I.9 quelques propriétés de transport électrique du CuInSe₂ en couches minces et monocristallin. Il est toutefois à signaler que le CuInSe₂ change de type de conduction s'il subit un traitement thermique sous atmosphère de sélénium [90].

Echantillons	Type	Densité des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² / V.s)	Conductivité (Ω.cm) ⁻¹	Réf
CuInSe ₂ en couches minces	p	5,6x10 ¹⁶	0,3	1,7x10 ⁻³	[86]
	p	3,5x10 ¹⁷	13,7	0,35	
	p	1,8x10 ¹⁹	8,1	5,2	
	p	2,2x10 ¹⁶	1,2	3,8x10 ⁻³	
	n	2,3x10 ¹⁵ - 1,1x10 ¹⁶	3,60-5,88	2,15x10 ⁻³ -6,14x10 ⁻³	[79]
	p	2,5x10 ¹⁶ - 5,7x10 ¹⁷	1,74-3,89	1,6x10 ⁻² - 1,6x10 ⁻¹	
	p	5x10 ⁴ - 10 ¹⁶	10 - 40	2x10 ⁻⁴ - 2x10 ⁻³	[87]
	p	10 ¹⁴ - 4x10 ¹⁵	9	/	[88]
	n	10 ¹⁶	10	10 ⁻² -5x10 ⁻²	[89]
	p	6x10 ¹⁷	1,7	0,37-1,66	
CuInSe ₂ monocristallins	n	1,1x10 ¹⁷	170	/	[91]
	p	5,0x10 ¹⁸	63	/	
	p	10 ¹⁴ -10 ¹⁸	10-100	0,02-0,3	[56]
	n	5x10 ¹⁵ -10 ¹⁷	300-800	0,1-5	[92]

Tableau I.9: Quelques paramètres électriques de CuInSe₂ monocristallin et en couches minces.

En ce qui concerne le ternaire CuGaSe₂ (CGS), ce matériau se distingue toujours par une conduction de type p pour toutes les compositions, aussi bien dans les couches minces [93] que dans les monocristaux [66,94]. Mais, on peut obtenir un matériau de type n après un dopage extérieur avec le germanium (Ge) suivi d'un recuit dans une atmosphère de zinc (Zn) [95,96].

Le tableau I.10 indique quelques propriétés électriques du CuGaSe₂. A noter ici que des cellules solaires à base de monocristaux de CuGaSe₂ ont présenté des rendements de 9,7 % [97] tandis que des rendements de 9,5 % ont été obtenus par des cellules à base de couches minces préparées par dépôt physique en phase vapeur (PVD) [98].

Echantillons	Type	Conductivité (σ) ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Mobilité (μ) ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Références
CuGaSe ₂ monocristallins	p	0,96-1,64	68,4-89,0	(0,8-1,5) x 10 ¹⁷	[55]
	p	33,86	60,3	3,5x10 ¹⁸	
	p	20	25	/	[95]
CuGaSe ₂ en couches minces	p	2,4	4,1-24,0	(1,5-18,0)x10 ¹⁸	[55]
	p	90,0	0,35	1,6x10 ²¹	
	p	40,0	19,30	1,25x10 ¹⁹	[99]
	p	25,0	20,00	0,78x10 ¹⁹	
	p	14,0	19,40	0,45x10 ¹⁹	
	p	1,3	3,12	0,26x10 ¹⁹	

Tableau I.10: Quelques paramètres électriques de CuGaSe₂ monocristallin et en couches minces.

Des calculs théoriques concernant les énergies de formation des défauts intrinsèques dans le CuGaSe₂ ont été faits par Wei et al. [46,83] et Neumann [100]. Nous les résumons dans le tableau I.11. On peut remarquer que les énergies de ces défauts sont relativement faibles. Schön et al. [82,101,102] ont montré dans leurs études de la photoluminescence de CuGaSe₂ que trois niveaux d'énergies donneurs 80, 100 et 130 meV, associés respectivement à V_{Se}, Ga_i et à Ga_{Cu}, et trois niveaux d'énergies accepteurs de 15, 50-60 et 95 meV, associés respectivement à V_{Ga}, V_{Cu} et à Se_i peuvent exister dans ce composé. Des niveaux d'énergies donneurs 120 meV [102] et 202 meV [103] ont été plutôt associés respectivement aux défauts

Ga_i et Cu_i. Les valeurs théoriques des énergies d'ionisation des défauts légers V_{Cu} et V_{Ga} (accepteurs) sont respectivement 10 et 190 meV [46,83].

Défauts intrinsèques	Energies de formations (eV)	Type de défaut	Références
Ga _{Cu} + 2V _{Cu}	0,20	neutre	[83]
V _{Cu} (lacune de Cu)	0,66	accepteur	[83]
Cu _{Ga} (Cu sur un site de Ga)	1,41	accepteur	[83]
Cu _i (Cu en interstice)	1,91	donneur	[83]
Ga _{Cu} (Ga sur un site de Cu)	2,04	donneur	[83]
V _{Ga} (lacune de Ga)	2,72	accepteur	[100]
V _{Ga} (lacune de Ga)	2,83	accepteur	[83]
V _{Se} (lacune de Se)	3,07	donneur	[100]
V _{Cu} (lacune de Cu)	3,43	accepteur	[100]

Tableau I.11: Energie de formation de différents défauts intrinsèques et leurs types de conductivité dans le CuGaSe₂.

Références du chapitre

- [1] E. Becquerel, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **9**, 561 (1839).
- [2] W. Smith, Nature (London) **7**, 303 (1873).
- [3] W. G. Adams and R. E. Day, Proc. R. Soc. London, Ser. A **25**, 113 (1877).
- [4] D. M. Chapin, C. S. Foller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. **25**, 676 (1954).
- [5] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, Phys. Rev. **96**, 533 (1954).
- [6] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. Kasper, Appl. Phys. Lett. **25**, 8 (1974).
- [7] R. Brendel, M. Hirsich, R. Plieninger and J. H. Werner, Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conf. H. S. Stephens and Assoc, Bedford, U. K, **432** (1995).
- [8] G. F. Zheng, A. B. Sproul, S. R. Wenham, M. A. Green, Proc. 25th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. Washington, D. C. IEEE. New York, 465 (1996).
- [9] S. W. Glunz, B. Koster, T. Leimenstoll, S. Rein, E. Schäffer and J. Knobloch, T. Abe, Pro. Photovo. **8**, 237-240 (2000).
- [10] D. A. Cusano, Solid-State Electron. **6**, 217 (1963).
- [11] E. I. Adirovich, Y. M. Yuoabov and G. R. Yagydev, Sov. Phys. Semicond. **3**, 61 (1969).
- [12] Bonnet and H. Rabinhorst, 9th IEEE photovoltaic Spec. Conf. IEEE NeW York, **129** (1972).
- [13] P. V. Meyers and S. P. Albright, Proc. Photovolt. Res. Appl. **8**, 161 (2000).
- [14] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, Prog. Photovol: Res. Appl. **13**, 209-216 (2005).
- [15] M. A. Contreras, M. J. Romero and R. Noufi, Thin Solid Films. **511-512**, 51-54 (2006).
- [16] K. Kushiya, I. Sugiyama, T. Tachiyuki, T. Kase, Y. Nagoya, D. Okumura , M. Sato, O. Yamase and H. Takeshita, Proc. PVSEC-9, p.143 (1996).
- [17] D. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publ, Park Ridge, NJ, (1998).
- [18] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Kean, L. Wang, J. Scifield and R. Noufi, 1st. World Conf. Photov. Sol. Conv. Hawai, 68-75 (1994).
- [19] V. Nadenau, D. Harisokos and H. Schoch, Proc. 14th EC PVSEC 1250-1253 (1997).
- [20] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Brauning, Solar Energy. Mater Cells. **67**, 159-66 (2001).
- [21] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, W. Metzger, R. Noufi, J. Nard and A. Duda, Prog. Photovolt: Res. Appl. **11**, 225 (2003).

- [22] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. **7**, 311-316 (1999).
- [23] L. Stolt, K. Granath, E. Niemi, M. Bodegard, J. Hedström, S. Bocking, M. Carter, M. Burgelman, B. Dimmler, R. Menner, M. Powalla, U. Ruhle and H. W. Schock, 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 23-27 october, 1451 (1995).
- [24] S. Marsillac, P. Paulson, M. Haimbodi, R. Birkmire, and W. Shafarm, Appl. Lett. **81** (2002).
- [25] A. Knowles, H. Oumous, M. Carter, Hill, Semicond. Sci. Tech. **3**, 1143 (1988).
- [26] B. Schumann, H. Neumann, E. Nowak and G. Kühn, Cryst. Res. Technol. **16**, 675 (1981).
- [27] K. Murali, Thin Solid Films. **167**, L19-22 (1988).
- [28] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, H. Kabasawa, A. Yoshida, J. Appl. Phys. **69**, 7714 (1991).
- [29] S. Isomura, H. Kaneks, S. Tomioka, I. Nakatni and K. Musumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 23 (1980).
- [30] H. Galindo, M. Joliet, F. Hanus, L. Laude and N. Joshi, Thin Solid Films. **170**, 227 (1989).
- [31] A. M. Fernandez, P. J. Sebastien, R. N. Bhattacharya, R. Noufi, M. Contreras and A. M. Hermann, Semicond. Sci. Technol. **11**, 964 (1996).
- [32] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, P. K. Predecki, Thin Solid Films. **260**, 26 (1995).
- [33] K. Orgassa. H. W. Schock, J. H. Werner, Thin Solid Films. 431-432, 387 (2003).
- [34] A. Drici, Thèse de Doctorat d'Etat és Science Physique, Université d'Annaba, Algérie (2004).
- [35] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B **29**, 1882 (1984).
- [36] L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, Sov. Phys. Docklady. **12**, 503 (1967).
- [37] T. F. Ciszek, J. Cryst. Growth. **75**, 61 (1986).
- [38] M. L. Fearheiley, Slar Cells. **16**, 91 (1986).
- [39] L. S. Palatnik and E. k. Belova, Izv. Acad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater. **3**, 2194 (1967).
- [40] B. Haba and C. W. Jr. Bates, Thin Solid Films. Vol. **158**, n° 1, 133-140 (1988).
- [41] N. G. Dhere, M. C. Lourenço, R. G. Dhere and L. L. Kazmerski, Solar Cells. **16**, 369-380 (1986).
- [42] H. Matsushita, T. Takizawa, Journal of Crystal Growth. **179**, 503-509 (1997).
- [43] T. Gödecke, T. Haalboom and F. Ernest, Z. metallk. **91**, 622 (2000).
- [44] S. B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **78**, 4059-4062 (1997).
- [45] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida, Physical Review. B **57**, 9642 (1998).

- [46] S.-H. Wei and S. B. Zhang, Journal of Physics and Chemistry of solids. **66**, 1994-1999 (2005).
- [47] S. Isomura, S. Shirakata and T. Abe, Solar Energy Mater. **22**, 223 (1991).
- [48] M. Dhanam, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan and M. D. Kannan, Phy. Stat. Sol. (a) **191**, 149 (2002).
- [49] J. Hedström, H. Ohlsen, and M. Bodegard, in : Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1993), p. 364.
- [50] P. Fons, S. Niki, A. Yamada, M. Uchino and H. Oyanagi, Copyright (c) JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, Vol **43**.
- [51] T. Maeda, T. Wada, Journal of Physics and Chemistry of Solids. **66**, 1924-1927 (2005).
- [52] U. Rau and H. W. Schock, Appl. Phys. A **69**, 1311 (1999).
- [53] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer and G. Storger, Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 153 (1953).
- [54] D. Suri, K. Chapdal and G. Chadha, J. Appl. Cryst. **22**, 578 (1989).
- [55] M. Rusu, P. Gashin and A. Simashkevich, Solar Energy Materials & Solar Cells. **70**, 175 (2001).
- [56] S. M. Wasim, Solar Cells **16**, 289-316 (1986).
- [57] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, 1982.
- [58] T. Iszek, J. Cryst. Growth. **70**, 405-410 (1984).
- [59] Fiche JCPDS N° 35-1100 (2001).
- [60] K. J. Bachman, F. S. L. Hsu, F. A. Thiel and M. Kasper, J. Electron. Mater. **6**. 431 (1977).
- [61] H. Weinert, H. Neumann, H. j. Höbler, G. Kühn and N. Van Nam, Phys. Status Solisi. B **81**, K 59 (1977).
- [62] T. Irie, S. Endo and S. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. **18**,1303 (1979).
- [63] D. S. Albin, J. J. Carapella, J. R. Tuttle and R. Noufi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **228**, 267 (1991).
- [64] N. N. Syrby, M. Bogdanash, V. e. Tezlevan and I. Mushcutariu, Physica. B **229**, 199 (1997).
- [65] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Carriga and N. Yamamoto, Phys. Rev. B **63**, 75203 (2001).
- [66] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire and H. Neumann, Solid State Commun. **32**, 201 (1979).
- [67] S. Siebentritt, Thin Solid Films. **480-481**, 312-317 (2005).

- [68] H. Neumann, Solar Cells. **16**, 317-333 (1986).
- [69] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schaivone, Phys. Rev. B **7**, 4485 (1973).
- [70] S. P. Grindle, Appl. Phys. Letters. **35**, 24 (1979).
- [71] J. L. Shay and B. Tell, Surface. Science. **37**, 748 (1973).
- [72] T. J. Coutts and C. R. Osterwald, Solar Cells. **22**, 195 (1987).
- [73] J. D. Meakin, Proceedings of SPIE Conference No. 543: Photovoltaics (SPIE, Bellingham, WA, 1985).
- [74] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, J. Appl. Phys. **66**, 4408 (1989).
- [75] J. M. Raulot, C. Domain and J. F. Guillemoles, Journal of physics and chemistry of Solids, **66**, 2019-2023 (2005).
- [76] C. Rincón and J. González, Solar Cells. **16**, 357 (1986).
- [77] A. N. Y. Samaan, R. Vaidhyanathan, R. Noufi, and R. D. Tomlinson. Solar Cells, **16**, 181-198 (1986).
- [78] A. Rockett and R. W. Birkmire, J. Appl. Phys. **70**, R81 (1991).
- [79] S. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan and Kh. M. Mannan, Optical Materials. **14**, 329-336 (2000).
- [80] M. Varela, J. L. Morenza, J. Esteve and J. M. Codina, J. Phys. D **17**, 2423 (1984).
- [81] C. Guillén and J. Herrero, 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Montreux. Switzerland. 815-817 (1992).
- [82] J. H. Schön and E. Bucher, Solar Energy Materials & Solar Cells. **57**, 229-237 (1999).
- [83] S.-H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger, Applied Physics Letters. **72**, 3199 (1998).
- [84] H. Neumann, Seminar, Centro de Estudios de Semiconductors, Universidad de Los Andesn, Mérida, Venezuela, November, 1984.
- [85] H. Neumann , in Verbindungshalbleiter, edited by K. Unger and H. G. Schneider (Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig. Leipzig, 1986), chap.9.
- [86] T. Olivier, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France (2000).
- [87] R. Noufi, J. Appl. Phys, Vol. **58**, n° 10, (1985).
- [88] R. A. Mickelson and W. S. Chen, Ternary and Multinary compounds, Proc. 7th Int. Conference, Colorado, Materials Research Society, 39 (September 1986).
- [89] G. Salviati and D. Seuret, Thin Solid Films. **104**, L75-L78 (1983).
- [90] H. Neumann and R. Tomlinson, Solar Cells. **28**, 301 (1990).
- [91] H. Neumann, E. Nowak and G. Kühn, Cryst. Res. Technol. **16**, 1369 (1981).
- [92] C. Guillén and J. Herrero, J. Appl. Phys. **71**, 5479 (1992).
- [93] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy and R. Noufi, Solar Cells. **24**, 67 (1988).

- [94] S. M. Wasim and G. Sánchez Porras, Phys. State. Sol. (a) **79**, K 65 (1983).
- [95] J. H. Schön, N. Fabre, J. Oestreich, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, M. Klenk, N. Fabre, E. Arushanov, and E. Bucher, Appl. Phys. Lett. **75**, 2969 (1999). [96] J. H. Schön and E. Bucher, Thin Solid Films. **387**, 23-25 (2001).
- [96] J. H. Schön and E. Bucher, Thin Solid Films. **387**, 23-25 (2001).
- [97] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher and M. Ch. Lux-Steiner, Appl. Phys. A **62**, 181 (1996).
- [98] D. L. Young, J. Keane, A. Duda, J. A. M. AbuShama, C. L. Perkins, M. Romero , and R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. **11**, 535 (2003).
- [99] B. A. Mansour and M. A. El-Hagary, Thin Solid Films. **256**, 165-170 (1995).
- [100] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. **18**, 901 (1983).
- [101] J. H. Schön, K. Fess, K. Friemelt, C. Kloc and E. Bucher, INST. Phys. Conf. Ser. **152**, 59 (1998).
- [102] J. H. Schön, O. Schenker, H. Riazi-Nejad , K. Friemelt, Ch. Kloc and E. Bucher, Phys. Stat. Sol. A **161**, 301 (1997).
- [103] A. Meeder, D. Fuertes Marrón, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig and M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films. **431-432**, 214-218 (2003).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Synthèse des cristaux

Introduction

Les monocristaux CuGaSe_2 et les couches minces CuInSe_2 et CuGaSe_2 ont été obtenus respectivement par la méthode de transport en phase gazeuse (dite aussi, méthode de transport en vapeur chimique (CVT)) et la technique de coévaporation à partir de trois sources. On a choisi les deux méthodes précédentes, puisque la première nous donne la possibilité de synthèse des monocristaux de bonne qualité et de taille acceptable [1, 2, 3, 4, 5] et la seconde est la meilleure méthode de préparation de la couche absorbante de modules à hauts rendements photovoltaïques [6,7]. Outre les couches minces et les monocristaux, nous avons élaboré des échantillons de CuInSe_2 en poudre par la méthode mécano-synthèse.

II.1.1. Synthèse des monocristaux de CuGaSe_2

II.1.1.1. Préparation de l'ampoule de réaction

La croissance des monocristaux de CuGaSe_2 se fait dans une ampoule de quartz de 30 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre. Avant d'introduire les éléments dans l'ampoule, cette dernière a subi le nettoyage suivant :

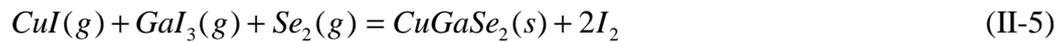
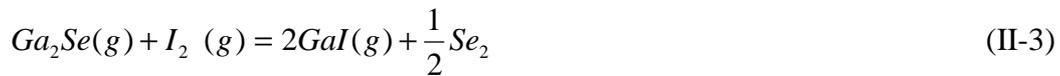
- traitement à l'acide fluorhydrique
- dégraissage à l'acétone
- rinçage à l'eau distillée
- séchage

Pour éviter toute contamination de l'ampoule, les manipulations sont faites avec des gants.

II.1.1.2. Technique de préparation des monocristaux de CuGaSe_2

L'iode est l'agent de transport utilisé dans la méthode de transport en phase gazeuse. Les produits utilisés (Cu, Ga et Se) ont un degré de pureté de 6N. On place dans l'ampoule les éléments en proportions stœchiométriques avec une masse totale ne dépassant pas cinq grammes et on ajoute l'iode (I_2) avec une concentration de 4 mg/cm^3 . Afin que l'iode et le chalcogène ne s'évaporent pendant le processus de l'évacuation (pompage), la partie de l'ampoule contenant les réactifs est placée dans un bain d'azote liquide. L'ensemble est ensuite tiré sous un vide et quand la pression est de l'ordre de 5×10^{-6} Torr on scelle l'ampoule au chalumeau et on la place directement dans un four électrique où existe un gradient de température. La température de la région chaude est 850°C et celle de la région froide (région

d'obtention de monocristaux) est 800°C. Une fois que les réactions sont terminées, le refroidissement de l'ampoule se fait lentement. Enfin, on casse l'ampoule et on trouve des petits cristaux de CuGaSe₂. Les dimensions typiques des cristaux CuGaSe₂ sont 2x8x12 mm³. Les réactions possibles lors du processus de croissance en présence de l'agent de transport I₂ sont comme suit [8]:



ou d'après [9]:



En effet, dans la partie chaude, il se produit des réactions entre l'agent transporteur (l'iode) et les éléments initiaux. Les molécules formées diffusent vers la région froide où des composés plus stables se condensent. Au fil du temps, les cristaux croissent et l'iode est libéré.

II.1.2. Synthèse des couches minces de Cu(In,Ga)Se₂

II.1.2.1. Préparation des substrats

Une grande importance est donnée à la propreté méticuleuse des substrats (surface de condensation) afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité (couches homogènes). L'adhérence est un phénomène interfacial qui dépend essentiellement de la nature des liaisons qui s'établissent entre le dépôt et le substrat. En effet, la présence de matières polluantes (poussière, vapeur d'eau, contamination organique, ...) à la surface du substrat lors de la croissance de dépôt empêche les réactions chimiques et / ou la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de trous et de porosité dans les couches déposées, ainsi qu'une

mauvaise adhérence de la couche sur le substrat. Les substrats utilisés dans ce travail sont des plaquettes de verre sodé, de dimensions 76,2 mm x 25,4 mm. Il existe différentes méthodes de nettoyage décrites dans la littérature, s'adaptant aux matériaux constituant les substrats. Nous avons choisi de nettoyer nos substrats de la manière suivante :

- nettoyage au savon
- rinçage dans l'eau déionisée
- séchage par un flux d'azote

Pour réduire les possibilités de contamination, les substrats sont manipulés avec des pincettes et introduits immédiatement dans le groupe à vide après le nettoyage.

Les substrats sont fixés sur un porte-substrat (support) en cuivre. Le chauffage du substrat est assuré par une lampe infra rouge. La température de chauffage du substrat lors du dépôt est contrôlée par un thermocouple cuivre-constantan, fixé à l'aide de la laque d'argent sur celui-ci.

II.1.2.2. Technique de préparation des couches minces de Cu(In,Ga)Se₂

Les produits des éléments Cu, In-Ga et Se ont un degré de pureté de 99,999 (5N). Une pesée des éléments précédents est effectuée avant chaque dépôt. Pour les dépôts réalisés par la méthode de coévaporation, il est important de connaître la masse nécessaire de chaque élément afin d'obtenir la stœchiométrie désirée.

La technique de coévaporation utilisée pour l'élaboration de nos dépôts en couches minces CuInSe₂ et CuGaSe₂ (figure II.1) consiste à évaporer séparément et simultanément les éléments constituant les composés précédents dans trois creusets en tungstène (creusets séparés), chauffés par un passage de courant électrique, sur des substrats en verre sodé. La distance creusets-substrat est 18 cm. En effet, après que les éléments sont introduits dans l'enceinte d'évaporation en quantités stœchiométriques, un traitement thermique du substrat à 300 °C sous une pression primaire ($\sim 10^{-3}$ torr) pendant trente minutes est effectué pour éliminer l'oxygène et les autres matières polluantes qui influent sur les propriétés physiques et chimiques des couches déposées. Ensuite, un vide de 10^{-5} - 10^{-6} torr se réalise après refroidissement. Une pression basse d'évaporation est aussi parmi les conditions nécessaires pour améliorer les propriétés des dépôts. Puis, on chauffe le substrat et lorsque la température de celui-ci atteint 500 °C, nous effectuons le chauffage du Se. On procède ensuite à évaporer les autres éléments. Le taux d'évaporation est de l'ordre de 0,1 nms⁻¹ pour les métaux et 2-3 nms⁻¹ pour le Se durant le dépôt. Le taux du dépôt est contrôlé par la température de chaque source. Il est à noter qu'avant chaque dépôt, un étalonnage des éléments Cu, In et Ga est

effectué pour déterminer la température d'évaporation de chaque élément et sa vitesse de dépôt. Les valeurs des différentes températures d'ébullition des éléments Cu, In, Ga et Se sont reportées dans le tableau I.1. La vitesse de dépôt est indiquée par une balance à quartz. Un système de refroidissement à circuit d'eau fermé est utilisé pour les contacts des électrodes de creusets afin d'éviter une élévation de température du système de chauffage des creusets lors de l'évaporation. Le dispositif à quartz est aussi refroidi par le même système durant le dépôt. La durée de dépôt est 25 minutes. Une fois que le dépôt est terminé, on refroidi progressivement l'enceinte. Finalement, un pompage est effectué afin d'éliminer les vapeurs de sélénium résiduelles très toxique qui coexistent dans l'enceinte. Dans le but d'assurer notre sécurité, on utilise un masque à gaz à chaque ouverture de l'enceinte à la fin de la synthèse du dépôt. L'épaisseur de nos couches minces est 1 μ m. Il est à noter qu'avant chaque évaporation, l'enceinte à vide est soigneusement nettoyée et dépoussiérée.

Elément	Température d'ébullition (°C)
Cu	2595
In	2080
Ga	2403
Se	685

Tableau II.1: Différentes températures d'ébullition des éléments Cu, In, Ga et Se.

Dans notre cas, le nombre des éléments à évaporer est équivalent au nombre de creusets et chaque élément est évaporé séparément à partir d'un creuset. Dans un souci d'économie et afin de rendre le dispositif d'évaporation moins encombrant, A. Drici et al. [10] ont pu obtenir des dépôts quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en évaporant les quatre éléments qui constituent la couche à partir de trois creusets.

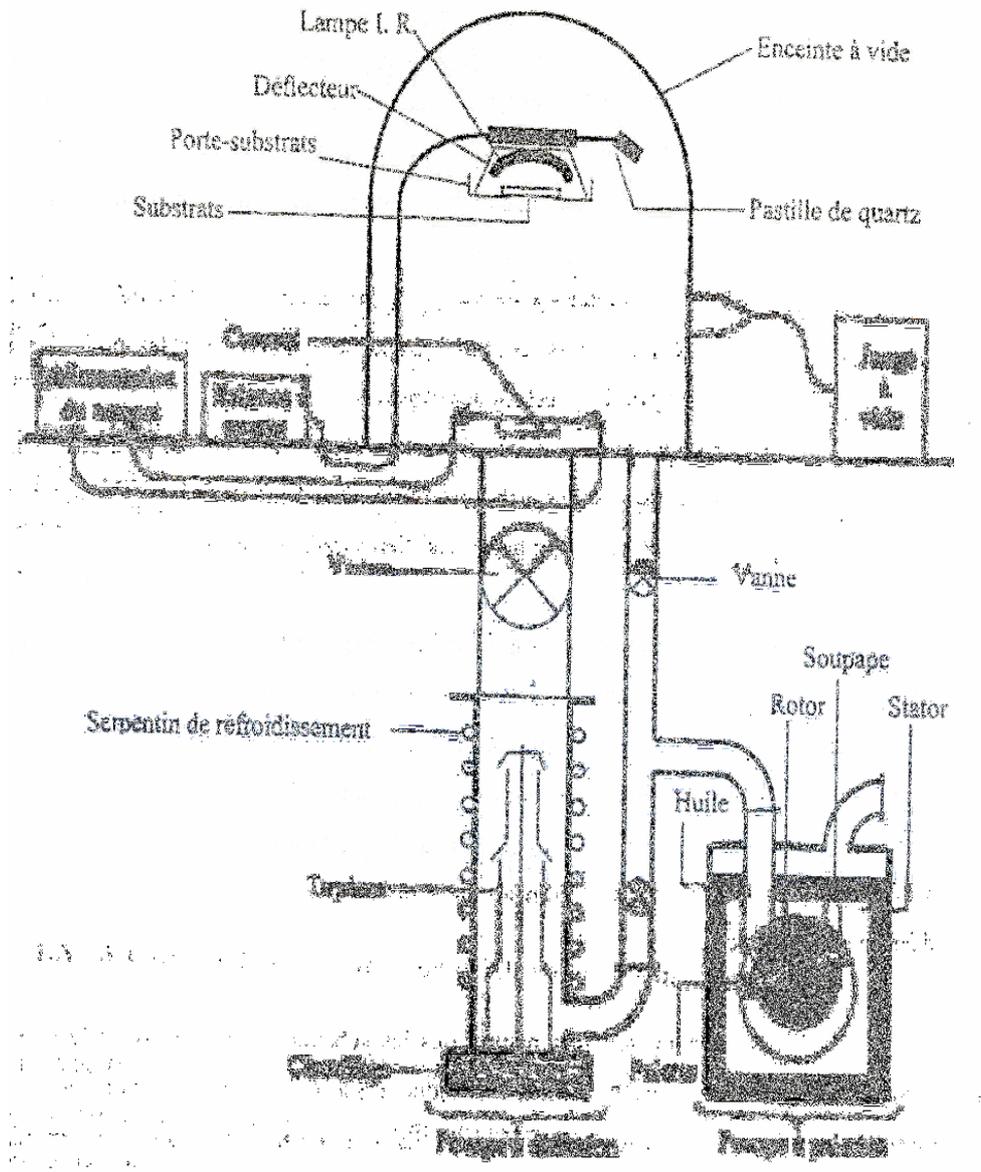


Figure II.1: L'enceinte d'évaporation et ses accessoires.

II.1.2.3. Dispositif pour l'obtention du vide

L'enceinte à vide que nous avons utilisée est une chambre cylindrique en acier inoxydable. En ce qui concerne le dispositif de l'obtention du vide, nous avons utilisé un système de pompage qui consiste à utiliser une pompe à palettes assurant le vide primaire (pression de 10^{-3} torr) et qui est associée à une pompe à diffusion d'huile surmontée d'un piège à azote liquide ; ceci permet d'obtenir un vide secondaire (pression de 10^{-5} - 10^{-6} Torr) exempt de toutes contaminations dues aux remontées des vapeurs d'huiles des pompes primaire et secondaire. La mesure du vide s'effectue par deux têtes de jauge, une pirani pour le vide primaire et une jauge à cathode froide pour le vide secondaire.

II.1.3. Synthèse de CuInSe_2 en poudre

La synthèse d'échantillon CuInSe_2 en poudre a été réalisée par la méthode "mécano-synthèse". Les éléments chimiques (Cu, In et Se) constituant ce composé sont en poudre et ont un degré de pureté de 99,999 % (5N). Ceux-ci ont été pesés en quantités stœchiométriques avec une masse totale de 2 g. La figure II.2 représente le broyeur planétaire utilisé dans cette étude (type Fritsch P-6).



Figure II.2: Photo du broyeur planétaire utilisé (type Fritsch P-6) pour l'obtention de CuInSe_2 en poudre (méthode "mécano-synthèse").

II.1.3.1. Principe de la mécano-synthèse

La mécano-synthèse (Mechanical alloying) est une technique de broyage à haute énergie qui permet d'obtenir des poudres nanométriques (1 à 100 nm) à partir des éléments purs. Cette technique a été développée par *Benjamin* pour produire des alliages à dispersion d'oxydes [11]. Elle utilise une énergie mécanique pour créer des chocs entre une poudre et des billes placées dans une jarre conduisant à des réactions chimiques et des changements structuraux [12]. La mécano-synthèse produit, en fonction de différents paramètres du broyage, des alliages hors d'équilibre, des amorphes, des solutions solides, phases cristallines métastables, des matériaux nanocristallines et des quasis cristaux [13,14,.15].

Cette technique de broyage à sec et à haute énergie, est basée sur deux processus prédominants: la fracture et le soudage (des poudres) se succédant de manière répétitive (figure II.3).

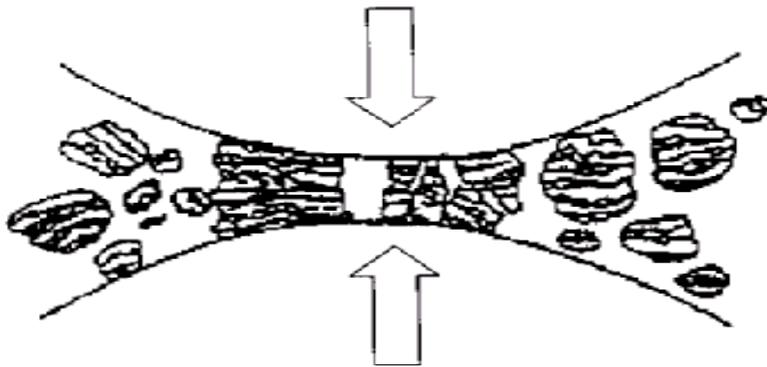


Figure II.3: Fragmentation et ressoudage des poudres lors de broyage.

II.1.3.2. Mécanisme de broyage à haute énergie

La figure II.4 montre les différentes étapes de la formation d'une solution solide pendant le broyage. Le broyage des particules à grande vitesse entraîne un processus répété de fracture et de soudage, qui donne naissance à une structure lamellaire, puis progressivement à une structure équiaxe avec une orientation aléatoire des lamelles. Après un certain temps de broyage, une solution solide se forme avec des structures désordonnées et/ou cristallines.

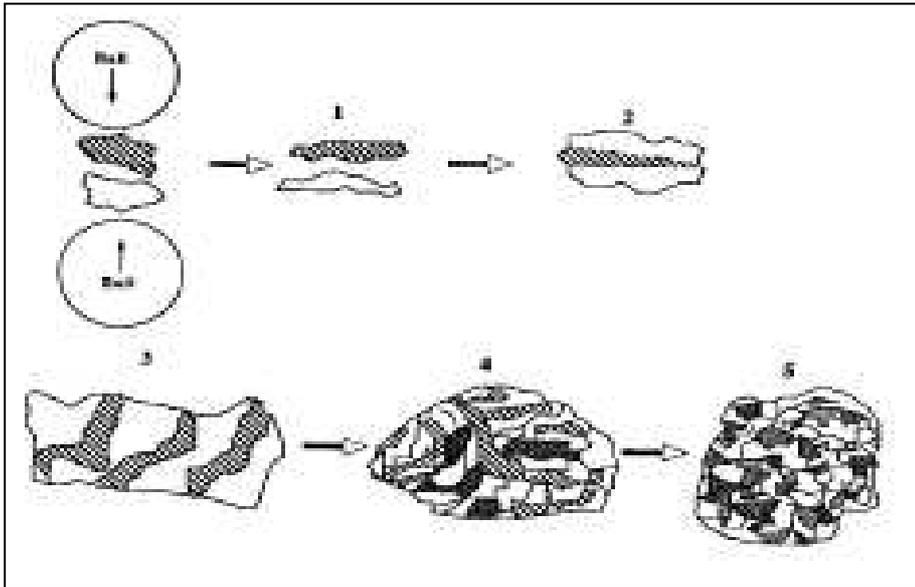


Figure II.4: Les cinq étapes de l'évolution de la poudre durant la mécano-synthèse.

II.1.3.3. Description du broyeur planétaire

C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dépose une jarre tournant dans le sens opposé du mouvement de plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs et de frottements des billes sur les parois de la jarre. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables. La figure III.5 représente le principe de fonctionnement du broyeur planétaire.

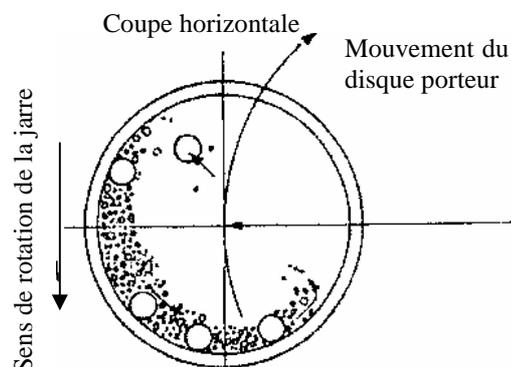


Figure II.5: Mouvement des billes à l'intérieur de la jarre.

II.1.3.4. Paramètres de broyage

Les paramètres de broyage concernant notre étude sont :

- une jarre en acier inoxydable de volume 60 ml
- cinq billes du même type d'acier de diamètre 12 mm
- la masse de poudre est 2 g de tel sorte que le rapport masse de la poudre /masse des billes est égale à 1/11
- le temps de broyage est 35 minutes alors que la vitesse de rotation égale à 300 tours/minute

A la fin des réactions, le produit a subi un pressage uniaxial (3000 psi).

Il est à noter qu'avant l'expérience, la jarre et les billes sont nettoyées au savon, dégraissées à l'acétone, puis séchées. Avant de fermer la jarre, L'oxygène a été éliminé par un flux d'argon.

II.2. Techniques de caractérisation

Dans cette section, nous décrirons le principe de travail de différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans cette étude pour déterminer les propriétés structurales, optiques et électriques de nos échantillons élaborés.

II.2.1. Etude par diffraction de rayons X

Nos couches minces CuInSe₂ et CuGaSe₂ et le matériau sous forme de poudre CuInSe₂ ont été caractérisés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D 5000 en utilisant la source de rayonnement CuK α_1 ($\lambda = 0,15406$ nm). Les mesures ont été effectuées à l'institut des matériaux de Nantes (PLC-IMN)). La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II-7})$$

où les paramètres:

hkl , les indices des plans diffractants

d_{hkl} , la distance inter-réculaire (espacement des plans)

θ_{hkl} , l'angle de diffraction

n , l'ordre de diffraction

λ , la longueur d'onde du rayonnement incident

En ce qui concerne l'estimation de la taille moyenne des cristallites, l , nous avons utilisé la formule de Scherrer, qui relie la largeur à mi-hauteur des raies à la taille moyenne des cristallites par la formule:

$$l = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II-8})$$

avec les paramètres:

l , la taille moyenne des cristallites

λ , la longueur d'onde des rayons x

D , la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction

θ , l'angle de diffraction

K , une constante qui est égale à 0,9 lorsque D est pris à mi-hauteur de la raie de diffraction. D est calculé à partir de la formule : $D^2 = B^2 - b^2$, où les deux paramètres B et b sont respectivement la largeur expérimentale et instrumentale.

Cependant, le calcul ne donne une valeur précise que pour des microcristaux de taille comprise entre 25 et 200 nm et même moins en fait [16]. Au delà, nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur ; il s'agit alors de mesures relatives. Le logiciel de traitement du D5000 nous permet d'accéder directement à B .

Les paramètres cristallins a et c sont déterminés à partir de l'expression de la distance inter-réticulaire d_{hkl} de la structure chalcopyrite qui s'écrit sous la forme:

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \cdot \quad (\text{II-9})$$

II.2.2. Mesure de l'absorption optique

II.2.2.1. Description de l'appareil

L'appareil utilisé est un spectromètre double faisceau " *CARY 2300* ". Les mesures sont effectuées à température ambiante. L'appareil couvre la gamme UV, visible et proche infra – rouge (185–3152 nm). Il est muni de deux détecteurs, un photomultiplicateur pour l'UV/ visible et un détecteur au sulfure de plomb pour le proche infra-rouge. Les sources utilisées sont une lampe au deutérium pour l'UV (185-340 nm) et une lampe au tungstène

halogène pour la gamme visible, proche IR (340–3152 nm). Notons enfin que l'enregistrement et le stockage des spectres peuvent être exécutés entièrement par ordinateur.

II.2.2.2. Principe de la mesure

Le principe physique sur lequel est basée l'absorption optique est que:

Un faisceau de lumière d'intensité I_0 tombe sur une lame mince d'épaisseur t , subit des réflexions multiples aux interfaces (figure II.6).

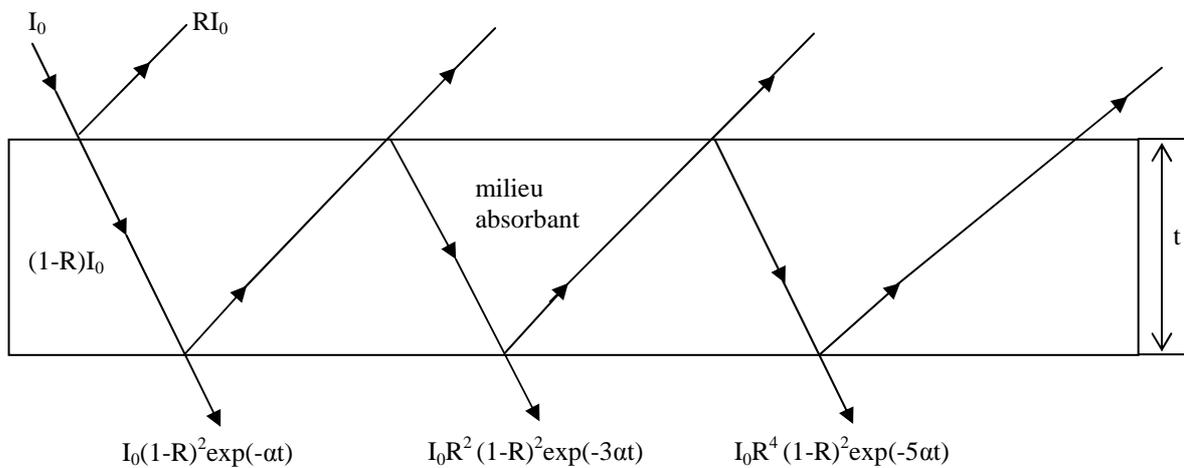


Figure II.6: Transmission d'une lame absorbante à face parallèle.

Si R est le coefficient de réflexion et α le coefficient d'absorption du milieu absorbant, l'intensité transmise, I , sera donnée par:

$$I = [(1-R)^2 \exp(-\alpha t) + R^2 (1-R)^2 \exp(-3\alpha t) + R^4 (1-R)^2 \exp(-5\alpha t) + \dots] I_0 \quad (\text{II-10})$$

Compte tenu du fait que le coefficient de réflexion R est suffisamment faible, les termes d'ordre supérieur à 4 en R sont négligeables et l'intensité transmise se réduit à:

$$I = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha t)} I_0 \quad (\text{II-11})$$

L'expérience réalisée permet la mesure du facteur de transmission, T, d'un échantillon d'épaisseur uniforme, obtenu sur un substrat transparent. Le coefficient d'absorption optique α est relié au facteur de transmission T par la relation:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1-R^2 \exp(-2\alpha t)} \quad (\text{II-12})$$

Si le produit αt est suffisamment élevé, et la réflectivité R de l'échantillon est assez faible ($\alpha t \sim 1$ et $R \sim 0,3$), l'erreur faite est nettement inférieure à 2%. L'expression de T se réduit généralement à :

$$T \sim (1-R)^2 \exp(-\alpha t) \quad (\text{II-13})$$

L'erreur introduite par l'utilisation de la dernière relation est inférieure à celles qui entachent les mesures d'épaisseur. La variation du coefficient de réflectivité R de nos échantillons avec la longueur d'onde λ n'étant pas connus, on contourne cette difficulté en faisant les mesures sur deux échantillons élaborés dans les mêmes conditions, mais d'épaisseurs différentes t_1 et t_2 . Le coefficient d'absorption optique α peut s'exprimer par:

$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \quad (\text{II-14})$$

T_1 et T_2 étant respectivement les facteurs de transmission optique des échantillons d'épaisseur t_1 et t_2 . L'influence du substrat est éliminée en comparant l'intensité I transmise par l'ensemble "couche mince-substrat", non pas à l'intensité I_0 du faisceau incident, mais plutôt à l'intensité I_δ transmise uniquement par le substrat témoin (figure II.7).

Le spectromètre enregistre la courbe de la densité optique en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Le système est géré par un micro-ordinateur ce qui permet le traitement informatique des données.

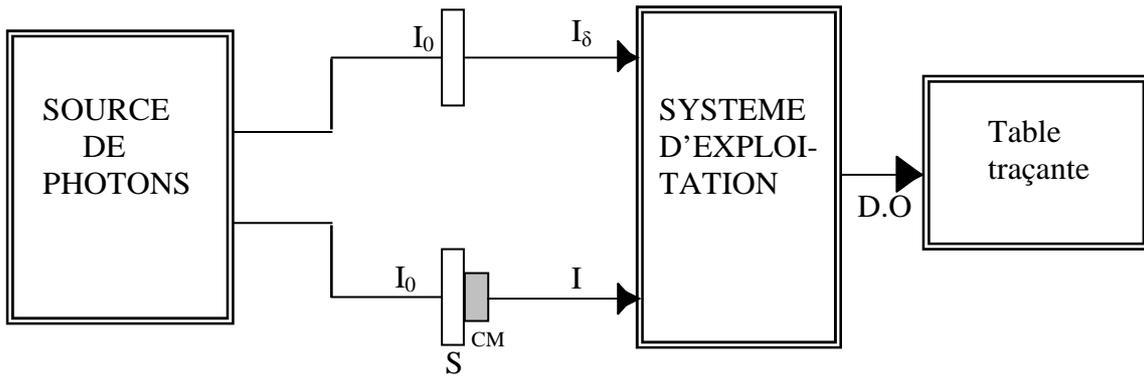


Figure II.7: Mesure de l'absorption optique.
S: substrat, CM: couche mince.

II.2.3. Etude électrique

Pour la partie de notre étude sur les caractérisations électriques des couches minces, nous avons étudié la variation de la conductivité de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 dans une gamme de température allant de 40 K à 300 K. La synthèse de ces couches minces ainsi que leurs mesures électriques en courant continu ont été faites au laboratoire LAMP de Nantes. En effet, après que ces couches sont déposées sur substrat de verre, des contacts ohmiques en or (deux pointes fines) ont été déposés par évaporation sur celles-ci. Ensuite, des fils de cuivre sont collés à la laque d'argent au niveau des contacts métalliques et reliés à un électromètre (Keithley 617) qui permet de mesurer la résistance des couches.

Dans le but de mesurer les valeurs de conductivité électrique des couches aux basses températures, nous avons utilisé un cryostat à circulation d'hélium liquide. Les mesures dans cette étude sont effectuées sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr. Le substrat est déposé sur une pièce de cuivre qui est fixée par des vis sur l'extrémité du cryostat.

La détermination des conductivités électriques des échantillons nécessite la connaissance des résistances électriques de ceux-ci et qui sont obtenues par l'électromètre de type Keithley. La conductivité (σ) est directement déduite à partir de la résistance R par la relation:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{ld} \quad (\text{II-15})$$

où L, l et d représentent respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de la couche étudiée.

En ce qui concerne l'étude électrique des monocristaux CuGaSe_2 , les mesures de conductivité électrique (σ), la densité des porteurs de charge ainsi que leur mobilité (μ_h) ont été obtenues en utilisant la méthode de Van Der Pauw [17]. L'intensité du champ magnétique appliquée lors des mesures est 2T. La mobilité de Hall a été déterminée à partir de la relation:

$$\mu_H = R_H \sigma = R_H / \rho \quad \text{et la densité des porteurs (trous) grâce à la relation: } p = \frac{1}{R_H e} \quad \text{où } R_H \text{ et } e$$

sont respectivement le coefficient de Hall et la charge de l'électron.

Références du chapitre

- [1] A. Amara, Y. Frangillo, M. J. Aubin, S. Jandl, J. M. Lopez-Castillo, and J. P. Jay-Gerin, *Phys.Rev. B* **36**, 6415 (1987).
- [2] J. M. Lopez-Castillo, A. Amara, S. Jandl, J. P. Jay-Gerin, C. Ayache and M. J. Aubin, *Phys. Rev. B* **36**, 4249 (1987).
- [3] J. H. Schön and E. Bucher, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **57**, 229-237 (1999).
- [4] J. H. Schön and E. Bucher, *Thin Solid Films.* **387**, 23 – 25 (2001).
- [5] A. Meeder, D. Fuertes Marrón, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig and M.Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films.* **431-432**, 214-218 (2003).
- [6] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abu Shama, F. Hasoon, D. L. Young, B.Egaas and R. Nouf, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13**, 209 (2005).
- [7] M. A. Contreras, M. J. Romero and R. Noufi, *Thin Solid Films.* **511-512**, 51-54 (2006).
- [8] A. Amara, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Annaba, Algérie (2004).
- [9] A. Meeder, D. Fuertes Marrón, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films.* **431-432**, 214-218 (2003).
- [10] A. Drici, M. Mekhnache, A. Bouraoui, A. Kachouane, J. C. Bernede, A. Amara and M. Guerioune, *Materials Chemistry and Physics.* **110**, 76-82 (2008).
- [11] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1**, 2943 (1970).
- [12] V. Pop, *Magnétisme des système nanostructurés hybrides.* Brasov, 2003.
- [13] C. C. Koch, J. D. Whiltenberger, *Intermetallics* **4**, 339 (1996).
- [14] Z. D. Zhang, W. Liu, J. P. Liu, D. J. Sellinyer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R217 (2000).
- [15] L. Shultz, *Philos. Mag. B* 61 (1991) 453, L. Shultz, J. Wecher, *Mater. Sci. Eng.* **89**, 127 (1988).
- [16] E. F. Kaeble, *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [17] L. J. Van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips research reports*, p. 1 (1958).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Introduction

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales (par rayons X), optiques et électriques de CuInSe_2 et CuGaSe_2 en couches minces ainsi que les propriétés électriques des monocristaux de CuGaSe_2 . Le CuInSe_2 en poudre a été caractérisé par diffraction des rayons X.

III.1. Etude par diffraction de rayons X

III.1.1. Couche mince de CuInSe_2

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur une couche mince de CuInSe_2 d'épaisseur $1\mu\text{m}$ obtenue par la technique de coévaporation, en utilisant la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha_1 = 0,15406\text{ nm}$ et un angle de diffraction variant de 5 à $32,5^\circ$.

La figure III.1 représente le spectre typique des rayons X du matériau étudié. D'après le diagramme de diffraction des rayons X, il est clair que la couche est bien cristallisée. Aucune observation de phases secondaires dans la limite de détection par la diffraction des rayons X de cet échantillon. Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, le composé CuInSe_2 peut se présenter sous deux structures différentes, qui sont la chalcopyrite et la sphalérite. Notre matériau est de nature polycristalline, avec une structure constituée d'une seule phase de chalcopyrite (système tétragonal). Ce diagramme montre aussi que l'intensité du pic (112) est largement supérieure à celles des autres pics ; ceci implique que ce matériau se cristallise avec une orientation préférentielle selon la raie (112). A noter ici que toutes les couches absorbantes utilisées dans la fabrication des cellules solaires doivent présenter toutes les raies caractéristiques de la chalcopyrite, telles que (101), (103), (211) et (105)/(213), puisque ces raies sont fondamentales pour obtenir des cellules photovoltaïque à rendement élevé. La présence de l'un de ces pics dans le diagramme de diffraction peut confirmer la structure chalcopyrite.

La taille moyenne des cristallites (l) du composé CuInSe_2 est déterminée à partir de la réflexion (112), du diffractogramme des rayons X, en reportant la largeur à mi-hauteur du pic dans la relation de Scherrer (voir II.2.1). La valeur moyenne calculée de la taille des cristallites de cet échantillon est de l'ordre de 30 nm . Chaque grain est constitué de différents domaines [1] ou bien de plusieurs cristallites et donc la taille de cristallite est généralement plus petite que celle du grain. On peut obtenir expérimentalement la taille des grains par exemple par le microscope électronique à balayage (MEB) ou par le microscope à force atomique (AFM).

Les paramètres de maille a et c ont été calculés à partir de deux pics de diffraction en utilisant la relation de la distance inter-réticulaire d_{hkl} de la structure chalcopyrite:

$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$. Leurs valeurs sont respectivement 5,727 Å et 11,708 Å et sont très proches des valeurs théoriques [2,3] et expérimentales [4,5,6], que nous présentons dans le tableau III.1. Ainsi, le rapport c/a est égal à 2,04. Ce rapport ($c/a \approx 2$) et l'existence des pics (101) et (103) confirment la structure chalcopyrite de notre échantillon.

	Paramètres cristallins (Å)		Références
Résultats théoriques	$a = 5,836$	$c = 11,657$	[2]
	$a = 5,833$	$c = 11,735$	[3]
Résultats expérimentaux	$a = 5,782$	$c = 11,620$	[4]
	$a = 5,78$	$c = 11,62$	[5]
	$a = 5,782$	$c = 11,619$	[6]
Nos résultats	$a = 5,727$	$c = 11,708$	/

Tableau III.1: Comparaison entre les paramètres de maille théoriques et expérimentaux des échantillons de $CuInSe_2$ présentant la structure chalcopyrite.

Les paramètres cristallins dépendent de l'épaisseur des couches et de la température du substrat. En effet, Müller et al. [1] ont trouvé dans leur étude expérimentale sur des couches minces de $CuInSe_2$ déposées sur un substrat non chauffé, réalisées par pulvérisation cathodique (décharge électrique en radio-fréquence), que la taille des cristallites augmente avec l'accroissement de l'épaisseur des couches déposées. Ils ont étudié aussi la variation de la taille des cristallites en fonction de la température du substrat (25-300 °C). En effet, ces auteurs montrent que la taille des cristallites augmente avec l'accroissement de la température du substrat jusqu'à une certaine température ($T \sim 120$ °C où $l \sim 80$ nm) puis diminue. De plus, ces auteurs ont trouvé que les paramètres cristallins a et c décroissent avec l'accroissement de l'épaisseur des couches. L'explication de ce comportement est que les couches qui sont constituées de grains de petites tailles ont une tendance de posséder une grande portion de structure amorphe qui peut donc conduire à une expansion d'espace du réseau cristallin. Pour les couches déposées sur un substrat chauffé, ces paramètres cristallins sont influencés par les effets thermiques du substrat.

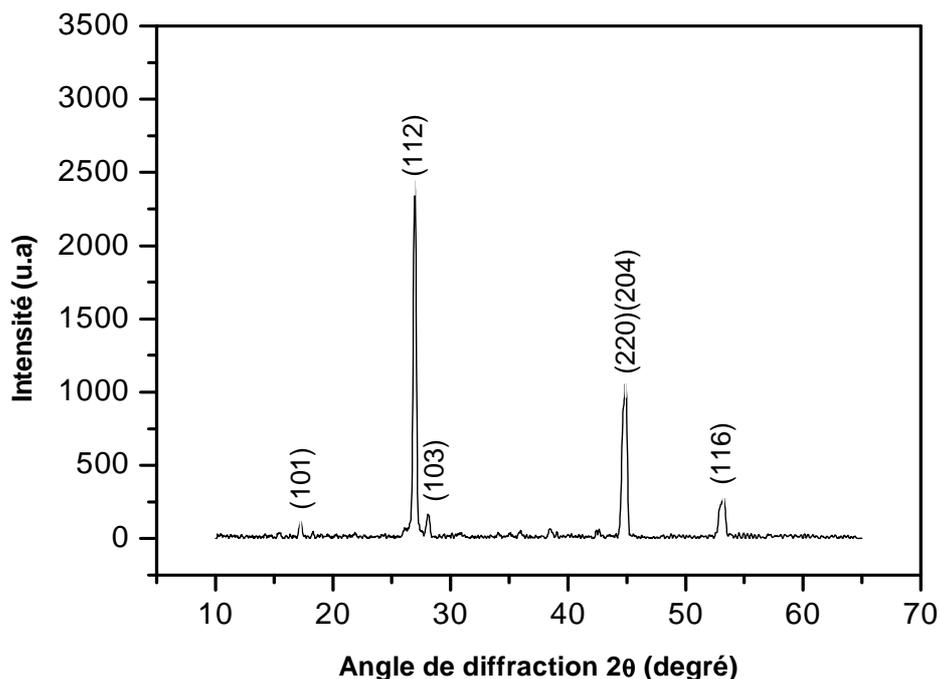


Figure III.1: Spectre de diffraction des rayons X du CuInSe₂ en couches minces.

III.1.2. Couche mince de CuGaSe₂

Une analyse par diffraction des rayons X a été aussi effectuée sur le matériau de CuGaSe₂ en couches minces obtenu par la méthode de coévaporation. L'épaisseur de cette couche est de 1µm. Comme le CuInSe₂, le composé CuGaSe₂ peut se cristalliser suivant deux variétés allotropiques, la chalcopyrite et la sphalérite. Nous montrons sur la figure III.2 le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour cette couche mince. La couche mince est de nature polycristalline, avec une structure chalcopyrite (système tétragonal) monophasée. Trois raies correspondant aux réflexions (112), (220)/(204) et (116) de la phase chalcopyrite sont détectées et aucune phase secondaire n'a été observée. Le spectre montre que les grains adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (112). La valeur moyenne de la taille des cristallites calculée à partir du pic (112) est de l'ordre de 40 nm. Les paramètres cristallins a et c sont respectivement 5,668 Å et 10,911 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées théoriquement [2] et expérimentalement [7,8] (tableau III.2).

	Paramètres cristallins (Å)		Références
Résultats théoriques	a = 5,609	c = 11,147	[2]
Résultats expérimentaux	a = 5,674	c = 10,917	[7]
	a = 5,60	c = 10,99	[8]
Nos résultats	a = 5,668	c = 10,911	/

Tableau III.2: Comparaison entre les paramètres de maille théoriques et expérimentaux des échantillons de CuGaSe_2 présentant la structure chalcopyrite.

D'après les résultats de diffraction des rayons X de nos échantillons, la raie la plus intense (112) se situe à $2\theta = 26,74^\circ$ dans le cas du CuInSe_2 alors qu'elle est à $2\theta = 27,59^\circ$ dans le cas du CuGaSe_2 . Il est à noter que plusieurs auteurs [9,10] ont observé dans leurs études sur des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ que lorsque le taux de gallium augmente, la raie la plus intense (112) se déplace vers les grands angles. Même discussion pour les raies (220)/(204) et (116). Généralement, on peut dire que le diagramme de CGS ($x=1$) a subi un léger déplacement par rapport au spectre de CIS ($x=0$). L'insertion de gallium dans la structure tétragonale du CuInSe_2 modifie légèrement les paramètres cristallins a et c de la maille élémentaire de celui-ci (réduction du volume de la maille CIS), et entraîne un déplacement des raies dans le diagramme de diffraction des rayons X. La décroissance des paramètres cristallins avec l'accroissement de la concentration du gallium dans le CIS s'explique par la petite taille d'atome de cet élément par rapport à celle de l'indium. Il est à noter que K. Yoshino et al. [11] ont trouvé que les paramètres cristallins a et c dans les matériaux polycristallins CuGaSe_2 riches en cuivre ont une valeur plus grande que celle trouvée dans les matériaux pauvres en cuivre. Ce résultat suggère que les atomes de cuivre jouent un rôle important dans la détermination des valeurs des paramètres du réseau. De plus, ils ont montré que la valeur à mi-hauteur de la raie de diffraction la plus intense (112) augmente avec l'accroissement du rapport Cu/Ga. Ceci indique que le degré de cristallisation diminue graduellement avec l'accroissement de ce rapport dans les régions riches en cuivre. Comme le CIS et le CGS, les composés quaternaires CIGS se cristallisent avec une orientation préférentielle selon la raie (112). Il est à noter que dans un cas particulier, M. A. Contreras et al. [12] ont obtenu dans leur travail sur les composés CIGS une orientation préférentielle $\langle 220/204 \rangle$ lorsque la pression de sélénium est relativement élevée. Ceci a été réalisé quand le flux atomique du sélénium (en unités: atomes/cm².s) est au moins quatre fois celui des métaux. L'orientation préférentielle $\langle 112 \rangle$ est obtenue par l'utilisation d'une

pression de sélénium inférieure à cette valeur. D'après ces auteurs, les couches minces CIGS qui ont une orientation préférentielle $\langle 220/204 \rangle$ sont généralement plus homogène que celles adoptant préférentiellement une orientation suivant la direction $\langle 112 \rangle$ du fait de leur propriétés optoélectroniques. En effet, la couche absorbante CIGS de modules à hauts rendements jusqu'à maintenant (19,5 % [12,13]) présente une orientation préférentielle des grains suivant la direction $\langle 220/204 \rangle$.

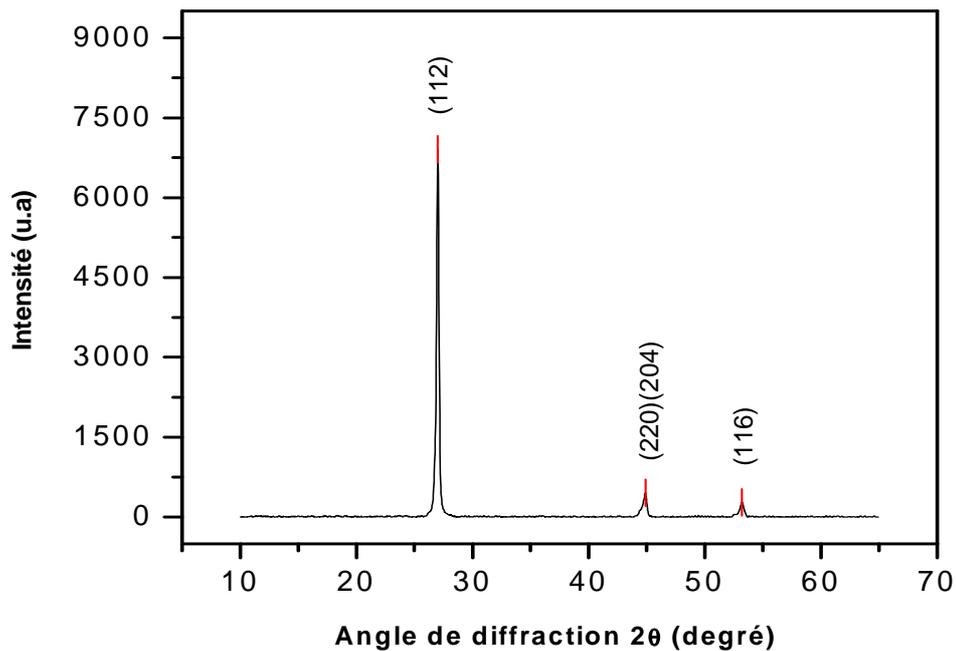


Figure III.2: Spectre de diffraction des rayons X du CuGaSe₂ en couches minces.

La visualisation par MEB [7] a montré que les couches minces CuInSe₂ et CuGaSe₂ présentent les caractéristiques classiques de couches minces polycristallines de CIGS et elles possèdent une bonne adhérence avec le substrat. Cette morphologie de surface a été signalée par différents auteurs [14,15]. En effet, Guha et al. [14] ont remarqué que la rugosité de surface des couches minces CIGS, déterminée à partir des mesures d'électroreflectance et en supposant que les grains sont de formes sphériques [16], diminue lorsque la teneur de gallium augmente. A noter aussi que Drici [9] a remarqué que les couches minces CIGS sont compactes et l'aspect de la surface est lié à la valeur du rapport $y = Cu\% / (In + Ga)\%$. La surface devient poreuse avec une grande rugosité lorsque ce rapport est plus grand que 1 (couches riches en Cu). Cette modification de surface est probablement due à la formation de

composés binaires à base de cuivre (Cu_{2-x}Se). Dans le cas inverse, où les couches sont pauvres en cuivre, celles-ci sont beaucoup plus compactes et homogènes.

III.1.3. CuInSe_2 en poudre

Nous montrons sur la figure III.3, le diagramme de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$) obtenu sur une poudre CuInSe_2 , synthétisée par la méthode de broyage mécanique (mécano-synthèse). Le spectre montre que l'échantillon est bien cristallisé. Les conditions de broyage notamment le rapport de la masse des billes et de la poudre (BPR), la vitesse de rotation de la jarre et le temps de synthèse sont des paramètres déterminants pour l'obtention de la phase. Dans notre cas, nous avons choisi un BPR de 11:1 et une vitesse de rotation de la jarre de 300 tours/minute pendant une durée de 35 minutes. Deux pics supplémentaires de faibles intensités correspondant à la phase CuSe_2 sont présents. Les grains adoptent une orientation préférentielle suivant la direction la plus intense (112). La taille moyenne des cristallites a été déterminée à partir de la réflexion (112) et sa valeur est de l'ordre de 70 nm. Les paramètres cristallins calculés a et c de ce matériau sont respectivement 5,813Å et 11,635 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles théoriques [2,3] et expérimentales [4,6] rencontrées dans la littérature (voir le tableau III.1). D'après ces résultats, le rapport c/a est presque égal à 2,00.

Généralement, l'identification de la structure chalcopyrite est basée principalement sur la présence de raies caractéristiques de la chalcopyrite qui sont mentionnées précédemment (raies de faible intensité qui n'existent pas pour la structure sphalérite). D'autre part, la présence de certaines réflexions doubles, telles que (204)/(220), (116)/(312), (316)/(332) peut aussi confirmer la structure chalcopyrite.

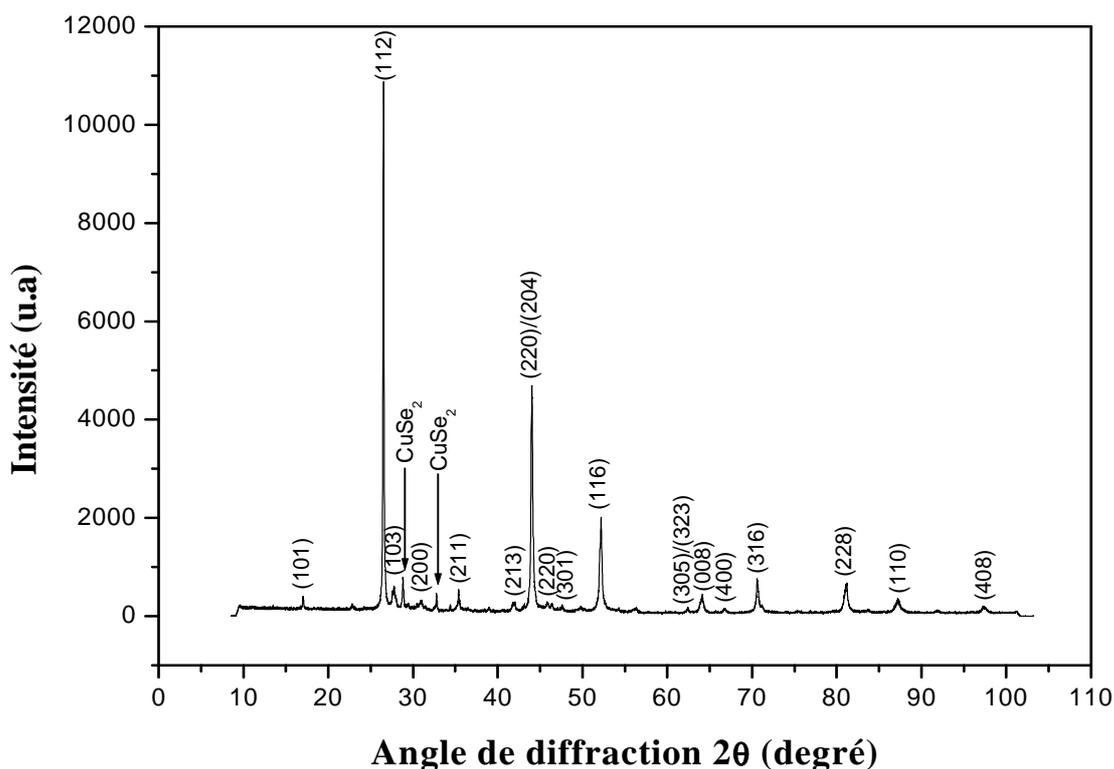


Figure III.3: Spectre de diffraction des rayons X du CuInSe_2 en poudre obtenu par mécano-synthèse.

III.2. Etude des propriétés optiques des couches minces

Le coefficient d'absorption est parmi les caractéristiques les plus importantes des matériaux semi-conducteurs destinés à la conversion photovoltaïque. Les couches minces CuInSe_2 et CuGaSe_2 qui sont étudiées dans ce travail sont utilisées comme couches absorbantes dans les cellules solaires. Les différents mécanismes d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur sont : l'absorption fondamentale ($h\nu \geq E_c - E_v = E_g$) qui crée des paires électron-trou, l'absorption par les porteurs libres, l'absorption par les phonons optiques (dans les semi-conducteurs polaires), l'absorption excitonique et l'absorption par les impuretés. Les formules qui donnent le coefficient d'absorption (α) en fonction de la nature de transition (directe permise ou directe interdite), de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite (E_g) sont mentionnées dans le premier chapitre (voir I.11). A noter ici que les mesures de l'absorption optique permettent de déterminer de façon plus précise la largeur de la bande interdite du semi conducteur.

III.2.1. Mesure de la densité optique

Les mesures de la densité optique ont été effectuées à température ambiante, en utilisant la gamme de longueurs d'onde dans le domaine du visible et proche infra-rouge, comprise entre 400 et 1500 nm. Les couches étudiées CuInSe₂ et CuGaSe₂ ont une épaisseur d'environ 1µm. Dans ce travail, nous avons calculé la transmission de ces couches à partir de ces mesures et à l'aide de la formule exprimant la relation entre la densité optique et la transmission, $D = \log (1/T)$.

Le coefficient d'absorption optique α peut être calculé en fonction de la longueur d'onde à partir des mesures de transmission et de réflectivité en utilisant la formule suivante :

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad (\text{III-1})$$

avec :

T , la transmission en fonction de la longueur d'onde.

R , la réflectivité en fonction de la longueur d'onde.

t , l'épaisseur de la couche.

N'ayant pas un accès aisé aux mesures de réflectivité en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, nous avons évalué la réflectivité pour nos couches minces à 0,3 dans la gamme de longueur d'onde étudiée pour calculer le coefficient d'absorption. Ainsi, le coefficient d'absorption, α , s'écrit de la manière suivante :

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T}{0,49} \right] \quad (\text{III-2})$$

III.2.2. Analyse de l'absorption du CuInSe₂ en couches minces

Comme nous avons précédemment dit dans le premier chapitre, le CuInSe₂ possède un coefficient d'absorption plus élevé que les autres matériaux semi-conducteurs tels que CdS, CdTe, a-Si:H, x-Si,...[17]. Dans notre étude, la mesure du coefficient d'absorption optique de ce composé est $3,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 1,1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans la région d'énergies des photons incidents $1 \text{ eV} \leq h\nu \leq 2 \text{ eV}$. Nos résultats d'absorption ($\sim 2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 1,2 eV et $\sim 0,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 1,7 eV) sont proches des valeurs d'absorption trouvées par M.-C. Artaud [18] dans leur étude sur des couches minces de CuInSe₂ obtenus par la méthode MOCVD ($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 1,2

eV et 10^5 cm^{-1} à 1,7 eV). Ceux-ci sont plus importants que les valeurs d'absorption du silicium (10^2 cm^{-1} à 1,2 eV et $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ à 1,7 eV) [19].

Pour déterminer la nature de la transition optique dans notre couche mince CIS, nous avons utilisé l'expression du coefficient d'absorption (α) qui s'écrit en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) sous la forme [20]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m \quad (\text{III-3})$$

où A est une constante, m la nature de la transition et E_g la largeur de la bande interdite. Le coefficient de transition optique (m) peut prendre les valeurs $1/2$: transitions directes permises, $3/2$: transitions directes interdites, 2 : transitions indirectes permises et 3 : transitions indirectes interdites.

De la relation précédente on peut écrire :

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln A + m \ln(h\nu - E_g) \quad (\text{III-4})$$

$$\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g} \quad (\text{III-5})$$

L'équation (III-5) indique que la dérivée de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $h\nu$ diverge pour $h\nu = E_g$.

La figure III.4 montre la variation de $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = f(h\nu)$ de nos mesures du matériau étudié. La largeur de la bande interdite déduite de cette courbe est de l'ordre de 0,87 eV. Cette valeur approximative de E_g nous permet de tracer la courbe $\ln(\alpha h\nu) = f(\ln(h\nu - E_g))$, (équation III-4). La partie linéaire de cette courbe (figure III-5) nous donne la valeur de m et donc le type de la transition dans notre échantillon. Dans notre cas, la valeur de m est presque égale à $1/2$. Ceci indique que la transition est bien directe permise.

L'énergie de la bande interdite des matériaux est parmi les importants paramètres concernant le domaine de la production des cellules solaires. On peut aussi déterminer la largeur de la bande interdite de notre matériau par une autre méthode. En effet, l'équation III-3 dans le cas d'une transition directe permise ($m=1/2$) devient :

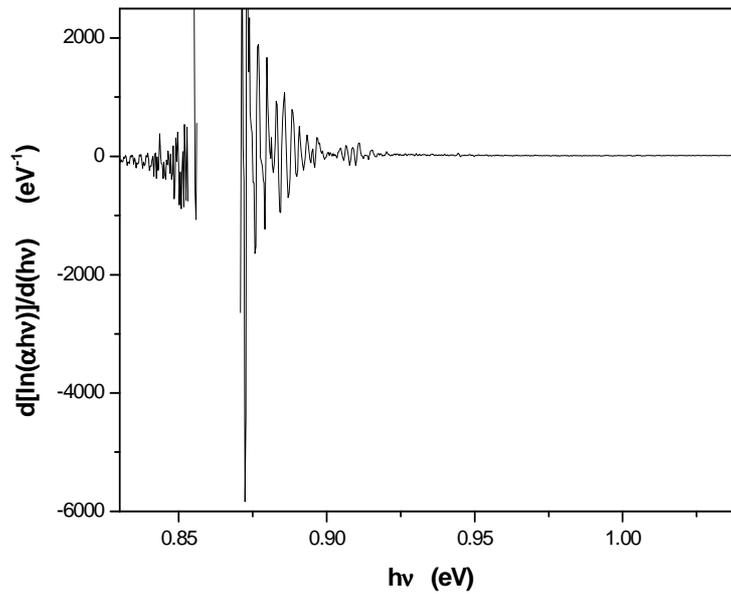


Figure III.4 : Variation de $d[\ln(\alpha hv)]/d(hv)$ en fonction de l'énergie des photons incidents (hv) du composé CuInSe_2 .

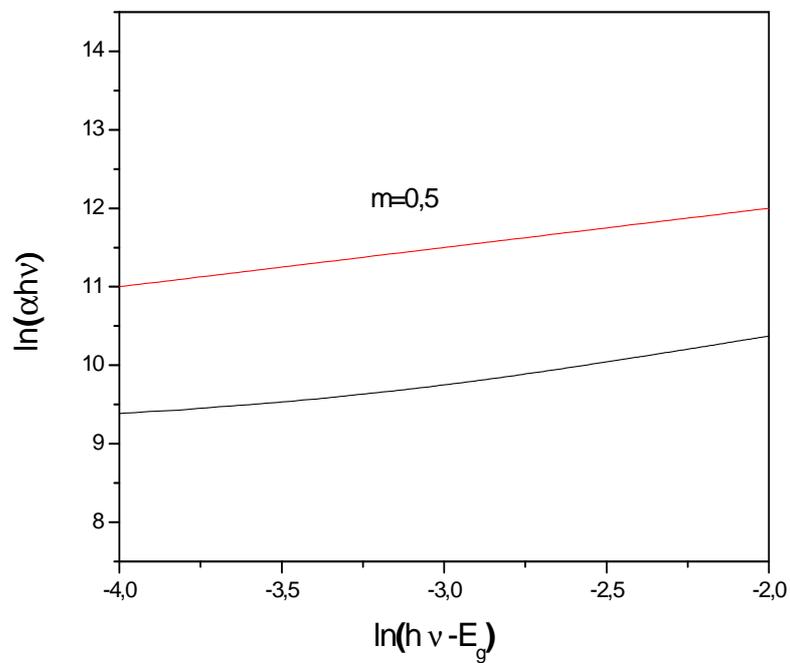


Figure III.5 : Représentation de la fonction $\ln(\alpha hv) = f(\ln(hv - E_g))$.

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III-6})$$

soit encore:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-7})$$

Il est possible de déterminer de façon plus précise la largeur de la bande interdite, E_g , à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons). La variation de cette fonction de nos mesures obtenues est représentée sur la figure III.6. La valeur E_g de cet échantillon que nous avons trouvée est de l'ordre de 1,07 eV. Cette valeur est identique à ceux trouvées par d'autres auteurs (1,07 eV [21]), mais elle est quelque peu élevée à celle souvent citée dans la littérature (1,04 eV [22,23,24,25]). Ceci s'explique par le fait qu'il y a un excès d'indium dans notre couche mince ($Cu\% / In\% = 0,79$). Les propriétés optiques (coefficient d'absorption, bande interdite,...) dépendent fortement de la composition moyenne du matériau et surtout du rapport $Cu\% / In\%$. Firoz Hasan et al. [26] ont remarqué aussi que la largeur de la bande interdite de leurs échantillons de compositions pauvres en cuivre augmente lorsque le pourcentage d'indium croît. En effet, si le rapport $In\% / Cu\%$ croît, l'indium occupe quelques sites de cuivre et par suite des défauts antisites In_{Cu} sont créés. Ainsi, comme l'atome d'indium est plus gros que l'atome de cuivre, la bande interdite devient plus importante dans l'échantillon le plus riche en indium. N. Kavcar [27] a montré aussi que l'accroissement du taux de $Cu\% / In\%$ augmente le coefficient d'absorption et diminue la valeur de la bande interdite. Il est à noter que G. Massé [28] a expliqué le phénomène de la diminution ou l'augmentation de la bande interdite par la substitution d'atomes de tailles différentes.

La largeur de la bande interdite dépend aussi de conditions d'élaboration telle que la température du substrat. En effet, Müller et al. [1] ont obtenu des valeurs de $E_g \approx 0,8 - 1,01$ eV dans leur travail sur des couches minces de CIS réalisées par la technique de pulvérisation cathodique en variant les conditions d'élaboration notamment la température du substrat et la tension de polarisation. D'autres auteurs [29,30] ont trouvé des valeurs de bandes interdites

qui varient entre 0,94 et 1,06 eV, dépendamment des conditions de croissance et du traitement thermique (recuit) du matériau.

Nous notons ici que la partie d'énergie $h\nu \geq E_g$ représente l'absorption fondamentale. La partie non linéaire dont l'énergie $h\nu < E_g$ (absorption résiduelle) peut être attribuée à l'absorption qui implique les états d'impuretés.

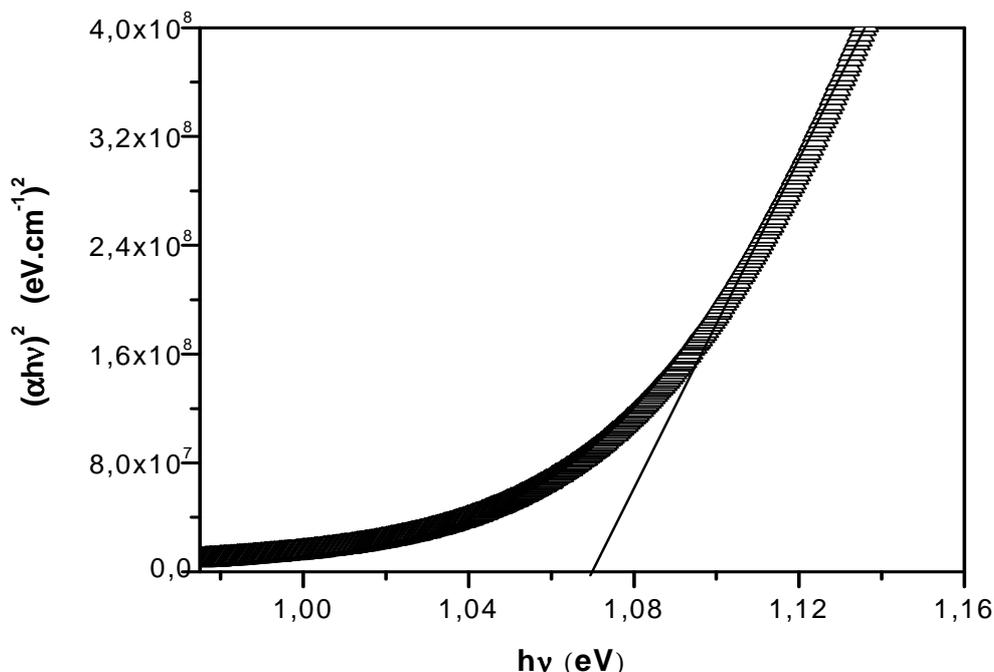


Figure III.6: Représentation de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ du CuInSe_2 en couches minces.

III.2.3. Analyse de l'absorption du CuGaSe_2 en couches minces

Le coefficient d'absorption du matériau CuGaSe_2 est aussi important. Nos mesures optiques de ce composé ($\text{Cu}\% / \text{Ga}\% = 1,09$) ont montré que $9,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 4,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour des énergies des photons incidents $1,5 \text{ eV} \leq h\nu \leq 2 \text{ eV}$.

Comme le CuInSe_2 , le composé CuGaSe_2 possède une bande interdite directe. La valeur de E_g peut être déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire à zéro de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$. Ceci permet d'évaluer avec précision $E_g = h\nu$ (figure III.7). La variation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ qui est représentée dans cette figure par une droite, signifie la transition directe permise entre les bande de valence et de conduction. La valeur de E_g que nous avons trouvée est 1,64 eV. Cette valeur est bien comparable à celles citées dans la littérature, telles que 1,65 eV [7], 1,67 eV [31], 1,68 eV [32,33] et 1,70 eV [34].

Il est à signaler que la largeur de la bande interdite des composés quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ se situe entre celles des composés de CuInSe_2 ($x = 0$) et de CuGaSe_2 ($x = 1$). En effet, plusieurs auteurs [9,35,36,37] ont trouvé que la largeur de la bande interdite des composés de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ augmente sensiblement avec le taux du gallium ($x = \text{Ga}\% / (\text{In} + \text{Ga})\%$). S.-H. Wei et al. [38] ont montré qu'avec l'accroissement de ce rapport, le maximum de la bande de valence de CIGS décroît légèrement alors que le minimum de la bande de conduction croît significativement. L'addition de gallium engendre une forte distorsion du réseau et par conséquent une forte perturbation de la structure électronique. La différence entre l'électronégativité des ions In^{+3} et Ga^{+3} peut expliquer l'accroissement de la largeur de bande interdite lorsque l'indium est substitué par le gallium dans la couche CIS. Généralement, la variation de la bande interdite, E_g , en fonction de la composition de $\text{Ga}(x)$ dans les composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ s'écrit comme suit [36] :

$$E_g(x) = E_1 + (E_2 - E_1 - b)x + bx^2 \quad (\text{III-8})$$

où E_1 et E_2 sont respectivement les largeurs des bandes interdites de CuInSe_2 ($x = 0$) et de CuGaSe_2 ($x = 1$) et b le paramètre de courbure. Les résultats de plusieurs auteurs ont montré que le paramètre de courbure peut prendre différentes valeurs [15,36,39,40]. En effet, le paramètre de courbure est probablement dépendant de la méthode d'obtention du dépôt et de sa qualité.

Les résultats obtenus des bandes interdites de nos couches minces CuInSe_2 et CuGaSe_2 (1,07 et 1,64 eV respectivement) et des forts coefficients d'absorption de celles-ci (10^4 - 10^5 cm^{-1}) confirment la possibilité d'utiliser ces matériaux comme des couches absorbantes dans les cellules solaires. Ces propriétés peuvent s'améliorer par l'insertion du gallium dans le composé CuInSe_2 , qui se substitue partiellement à l'indium, et le résultat donc un alliage quaternaire $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.

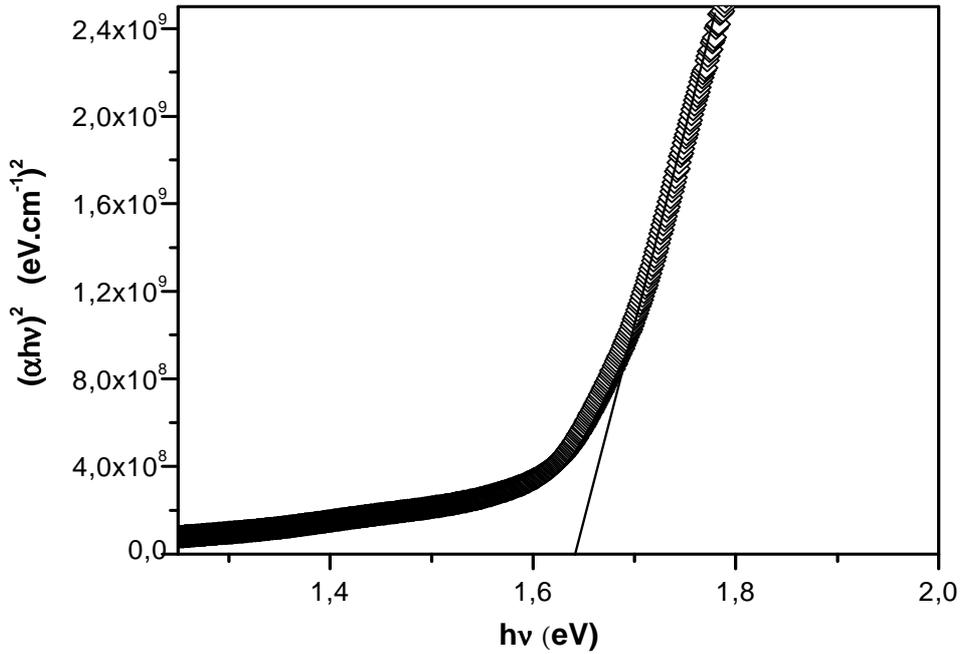


Figure III.7: Représentation de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ du CuGaSe_2 en couches minces.

III.3. Etude des propriétés électriques des monocristaux et des couches minces

Outre les études structurales et optiques décrites précédemment, l'étude des propriétés des couches minces de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 a été complétée par des mesures électriques. Dans cette section de travail, nous allons aussi présenter notre étude qu'on a réalisée sur les propriétés électriques des monocristaux de CuGaSe_2 . Il est à noter que tous les échantillons étudiés dans ce travail sont non dégénérés.

III.3.1. Etude des propriétés électriques des monocristaux

Les monocristaux étudiés dans ce travail sont préparés par la méthode de transport en phase gazeuse où l'iode est utilisé comme agent de transport. Le type de conduction de ceux-ci est p. La résistivité électrique, la densité de porteurs de charge libres majoritaires (trous) ainsi que leur mobilité ont été mesurées en utilisant la méthode classique de Van der Pauw [41]. Le champ magnétique appliqué lors des mesures a une intensité de 2 T. La mobilité de Hall a été déduite grâce à la relation $\mu_H = R_H / \rho$ et la densité des porteurs grâce à la relation $p = 1/R_H e$.

III.3.1.1. Mesures et discussion de l'effet Hall dans le CuGaSe₂ monocristallin

La figure III.8 représente en échelle logarithmique (échelle à droite), la variation du nombre des porteurs de charge (trous) en fonction de l'inverse de la température d'un monocristal de CuGaSe₂ (type p). La densité des porteurs a été étudiée dans le domaine de température 150-350 K. Celle-ci est de l'ordre de $3,20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à la température ambiante (300 K). Il est à noter qu'aux basses températures, le nombre des trous est pratiquement constant. La densité des porteurs de charge passe de $1,82 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $3,65 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entre 150 K et 350 K respectivement.

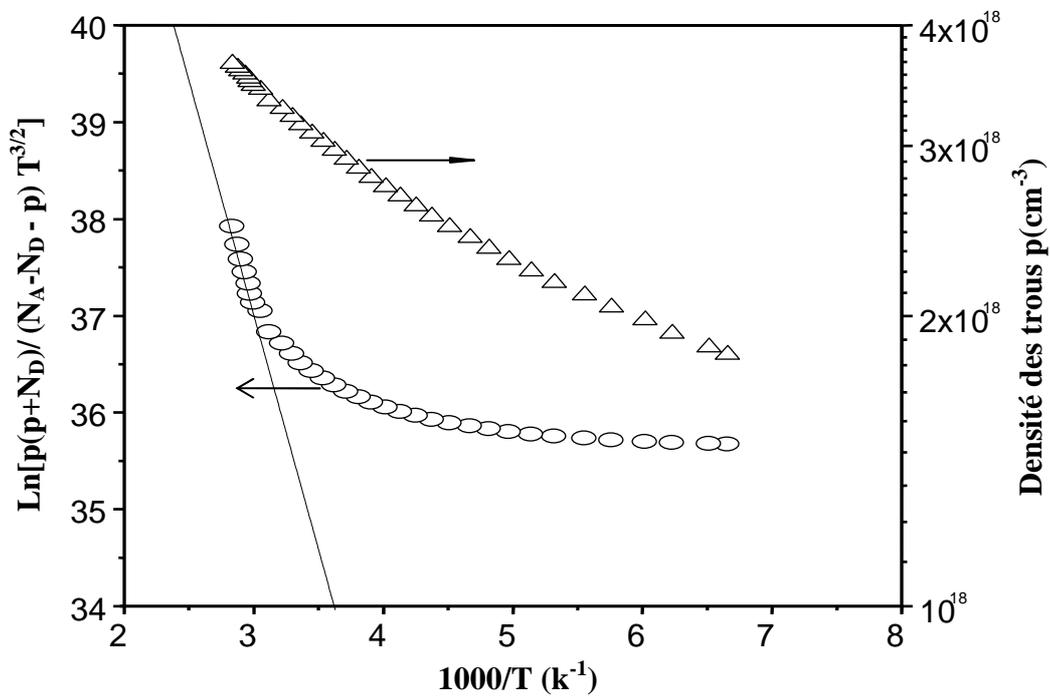


Figure III.8 : Variations de la densité des trous (échelle à droite), en échelle logarithmique, et $\ln[p(p + N_D)/T^{3/2} (N_A - N_D - p)]$ (échelle à gauche), en fonction de $10^3/T$ pour le CuGaSe₂ monocristallin. L'ajustement de l'équation (III-6) à nos mesures est représenté par une ligne continue.

Pour interpréter nos mesures expérimentales de la densité des trous en fonction de la température dans le CuGaSe₂ monocristallin, nous avons utilisé la relation connue des statistiques non-dégénérées dans la bande de valence [43]:

$$p_v(p_v + N_D)/(N_A - N_D - p_v) = (N_v / g) \exp(-E_A / kT) \quad (\text{III-9})$$

où les paramètres dans cette expression :

P_v , la concentration des trous

E_A , l'énergie d'activation (énergie d'ionisation d'impureté)

$N_v = 2[m_h^* kT / 2\pi\hbar^2]^{3/2}$, la densité d'états dans la bande de valence

N_A et N_D , sont respectivement la concentration des accepteurs et celle des donneurs

g , le facteur de dégénérescence qui est généralement égal à 2

m_h^* , la masse effective de la densité d'états des trous

k et h , sont respectivement les constantes de Boltzmann et de Planck

On suppose que la contribution de la bande d'impuretés à la concentration totale des trous, p , est négligeable. Nous remplaçons P_v par la valeur de la densité des trous mesurée (p) du monocristal et on obtient une droite $\ln[p(p + N_D)/T^{3/2}(N_A - N_D - p)]$ en fonction de $1000/T$ (voir figure III.8), avec les valeurs ajustables des paramètres $N_A - N_D = 3,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $N_D = 4,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La valeur estimée de la masse effective (m_h^*) des trous à partir de l'intersection de la droite représentée sur la courbe avec l'axe des ordonnées est égale à $3,1 m_0$ (m_0 étant la masse de l'électron libre). A partir de la pente, la valeur trouvée de l'énergie d'activation (E_A) est de l'ordre de 387,8 meV (niveau profond). Cette valeur de E_A est en bon accord avec celle calculée par Annapurma et al. [44]. Il est important de signaler qu'une valeur d'un niveau accepteur de l'ordre de 550 meV a été obtenue dans la littérature [45]. D'autre part, Schuler et al. [46] ont trouvé une énergie d'activation égale à 150 meV et ils l'ont associé à une lacune de cuivre. Il est bien clair que l'identification du défaut intrinsèque auquel est associée cette énergie d'ionisation est difficile. Ceci est dû à la possibilité d'existence de plusieurs niveaux dans les composés semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ et la complexité de leur caractère ternaire. Néanmoins, des tentatives pour identifier les niveaux et d'établir les défauts auxquels sont associés ont été proposés dans la littérature. Il est à noter que des calculs théoriques concernant les énergies de formation de défauts ont été faits par Wei et al. [38,47] et Neumann [48]. Il est indiqué que les défauts Cu_i (un atome de cuivre en position interstitielle), Cu_{Ga} (un atome de cuivre en substitution sur un site de gallium), Ga_{Cu} (un atome de gallium en substitution sur un site de cuivre), V_{Cu} (lacune de cuivre), V_{Ga} (lacune de gallium), V_{Se} (lacune de sélénium) et la paire de défauts de (Ga_{Cu} + 2V_{Cu}) ont des énergies de formation relativement faibles (tableau I.11). Les autres types de

défauts qui ne sont pas mentionnés ici (Ga_{Se} , Se_{Ga} , Cu_{Se} , Se_{Cu} , Ga_i , Se_i , ...) ont des énergies de formation plus élevées. Pour les échantillons riches en cuivre, les défauts dominants seraient des lacunes de gallium (accepteurs), des atomes de cuivre en interstices (donneurs), des défauts antisites Cu_{Ga} (accepteurs) et des lacunes de sélénium (donneurs). La même discussion peut s'appliquer sur des matériaux riches en gallium. Ainsi, notre énergie d'activation est attribuée à une lacune de gallium (V_{Ga}) ou à un défaut antisite, un atome de cuivre en substitution sur un site de gallium, (Cu_{Ga}). En effet, cette supposition est partiellement soutenue par les faibles énergies de formation des défauts cités [$E(\text{Cu}_{\text{Ga}}) = 1,41$ eV [38] et $E(\text{V}_{\text{Ga}}) = (2,72$ eV [48] et $2,83$ eV [38]). D'autre part, Meeder et al. [49] ont montré l'existence d'accepteurs profonds dans leur étude de la photoluminescence sur le CuGaSe_2 en couches minces et monocristallin. La valeur déterminée de l'énergie d'activation du défaut V_{Ga} est 243 ± 20 meV. De plus, Wei et al. [38] ont trouvé dans leurs calculs théoriques que l'énergie associée au défaut Cu_{Ga} est 290 meV. Par conséquent, nous pensons que notre énergie d'activation, E_A , est plutôt attribuée au défaut antisite Cu_{Ga} .

Cependant, la valeur de la masse effective des trous de ce composé reste malheureusement non établie, puisque elle demeure l'objet de controverses [50,51]. En réalité, la valeur de $3,1 m_0$ est en bon accord avec le résultat déduit expérimentalement de mesures de l'effet Seebeck en fonction de la température [50]. Cette valeur confirme aussi le résultat trouvé par J. H. Schön et al. [52] et qui est discuté par A. Amara et al. [50]. Il est important de signaler que Mansour et al. [53] ont également remarqué que la masse effective des trous du composé CuGaSe_2 n'était pas constante et elle augmente avec la température. De plus, il est à noter dans cette discussion que Mandel et al. [51] ont déduit théoriquement une valeur de $1,2 m_0$. Finalement, la valeur obtenue du rapport de compensation $K = N_D / N_A$ pour le composé CuGaSe_2 est 0,54. Rusu et al. [54] ont trouvé que le rapport K de ce matériau varie de 0,13 à 0,95. Cette compensation a été rencontrée dans les composés ternaires chalcopyrites tels que CuInSe_2 [55], CuInS_2 [56] et CuGaS_2 [57].

III.3.1.2. Mobilité des porteurs dans le CuGaSe_2 monocristallin

La mobilité des porteurs de charge est parmi les principaux paramètres des propriétés du transport dans les semi-conducteurs. La mobilité étant R_H/ρ , nous avons effectué des mesures de résistivité (figure III.9) et d'effet Hall (figure III.10) sur un monocristal de CuGaSe_2 .

En ce qui concerne la variation de la densité des trous dans le CuGaSe₂ monocristallin (figure III.10), on remarque que celle-ci croît très lentement aux basses températures (manque de transitions). L'augmentation du nombre des porteurs majoritaires (trous) aux hautes températures est probablement due à l'activation des porteurs de charge. A la température ambiante, la densité des porteurs dans cet échantillon est $3,22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Pour estimer la contribution des différents mécanismes de diffusion à la mobilité des trous (figure III.11) dans ce monocristal, nous avons ajusté nos résultats expérimentaux de la mobilité (μ) en fonction de la température, en utilisant l'approximation de Mathiessen, qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (\text{III-10})$$

où i représente les différents mécanismes de diffusion contribuant à la mobilité.

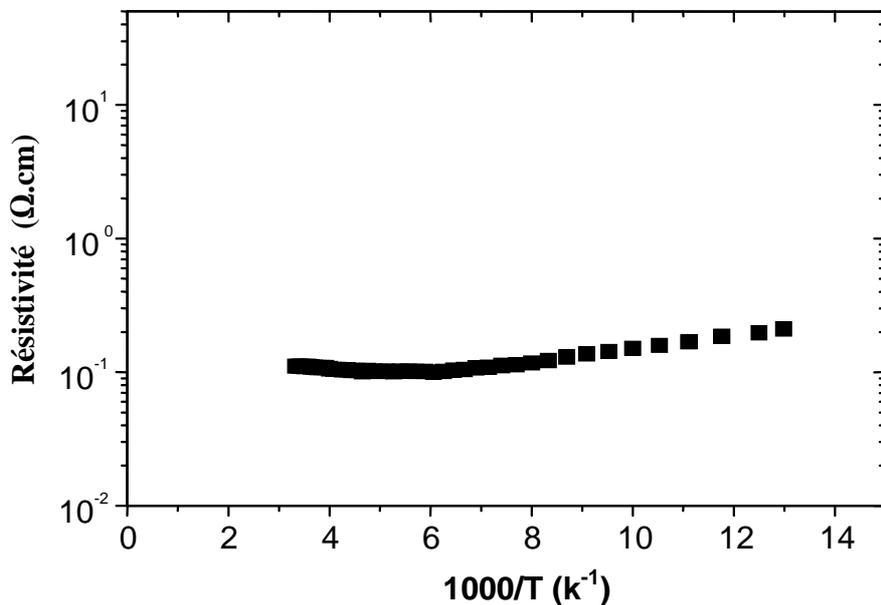


Figure III.9: Evolution de la résistivité (échelle logarithmique) en fonction de $10^3/T$ pour le CuGaSe₂ monocristallin.

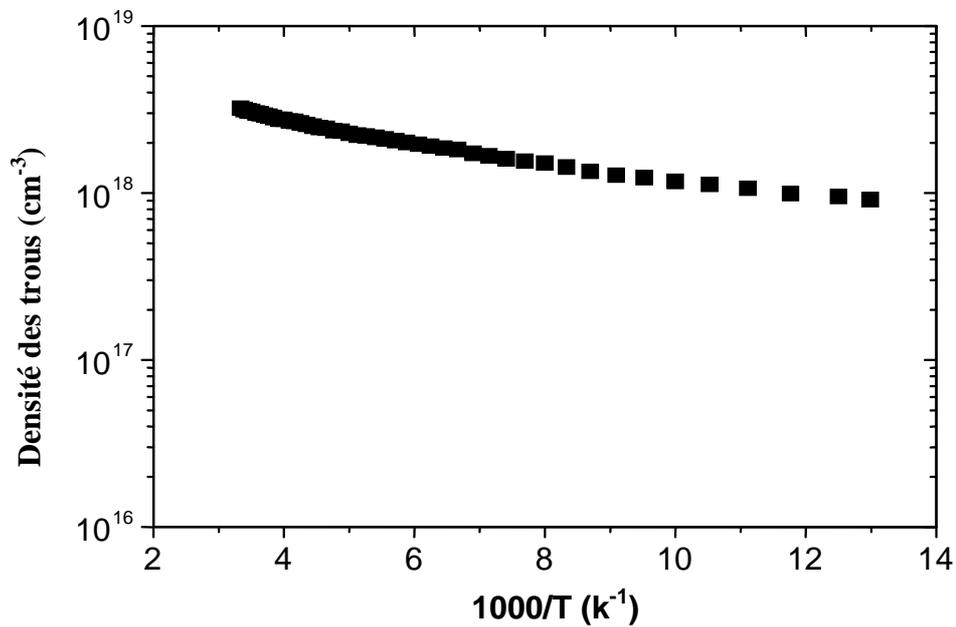


Figure III.10: Dépendance de la densité des trous (échelle logarithmique) et de la température ($10^3/T$) dans le CuGaSe_2

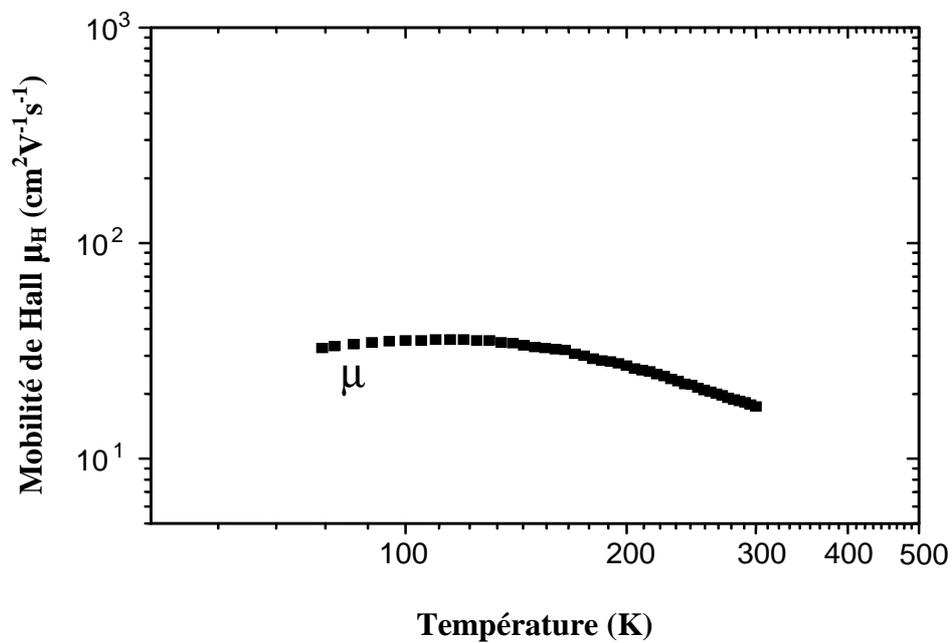


Figure III.11: Evolution de la mobilité des trous (μ), en échelle logarithmique, en fonction de la température dans le CuGaSe_2 monocristallin.

Généralement, ces contributions sont dues aux impuretés ionisées (chargées) et neutres, les phonons acoustiques, les phonons optiques polaires et non polaires et à l'effet d'espace de charges. D'après S. M. Wasim [58], la contribution des phonons optiques polaires à la diffusion des porteurs de charge dans les échantillons chalcopyrites de type p n'est pas importante; donc nous l'avons négligée dans ce travail.

Dans un matériau semi-conducteur non-dégénéré de type p, la mobilité due aux impuretés ionisées est donnée par la formule de Brooks-Herming [59]:

$$\mu_i = \frac{2}{300} \frac{2^{7/2} \epsilon_0^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 (m_h^*)^{1/2} N_i f(x)} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III-11})$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, ϵ_0 la constante diélectrique statique (appelée aussi constante diélectrique à basse fréquence), N_i la densité des impuretés ionisées, m_h^* la masse effective des trous exprimée en unité de masse de l'électron libre et la fonction $f(x)$ est donnée par la relation $\ln(1+x) - x/(1+x)$ où $x = 6\epsilon_0 m_h^* (kT) / \pi e^2 \hbar^2 p$. Le facteur 300 au dénominateur est introduit pour convertir en unités pratiques ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) quand tous les paramètres sont en unités cgs.

L'expression de la mobilité utilisée pour estimer la contribution des phonons acoustiques est [60,61] :

$$\mu_{ac} = \frac{2}{300} \frac{(8\pi)^{1/2} e \hbar^4 \rho u^2}{3 E_{ac}^2 m_h^{*5/2} (kT)^{3/2}} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III-12})$$

où ρ est la densité du matériau étudié, u la vitesse longitudinale du son et E_{ac} le potentiel de déformation du mode acoustique.

En ce qui concerne l'effet des modes optiques non polaires sur la mobilité totale, Wiley et DiDomenico [62] ont trouvé une relation qui associe leur contribution à celle des modes acoustiques ; elle s'écrit sous la forme:

$$\mu_{acnpo} = \mu_{ac} S(\theta, \eta, T) \quad (\text{III-13})$$

θ est la température caractéristique des phonons optiques dont la valeur donnée par l'ajustement est 395 K. $\eta = (E_{npo} / E_{ac})^2$ où E_{npo} est le potentiel de déformation du mode optique non polaire. La valeur de θ dans notre cas est confirmée par celle calculée à partir de l'énergie du phonon optique longitudinal (34 meV [63,64]) et qui est de l'ordre 394 K.

L'approximation analytique du terme $S(\theta, \eta, T)$ [62] est la suivante:

$$S(\theta, \eta, T) \approx [1 + (\theta/T)\eta H / (\exp(\theta/T) - D)]^{-1} \quad (\text{III-14})$$

où H et D sont des constantes données pour chaque valeur de η [62] (voir ANNEXE B). Leurs valeurs correspondent respectivement à 1,34 et 0,914 quand $\eta = 4$.

La contribution due à la diffusion par les impuretés neutres à la mobilité de Hall a été calculée en utilisant la formule de C. Erginsoy [65] :

$$\mu_N = \frac{2}{300} \frac{e^3 m_h^*}{20 \epsilon_0 \hbar^3 N_N} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III-15})$$

où N_N ($N_N = 2,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans ce travail) est la densité des impuretés neutres. D'après cette relation, on remarque que la mobilité gouvernée par la diffusion par les impuretés neutres est indépendante de la température.

Quant à la vitesse du son, u , qui apparaît dans la formule μ_{ac} , nous l'avons calculée par la relation [66] :

$$u = \frac{k\theta_D}{\hbar} \left(\frac{V}{6\pi^2} \right)^{1/3} \quad (\text{III-16})$$

θ_D et V sont respectivement la température de Debye et le volume atomique moyen de la maille.

La valeur obtenue de θ_D ($\theta_D = 245 \text{ K}$) du CuGaSe₂ a été calculée en utilisant la relation [67]:

$$\theta_D = C M^{-1/3} \rho^{-1/6} k^{-1/2} \quad (\text{III-17})$$

où C est une constante caractéristique des matériaux du groupe I-III-VI₂, et les paramètres ρ, M et k sont respectivement la densité, la masse moléculaire et la dureté du composé semi-conducteur. Pour le composé CuGaSe₂: $\rho = 5,57 \text{ g/cm}^3, M = 291,18$ et $k^{-1} = 4,7 \times 10^{-5} \text{ kg/cm}^3$ [67]. La valeur estimée du volume atomique moyen de la maille de ce composé, qui est calculée à partir de la connaissance de valeurs des rayons atomiques de cuivre, gallium et sélénium (127,8, 122,1 et 116 pm, respectivement) est $V = 2,94 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Ceci conduit à une vitesse du son, μ , égale à $2,54 \times 10^5 \text{ cm/s}$.

Les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul pour l'obtention de l'ajustement de nos résultats expérimentaux (figure III.12) sont résumées dans le tableau III.3. Les valeurs choisies de E_{ac} et de E_{npo} sont bien comparables à celles trouvées par D.L. Rode [68] pour les composés binaires CdSe et ZnSe et d'autres composés du groupe III-V ($E_{ac} \approx 5-7 \text{ eV}$ et $\eta = 4$). D'autre part, ces valeurs sont aussi comparables avec les résultats publiés du CuInSe₂ [69].

E_{ac} (eV)	E_{npo} (eV)	N_I (cm ⁻³)	N_N (cm ⁻³)	m^* / m_0	θ (K)	ϵ_0
6,4	12,8	7×10^{18}	$2,6 \times 10^{19}$	1,2	395	13,6

Tableau III.3: Paramètres d'ajustement de la mobilité des trous dans le CuGaSe₂ monocristallin.

Il est important de signaler que Wasim et al. [70] ont noté que ces paramètres ajustables sont différents pour différents échantillons. En ce qui concerne la valeur de la masse effective m_h^* de ce composé, nous avons mentionné précédemment que celle-ci est controversée.

D'après la courbe de la variation de mobilité, on peut conclure que le transport électrique dans notre échantillon est dominé par la diffusion des porteurs de charge par les impuretés ionisées et neutres aux basses températures, alors qu'il est gouverné par la diffusion par les phonons acoustiques et optiques non polaires aux hautes températures. Les résultats expérimentaux ont montré que la mobilité dans cette échantillon augmente très lentement de $32,57 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $35,77 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le domaine des basses températures (77-120 K), puis décroît rapidement pour atteindre la valeur de $17,48 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K.

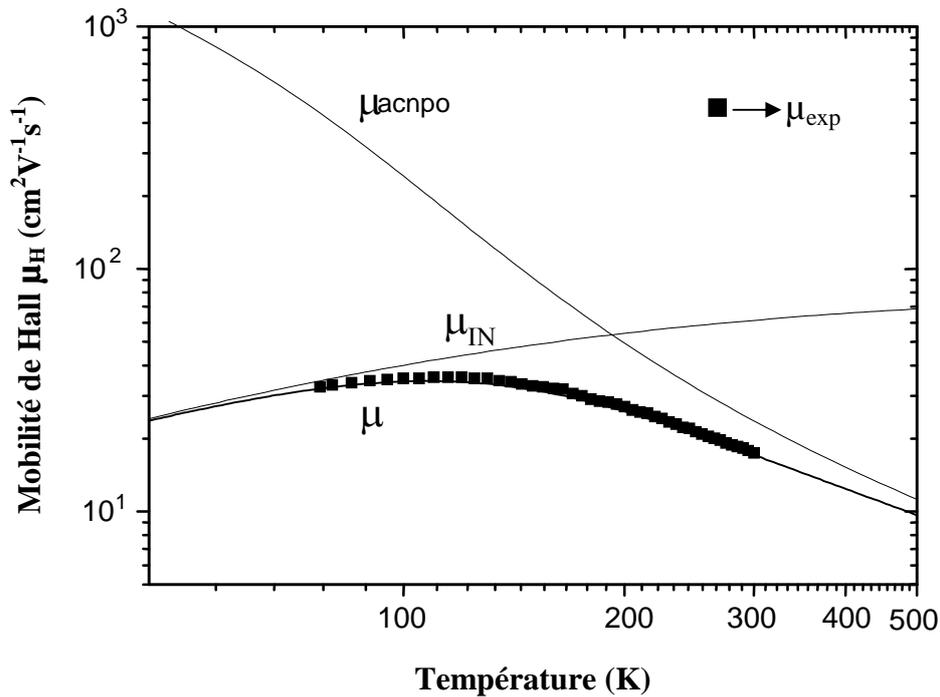


Figure III.12: Evolution de la mobilité des trous μ , en échelle logarithmique, en fonction de la température dans le CuGaSe_2 monocristallin. Les courbes en lignes continues trouvées à partir de l'analyse théorique.

III.3.2. Etude des propriétés électriques des couches minces

III.3.2.1. Introduction

Dans les matériaux polycristallins, plusieurs modèles ont été proposés pour l'interprétation de l'effet des joints de grains sur les propriétés électrique notamment sur la conductivité.

En 1972, Cowher et Coll. [71] ont établi un modèle dit modèle de ségrégation qui considérait les joints de grains comme des sites préférentiels pour les atomes dopants d'où la ségrégation des atomes d'impuretés aux joints de grains. Cependant, ce modèle n'explique pas de façon satisfaisante le phénomène des variations expérimentales de la conductivité électrique avec la température.

Cette théorie a été développée par Séto [72] puis Baccarini [73] qui ont proposé un modèle de piège aux joints de grains. En effet, ces auteurs ont supposé que les joints de grains sont le siège d'une grande densité d'états pièges, qui peuvent capturer les porteurs en réduisant donc leur nombre et leur mobilité pour la conductivité électrique; celle-ci est

limitée ainsi par les joints de grains. D'après Seto [72], la conduction à travers les joints de grains est régie par deux processus importants, qui sont l'émission thermoïonique et l'effet tunnel.

Mott [74] a proposé aussi un modèle concernant l'étude de la conductivité des échantillons aux basses températures. En effet, il a supposé que dans le cas d'un système tridimensionnel pour lequel la densité d'états est constante près du niveau de Fermi, la conductivité suit la loi en « $T^{-1/4}$ ». D'après cet auteur, la conduction par sauts dans ce cas a lieu, non pas entre plus proches voisins, mais plutôt entre sites à distance variable et à faible différence de niveau d'énergie.

Par la suite, Lu et Coll. [75] ont supposé que le matériau est composé de petits grains de formes cubiques et que les propriétés de transport sont mono dimensionnelles. A la limite du grain, quelques porteurs mobiles sont captés par les défauts structuraux (états pièges) aux joints des grains, et ce phénomène engendre la création d'une région dépeuplée de porteurs dans les cristallites conduisant à la formation de barrières de potentiel aux limites des grains qui intercepte le passage des porteurs de charge d'un grain à un autre et donc une augmentation de la résistivité électrique. Ces travaux ont été repris en considération par Werner et al. [76] pour interpréter les résultats expérimentaux avec la théorie, lorsque l'évolution de la conductivité électrique ne suit pas une loi d'Arrhenius. Dans ce cas, ces auteurs ont proposé un modèle dit modèle de fluctuations de potentiel. Ils ont supposé que la barrière de potentiel imposé par les joints de grains n'est pas constante. En effet, ces auteurs ont postulé que les interfaces constituées par les joints de grains n'étaient pas réguliers et pouvaient présenter une certaine rugosité. D'après cette théorie, la hauteur de la barrière de potentiel Φ peut être décrite selon une gaussienne centrée sur la valeur moyenne $\bar{\Phi}$.

III.3.2.2. Conductivité électrique de la couche mince CuInSe₂

Pour déterminer les mécanismes de transport dans nos couches minces, nous avons fait des mesures de la conductivité en fonction de la température.

Notre matériau en couche mince CuInSe₂, préparé par la méthode de coévaporation, a un rapport $Cu\% / In\% = 0,79$. Ce matériau a une conductivité de type n en raison de la présence d'un excès d'indium (composition riche en In). En effet, le défaut intrinsèque antisite In_{Cu} (un atome d'indium en substitution sur un site de cuivre) est le défaut le plus probable avec une faible énergie de formation (1,4 eV [77]). Le défaut In_{Cu} est un défaut donneur.

Plusieurs auteurs [26,78,79,80] ont montré que les propriétés électriques (type de porteurs majoritaires, conductivité, ...) des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dépendent fortement de la composition moyenne de ces matériaux et surtout du rapport $\text{Cu}\% / \text{In}\%$ qui est un paramètre important pour contrôler le type de conductivité. En effet, Firoz Hasan et al. [26] ont trouvé dans leur étude sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de CuInSe_2 , que les couches riches en indium sont toujours de type n, alors qu'elles sont de type p lorsque celles-ci sont presque stœchiométriques ou riches en cuivre. D'autre part, ces auteurs ont remarqué que quelque soit le type de conduction de ces matériaux, leur conductivité augmente avec l'accroissement du rapport Cu/In. En effet, dans le cas des matériaux de type n, l'origine de ce type de conduction est attribuée au défaut In_{Cu} qui soutient ou bien provoque l'accroissement des porteurs (électrons) et par conséquent l'augmentation de la conductivité avec l'accroissement du rapport Cu/In. Il est à noter que C. Guillén et al. [80] ont montré dans leur étude sur des couches minces de CuInSe_2 électrodéposées (type p) que le rôle que joue l'excès de cuivre est celui de court-circuiter les joints de grains en réduisant ainsi leur barrière de potentiel. Ceci explique donc l'augmentation de la conductivité avec l'accroissement du rapport Cu/In. De plus, Varela et al. [78] ont préparé des couches minces de CIS coévaporées avec différentes compositions et ont conclu que la conductivité électrique dépend fortement du rapport Cu/In. Celle-ci augmente de 10^{-6} à $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ lorsque ce rapport croît de 0,66 à 1,58. La conductivité de la couche est de type p lorsque le pourcentage de Se est supérieur à 45 at.%. En ce qui concerne l'influence de la température du substrat sur la conductivité électrique, nous notons que H. Sakata et al. [81] ont trouvé dans leur étude sur des couches minces de CuInSe_2 (type n) obtenues par évaporation flash que la conductivité diminue lorsque la température du substrat augmente ($T_s > 423 \text{ K}$).

La valeur de la conductivité électrique à la température ambiante pour notre couche mince est $0,17 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à d'autres valeurs de la conductivité à température ambiante des couches minces de CuInSe_2 de type n réalisées par d'autres techniques [26,82]. Elle se rapproche de la conductivité électrique du CuInSe_2 monocristallin [83].

Dans les matériaux polycristallins, les propriétés électriques sont souvent gouvernées par les propriétés physiques et l'influence des joints de grains [84]. Au contraire, les propriétés électriques des monocristaux sont très largement influencées par les différents défauts intrinsèques [85]. En particulier, la conductivité électrique dépend fortement de la stœchiométrie. En effet, des lacunes dans le réseau et des atomes en position interstitielle ou

en substitution engendrées par un quelconque écart à la stœchiométrie, donnent naissance à des niveaux donneurs ou accepteurs.

La figure III.13 représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température réciproque ($\ln \sigma = f(1000/T)$), pour une couche mince de CuInSe_2 déposée sur un substrat en verre sodé à une température de 773 K. Les mesures électriques en courant continu ont été effectuées en fonction de la température entre 40 et 300 K. On a utilisé des contacts d'or aux extrémités qui serviront de contact électrique. Nous pouvons remarquer que la conductivité augmente avec la température, et ce comportement est caractéristique des matériaux semi-conducteurs. Mais dans un premier temps, cet accroissement est plutôt faible dans la région des basses températures (40-150 K). Dans un second temps, la conductivité augmente de façon plus rapide dans le domaine des hautes températures (150-300 K). Ceci suggère donc qu'il existe au moins deux mécanismes contribuant au processus de conduction dans notre matériau. Nous allons discuter en détail, l'influence de la température sur le mécanisme de conduction et l'interprétation des variations expérimentales de la conductivité électrique dans chacune des deux régions.

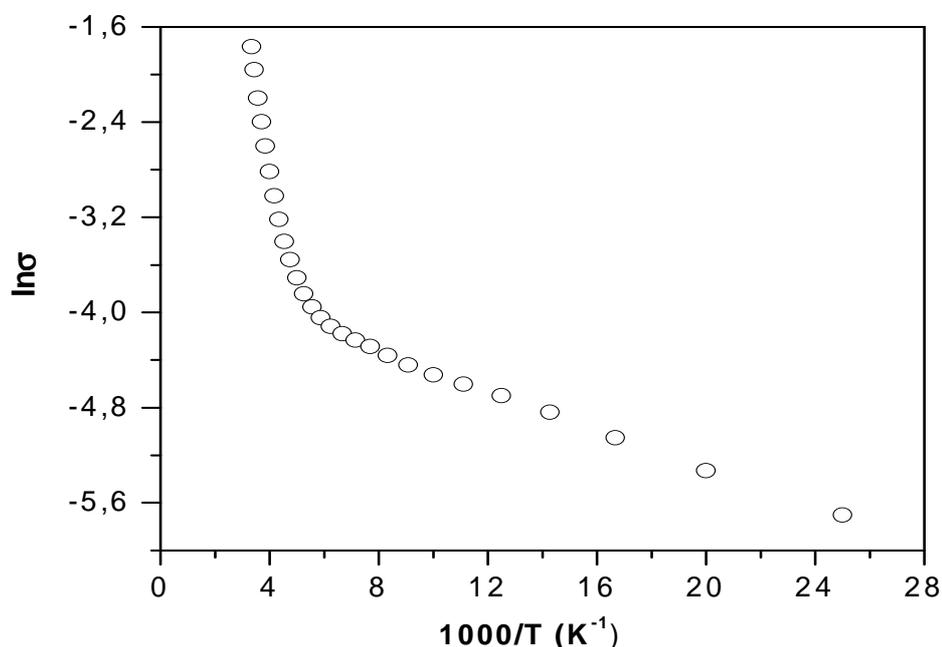


Figure III.13: Variation expérimentale de la conductivité en fonction de l'inverse de la température dans le CuInSe_2 en couches minces.

III.3.2.2.1. Conduction dans le domaine des basses températures (40-150 K)

La courbe de la conductivité présente deux domaines de variation quasi-linéaire, ce qui est caractéristique d'une loi de type Arrhenius, qui peut s'écrire sous la forme $\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_A}{kT}\right]$, avec σ_0, E_A, T et k sont respectivement, une constante qui représente la conductivité à la température infinie, l'énergie d'activation thermique, la température absolue et la constante de Boltzmann.

La mesure de la conductivité est généralement la somme de deux composantes $\sigma = \sigma_{hop} + \sigma_{ext}$ où σ_{hop} et σ_{ext} sont respectivement la contribution de conduction due aux sauts entre les états localisés et celle entre les états étendus. L'existence des états localisés peut se justifier par la grande densité de défauts intrinsèques qui coexistent dans les couches minces des semi-conducteurs ternaires.

La valeur de l'énergie d'activation des porteurs (électrons) que nous avons calculée à partir de la pente de la courbe précédente dans le domaine des basses températures est $6,0 \pm 1,8$ meV. Cette valeur n'est pas suffisante pour franchir la barrière de potentiel des joints de grains dans notre couche mince. De plus, un mécanisme de conduction basé sur l'excitation des porteurs de charge à partir d'un niveau donneur léger est aussi inconcevable à cause de la nature polycristalline de notre couche mince. En effet, lorsque la température est suffisamment basse, le mécanisme de conduction par sauts devient prédominant où les porteurs sautent entre les états localisés dans la bande interdite. Ce mécanisme de saut peut exister lorsque la densité des états localisés est assez grande pour que le recouvrement des fonctions d'ondes devient non négligeable [86,87]. Dans notre cas, nous avons supposé l'existence d'un mécanisme de conduction par sauts à distance variable (Variable Range Hopping) où la résistivité s'écrit sous la forme :

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\frac{T_0}{T}\right]^n \quad \text{(III-18)}$$

soit encore ($\sigma = \frac{1}{\rho}$):

$$\sigma = A \exp \left[-\frac{T_0}{T} \right]^n \quad (\text{III-19})$$

Mott [74,88] a montré qu'aux très basses températures et lorsque le niveau de Fermi est situé dans une bande d'états localisés, les sauts des porteurs ne se font pas entre plus proches voisins, mais plutôt entre sites à distance R variable et à faible différence de niveau d'énergie. Dans ce cas, la conductivité suit la loi :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp \left[-\frac{T_0}{T} \right]^{1/4} \quad (\text{III-20})$$

où σ_0 est une constante, T est la température absolue et le paramètre T_0 est le degré de désordre dans le matériau (ou la température de localisation).

Le rapport $T_0/T > 1$ est un paramètre de validité d'un modèle basé sur le mécanisme de saut à distance variable. Ce mécanisme de conduction est bien connu pour les semi-conducteurs amorphes [89], où la valeur T_0 de ceux-ci est de l'ordre de 10^7 K. Il est admis qu'il peut prendre place dans des matériaux polycristallins tels que FeS_2 [90], CdTe , Si , InSb , voire même des composés ternaires de structure chalcopyrite tels que CuInSe_2 [81,91,92], CuGaSe_2 [53], CuInS_2 , CuGaS_2 , CuInTe_2, \dots . Le tracé du graphe $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1/T^{1/4}$ (figure III.14) montre que la variation de cette fonction est une droite et par conséquent, il est probable que c'est le mécanisme de sauts à distance variable dans la région du joint de grain qui gouverne la conduction électrique dans notre couche mince CuInSe_2 aux basses températures. La valeur expérimentale de T_0 a été calculée à partir de la pente de la courbe et elle est égale à $1,4 \times 10^5$ K. Celle-ci est inférieure aux valeurs obtenues pour des semi-conducteurs amorphes mais elle reste du même ordre de grandeur que celles couramment rencontrées par divers auteurs sur des couches minces polycristallines de CuInSe_2 [91].

L'expression théorique donnant T_0 [74] est :

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{kN(E_F)} \quad (\text{III-21})$$

avec :

$N(E_F)$, la densité d'états au niveau de fermi

α , l'inverse de la longueur de localisation de la fonction d'onde de l'état localisé

λ , une constante sans dimension ($\lambda = 18$ [88])

k , la constante de Boltzmann

Théoriquement, le facteur pré-exponentiel est donné par :

$$\sigma_0 = 3e^2 \nu_{ph} \left[\frac{N(E_F)}{8\pi\alpha k} \right]^{1/2} \quad (\text{III-22})$$

où ν_{ph} est la fréquence de debye ($\nu_{ph} \approx 3,3 \times 10^{12}$ Hz [93]).

La valeur expérimentale de σ_0 est obtenue par l'intersection de la droite de la courbe

$\ln(\sigma T^{1/2}) = f(1/T^{1/4})$ avec l'axe des ordonnées.

En ce qui concerne les expressions de la distance de saut R et de l'énergie de saut W , celles-ci sont données par :

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k T N(E_F)} \right]^{1/4} \quad (\text{III-23})$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{III-24})$$

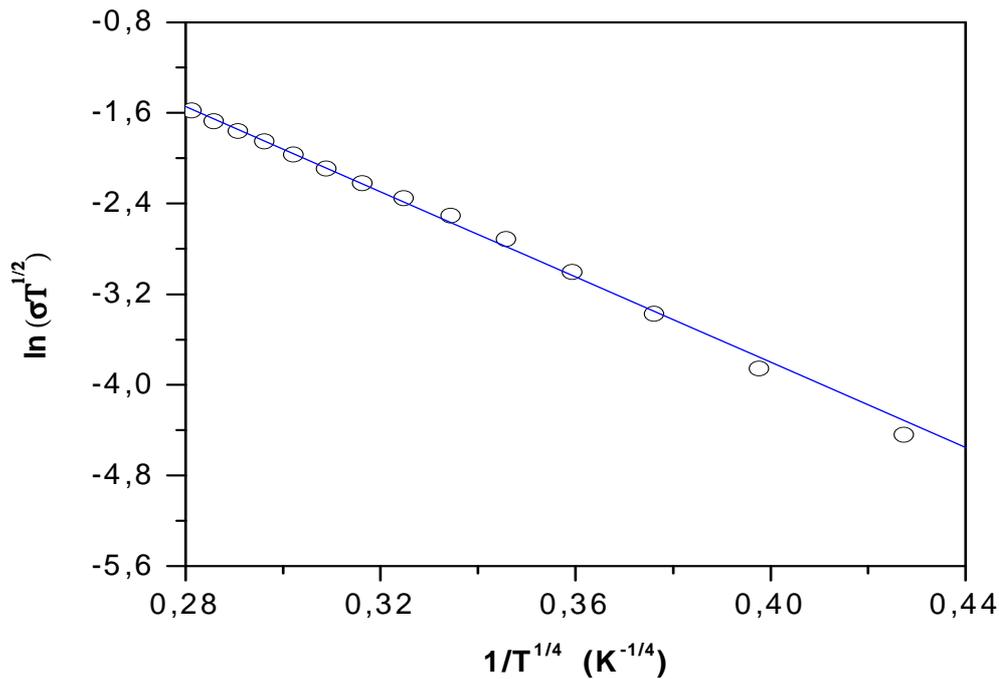


Figure III.14: Mise en évidence d'un mécanisme de sauts à distance variable dans les basses températures pour la couche mince CuInSe₂.

Les autres conditions de validité d'un mode de conduction (VRH), en plus du paramètre T_0/T , sont $\alpha R \gg 1$ et $W \gg kT$. Les valeurs des différents paramètres concernant ce mode de conduction sont rassemblées dans le tableau III.4. On remarque que les résultats obtenus confirment bien l'hypothèse proposée. En effet, les valeurs trouvées du rapport T_0/T et du produit αR sont supérieures à 1. De plus, l'énergie du saut ($W = 13,39$ meV à 100 K) est supérieure à kT ($kT = 8,5$ meV à 100 K). Par conséquent, on peut considérer que le mécanisme de sauts à distance variable est responsable de la diffusion des porteurs de charge et explique les variations expérimentales de la conductivité du CuInSe₂ dans le domaine des basses températures. Quant au paramètre $N(E_F)$, la valeur trouvée dans cette étude ($2,6 \times 10^{18}$ eV⁻¹.cm⁻³) est du même ordre de grandeur que celle rencontrées dans des semi-conducteurs non dégénérés. En effet, les valeurs de $N(E_F)$ dans les semi-conducteurs polycristallins non dégénérés, ternaires ou quaternaires de type Cu(In,Ga)Se₂, varient généralement de 10^{18} à 10^{21} eV⁻¹.cm⁻³ [37,81,91,94,95,96,97] dépendamment du matériau et des conditions d'obtention du dépôt. Il est à noter toutefois que Paul et Mitra [98] ont obtenu une valeur élevée de $N(E_F)$, égale à 8×10^{28} eV⁻¹.cm⁻³, pour des matériaux amorphes de Ge et de Si.

Il est important de signaler que les paramètres de Mott estimés, ne sont pas complètement quantitatifs en raison des hypothèses considérées pour établir le modèle [99]. En effet, ces suppositions sont l'indépendance de l'énergie de la densité d'états au niveau de Fermi, la négligence des effets de corrélation dans le processus tunnel, l'absence du processus multiphonon et l'interaction électron-phonon.

Echantillon du CuInSe ₂	Nos résultats	Réf [91]	Réf [81]	
T ₀ (x10 ⁵ K)	1,4	5,97	/	/
N(E _F) (x10 ¹⁸ eV ⁻¹ cm ⁻³)	2,6	0,62	0,41	4,0
R à 100 K (x10 ⁻⁶ cm)	1,9	2,72	4,8 (200 K)	1,8 (200 K)
α (x10 ⁶ cm ⁻¹)	1,21	1,21	/	/
αR	2,3	3,30	/	/
W à 100 K (meV)	13,39	19,13	19 (200 K)	19 (200 K)

Tableau III.4: Résultats des paramètres de Mott dans la couche mince CuInSe₂ dans le cas d'un mode de conduction par sauts à distance variable (VRH).

III.3.2.2.2 Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K)

A partir de la température 150 K, figure III.13, le comportement de la conductivité change. Ceci indique qu'un autre processus de conduction s'est établi dans le matériau. La valeur de l'énergie d'activation associée à ce domaine de température est 112 ± 5 meV. Cette valeur est importante, et il ne devient alors plus concevable d'envisager un mode de conduction VRH. La nature polycristalline de notre matériau en couches minces nous a conduit à considérer un mécanisme d'émission thermoionique à travers les joints de grains. Dans le cas où la conduction à travers les joints de grains est régie par ce processus, l'expression de la conductivité d'après Seto [72] s'écrit :

$$\sigma = \frac{e^2 \ln}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \exp\left[\frac{-E_A}{kT}\right] \quad (\text{III-25})$$

avec :

n , la concentration moyenne des porteurs (électrons)

m^* , la masse effective de la densité d'états des électrons

l , la taille moyenne du grain

T , la température absolue

E_A , l'énergie d'activation

Nous avons représenté sur la figure III.15, la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $(1000/T)$. La linéarité de la courbe montre que nos résultats expérimentaux de la variation de conductivité correspondent bien au modèle choisi de Seto dans ce domaine de température. La valeur expérimentale E_A de l'équation III.22 calculée à partir de la pente de cette courbe, est égale à 135 ± 5 meV. A cause de la nature polycristalline de notre matériau, cette valeur représente la hauteur moyenne de la barrière de potentiel dans les joints de grains.

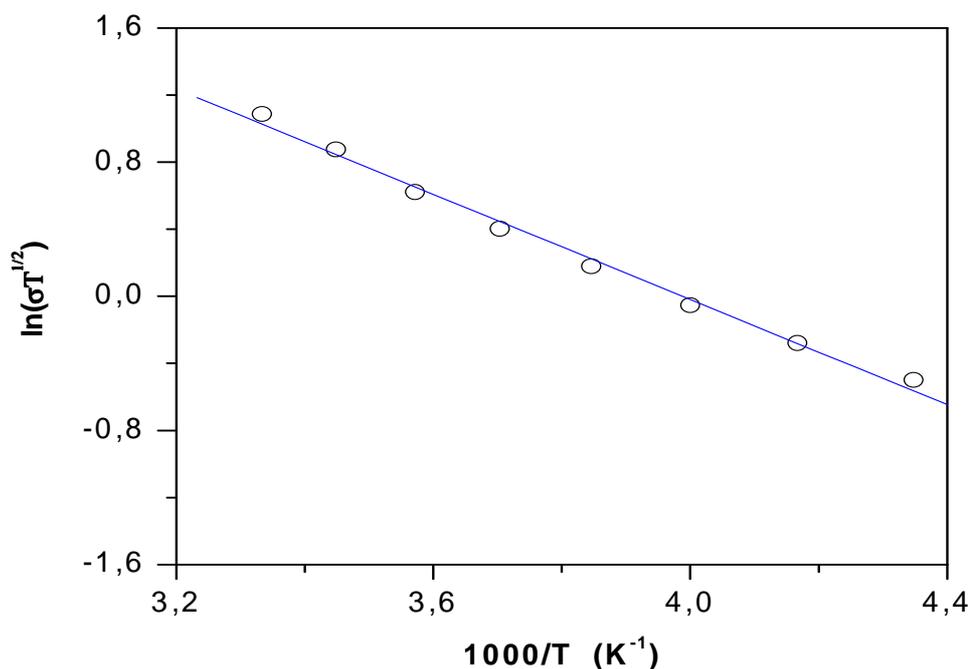


Figure III.15 : Tracé de la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ pour la couche mince CuInSe_2 (modèle de Seto [72]).

III.3.2.3. Conductivité électrique de la couche mince CuGaSe_2

Notre matériau CuGaSe_2 en couches minces, préparé par la méthode de coévaporation, a un rapport Cu\%/Ga\% égal à 1,09. Sa conductivité est de type p. La valeur de la

conductivité mesurée à la température ambiante est $5,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A noter ici que contrairement au CuInSe_2 , le composé CuGaSe_2 a toujours et invariablement présenté une conduction de type p pour toutes les compositions, aussi bien dans les couches minces [100] que dans les monocristaux [70,101,102]. Le cas particulier où ce composé est de type n est obtenu après un dopage extérieur avec le germanium (Ge) suivi d'un recuit dans une atmosphère de zinc (Zn) [103,104,105].

Nous présentons sur la figure III.16, la variation de la conductivité du CuGaSe_2 en fonction de l'inverse de la température ($\ln \sigma = f(1000/T)$). Nous remarquons comme dans le cas du CuInSe_2 que la conductivité croît lentement dans le domaine des basses températures alors qu'elle augmente plus rapidement dans le domaine des hautes températures. Il existe donc deux mécanismes de conceptions dans ces deux plages de températures pour la conductivité électrique de cet échantillon. Nous distinguons alors le domaine des basses températures situé entre 40 et 150 K et celui des hautes températures entre 150 et 300 K.

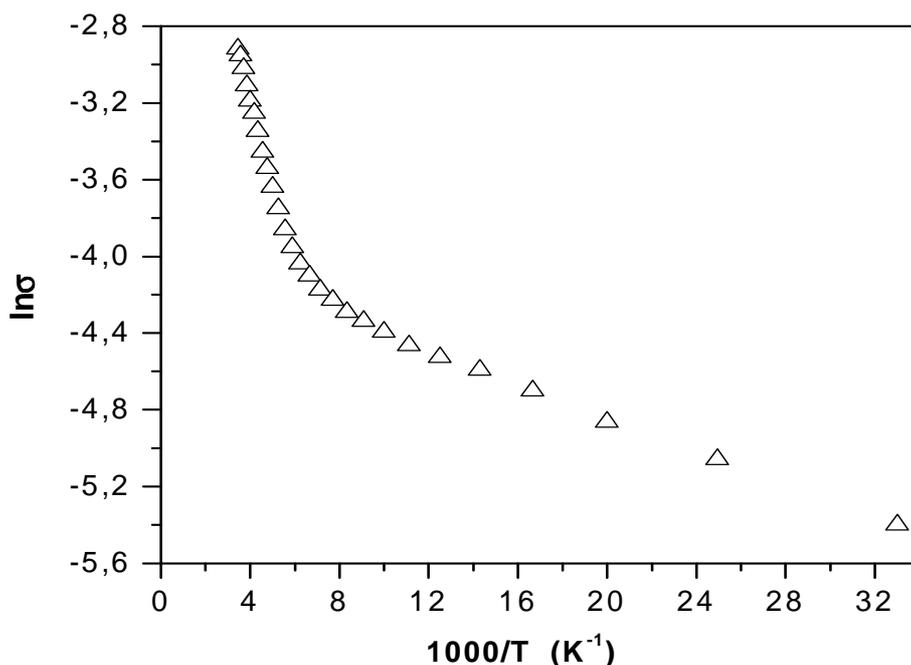


Figure III.16: Dépendance de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du CuGaSe_2 en couches minces.

III.3.2.3.1. Conduction dans le domaine des basses températures (40-150 K)

D'après la figure III.16 on peut penser que le comportement de la conductivité est de type Arrhenius et calculer une énergie d'activation de $4,0 \pm 0,8$ meV. Toutefois, la nature polycristalline de notre échantillon nous suggère plutôt une conduction gouvernée par les joints de grains et le piégeage des porteurs de charge. En effet, les défauts existants dans les

joint de grains deviennent chargés électriquement après la capture de ces porteurs de charge. La charge accumulée est responsable de la formation de la barrière de potentiel de chaque joint de grain, qui empêche les porteurs libres de passer d'une cristallite à une autre. Nous allons supposer l'existence d'un mécanisme de sauts à distance variable (VRH) dans les états localisés au niveau de Fermi dans le domaine des basses températures, où les phonons n'ont pas l'énergie suffisante pour transférer les porteurs de charge de leurs places aux atomes les plus proches voisins. Dans ce cas, la conductivité électrique d'après Mott [74] suit une loi en « $T^{-1/4}$ ». Le tracé du graphe $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(1/T^{1/4})$, figure III.17, nous donne une valeur de T_0 égale à $2,81 \times 10^4$ K, calculée à partir de la pente de cette courbe. Les valeurs calculées des autres paramètres, la densité d'états ($N(E_F)$), le produit $\alpha.R$ et l'énergie de saut (W à 100 K) qui caractérisent ce type de conduction sont respectivement $3,99 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$, 1,54 ($\alpha = 8,13 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et R à 100 K = $1,89 \times 10^{-5} \text{ cm}$) et 8,87 meV. Les conditions $T_0/T > 1$, $\alpha R > 1$ et $W > kT$ à $T = 100$ K pour la validité du modèle de Mott sont bien satisfaites; on peut donc considérer que le processus VRH gouverne la conduction électrique dans notre couche mince dans le domaine des basses températures. A noter ici que la valeur trouvée dans notre cas de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ est relativement faible comparativement à celles obtenues dans la littérature, pour des composés ternaires ou quaternaires de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($\sim 10^{18}$ à $10^{21} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$). Des différences dans les valeurs de $N(E_F)$ ont été aussi rencontrées par d'autres auteurs et en particulier par Lemoine et Mendolia [93] dans leur travail expérimental sur des couches minces de CdTe ($\alpha \sim 10^4$ et $N(E_F) \sim 10^{11}-10^{14} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$). D'après ces auteurs, ceci peut s'expliquer par une probable imprécision dans l'expression du facteur pré-exponentiel σ_0 . A noter ici que nous avons obtenu aussi une faible valeur de $N(E_F)$ ($N(E_F) \sim 10^{15} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$) dans notre étude sur des couches minces de CuInS_2 coévaporées [106].

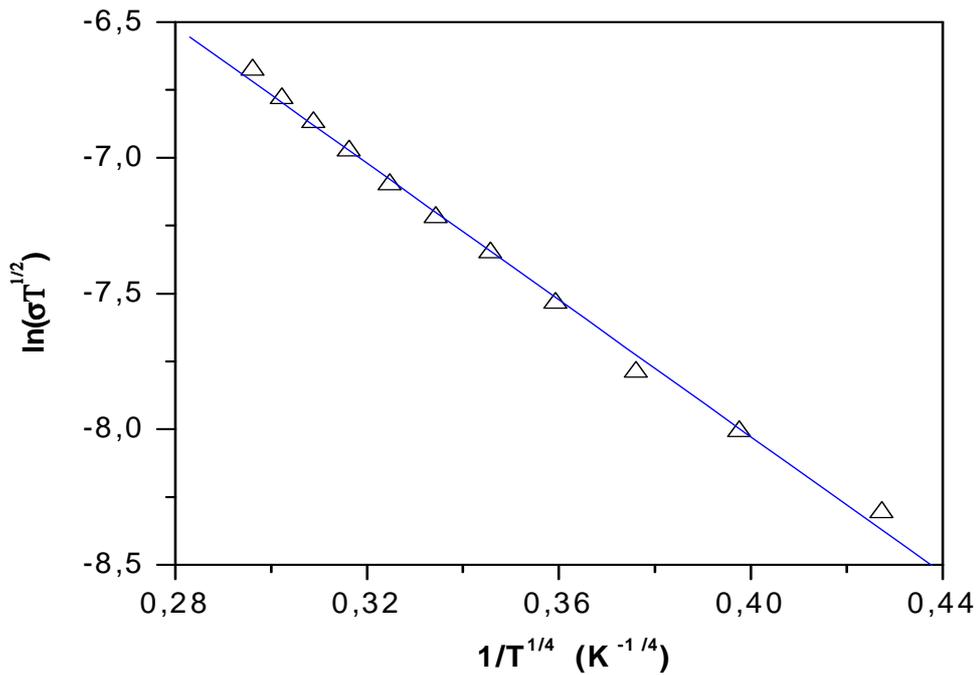


Figure III.17: Evolution de la conductivité avec la loi de Mott pour la couche mince CuGaSe₂.

III.3.2.3.2. Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K)

Dans la partie des hautes températures, la valeur de l'énergie d'activation qui a été déduite à partir de la courbe du type Arrhenius (figure III.16) est égale à $40,0 \pm 0,2$ meV. La valeur de l'énergie d'activation calculée est comparable à celles associées aux niveaux accepteurs légers dans le CuGaSe₂, notamment le niveau correspondant à une lacune de gallium (45-56 meV [54]) ou lacune de cuivre (50 meV [107], 55 meV [52] et 60 meV [102]). Cependant, la nature polycristalline de notre échantillon (couche mince) nous a conduit à envisager un mécanisme d'émission thermoionique à travers les joints de grains et il n'est pas vrai semblable que l'excitation des porteurs de charge (trous) à partir des niveaux accepteurs de ces défauts soit le processus de conduction qui gouverne le transport électrique dans ce domaine de température. Nous considérons que l'émission thermoionique à travers les joints de grains est le mécanisme de conduction qui prédomine dans ce domaine de température. Dans le cas d'un matériau de type p, la conductivité d'après Seto [72] est de la forme :

$$\sigma = \frac{e^2 lp}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \exp\left[\frac{-E_A}{kT}\right] \quad \text{(III-26)}$$

où p , m^* , l et E_A sont respectivement la concentration moyenne des porteurs (trous), la masse effective de la densité d'états des trous, la taille moyenne du grain et l'énergie d'activation.

Le tracé du graphe $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de la température ($1000/T$) est représenté sur la figure III.18. La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de ce graphe est de l'ordre de $50,6 \pm 0,9$ meV. Cette valeur représente la hauteur de la barrière de potentiel dans les joints de grains et elle est bien comparable à celle trouvée par Gandotra et al. [91].

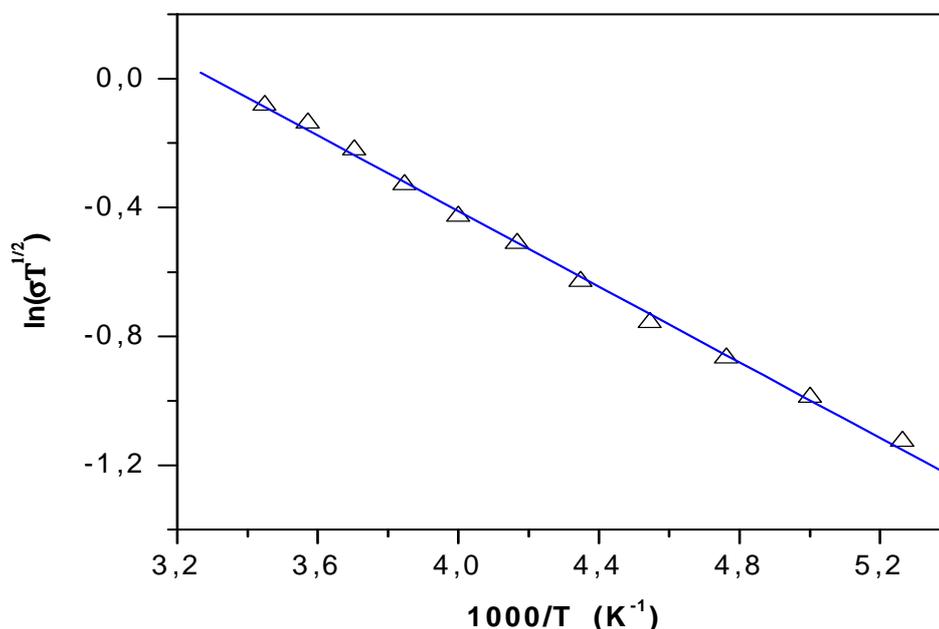


Figure III.18: Tracé de la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ pour la couche mince $CuGaSe_2$ suivant la loi de Seto.

La figure III.19 représente la variation de $\ln\sigma$ en fonction de $1000/T$ d'une autre couche mince de $CuGaSe_2$, préparée par la même méthode (coévaporation). Son type de conduction est p. Dans les matériaux polycristallins, le processus de diffusion prédominant est lié aux joints de grains et par conséquent, leurs propriétés électriques dépendent fortement de ceux-ci. D'après cette figure, on remarque que la conductivité dépend fortement de la température (20 – 300 K) ; ceci implique que ce comportement est à attribuer directement à l'excitation thermique des porteurs de charge entre les régions neutres des grains à travers les

barrières de potentiel des joints de grains. La courbe ne suit pas une loi d'Arrhenius, à cause de l'incurvation continue de notre tracé dans tout l'intervalle de température étudié. Ce comportement n'est pas compatible avec un mécanisme classique de sauts aux joints de grains. En effet, le modèle de Seto [72] et les autres modèles classiques [73,108] des joints de grains ont supposés que les couches minces sont formées de grains de tailles identiques (homogènes) dans toute les directions ; donc des barrières de potentiel constantes. Mais, la conductivité des couches minces polycristallines des semi-conducteurs dépend sensiblement de la barrière de potentiel et des régions d'espace de charges qui sont formées aux niveaux des joints de grains. Werner [109] a expliqué le comportement de la conductivité en fonction de la température comme étant lié à l'inhomogénéité des joints de grains. Donc, l'incurvation de la courbe d'Arrhenius, qui représente l'augmentation de l'énergie d'activation avec la température, est due à l'existence de fluctuations de la barrière de potentiel dans les joints de grains. Dans ce cas, la hauteur de la barrière de potentiel Φ peut être décrite selon une gaussienne centrée sur la valeur moyenne $\bar{\Phi}$. La densité de courant J dans le modèle d'émission thermique à travers les joints de grains peut s'écrire sous la forme [110] :

$$J = A^* T^2 \exp(-q\xi/kT) \exp(-qV_{gb}/kT) [1 - \exp(-qV_d/kT)] \quad (\text{III-27})$$

avec :

A^* , étant la constante effective de Richardson ($A^* = 112 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$)

kT/q , l'énergie thermique

$q\xi$, la position du niveau de Fermi dans le grain : $q\xi = E_c - E_F = kT \ln(N_c/n)$ où N_c la densité effective des états et n la densité des porteurs

V_{gb} , la barrière de potentiel au niveau du joint de grain

V_d , la tension de polarisation

L'introduction d'une distribution gaussienne de la hauteur de barrière de potentiel au niveau des joints de grains permet de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux et surtout d'expliquer que le comportement de la variation de conductivité n'est pas de type Arrhenius.

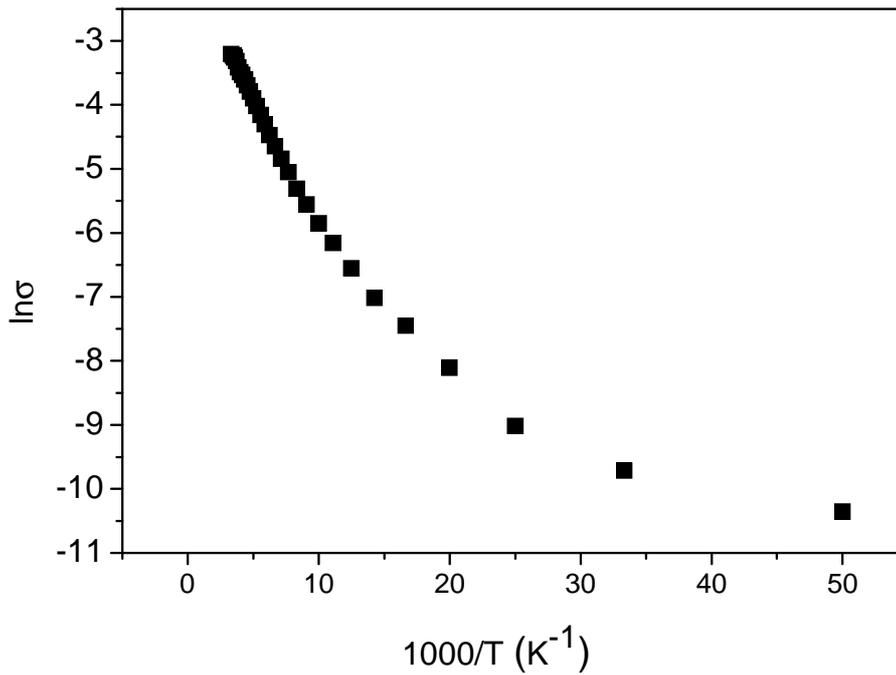


Figure III.19: Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température dans le CuGaSe₂ en couches minces.

L'expression de la distribution gaussienne des fluctuations de la barrière de potentiel $\Phi = V_{gb} + \xi$ est de la forme [109]:

$$p(\Phi) = \frac{1}{\sigma_{\Phi} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\bar{\Phi} - \Phi)^2}{2\sigma_{\Phi}^2} \right] \quad (\text{III-28})$$

$\bar{\Phi}$ est la valeur moyenne de la barrière de potentiel et σ_{Φ} représente la déviation ou l'écart type de la gaussienne.

Werner [109] a montré que l'on peut remplacer la barrière de potentiel Φ par une barrière de potentiel effective Φ_{eff} qui est toujours inférieure à la valeur moyenne $\bar{\Phi}$, suivant la formule :

$$\Phi_{eff}(T) = \bar{\Phi}(T) - \frac{\sigma_{\Phi}^2}{2kT/q} \quad (\text{III-29})$$

où k est la constante de Boltzmann et q la charge de l'électron.

En supposant que le matériau est constitué de grains cubique de taille l , et que la conductivité électrique du grain est largement supérieure à la conductivité du joint de grain et en substituant la valeur Φ_{eff} à Φ dans la formule de la conductivité, on trouve :

$$\sigma / T = \frac{lA^*}{k/q} \exp\left(\frac{-q\Phi_{eff}}{kT}\right) \quad (\text{III-30})$$

De plus, Werner a montré que l'énergie d'activation dépend de la température par la relation :

$$E_A(T) = -k \frac{d}{dT^{-1}} \ln\left(\frac{\sigma}{T}\right) = q \left(\overline{\Phi}(T=0) - \frac{\sigma_{\Phi}^2}{kT/q} \right) \quad (\text{III-31})$$

Finalement, le modèle de Werner conduit à la relation suivante :

$$\ln(\sigma/T) = \frac{\sigma_{\Phi}^2}{2k^2/q^2} \frac{1}{T^2} - \frac{\overline{\Phi}(T=0)}{k/q} \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (\text{III-32})$$

En posant $x = 1/T$, la relation précédente devient :

$$\ln(\sigma/T) = ax^2 + bx + c \quad (\text{III-33})$$

avec :

$$a = \frac{\sigma_{\Phi}^2}{2k^2/q^2}, b = -\frac{\overline{\Phi}(T=0)}{k/q}, c = \text{constante}$$

On voit évidemment que les courbes $\text{Ln}(\sigma/T) = f(1/T)$ suivent une loi parabolique. De plus, on peut obtenir directement les valeurs de σ_{Φ} et $\overline{\Phi}(T=0)$ à partir de la détermination des paramètres a et b .

Il est à noter qu'on peut aussi trouver le même résultat de $\ln(\sigma/T)$ si on utilise la relation linéaire de $\bar{\Phi}(T)$ en fonction de la température, qui a été montrée par des mesures C(V) suivant la forme :

$$\bar{\Phi}(T) = \bar{\Phi}(T = 0) + \alpha_{\phi} T \quad (\text{III-34})$$

où α_{ϕ} est un coefficient constant (mV.K^{-1}).

L'ajustement des variations expérimentales de notre courbe $\ln(\sigma/T) = f(1/T)$ en appliquant le modèle de Werner est représenté sur la figure III.20. La courbe en ligne continue représente la régression parabolique obtenue à partir des valeurs expérimentales. Les valeurs de l'écart type σ_{ϕ} et de la barrière de potentiel $\bar{\Phi}(T = 0)$ sont déterminées respectivement à partir de celles des paramètres a et b de cette régression parabolique et elles sont données dans le tableau III.5. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour d'autres couches minces polycristallines [37,90]. A noter ici que les grains de tailles différentes, qui sont la cause de l'existence des joints de grains inhomogènes, sont responsables de l'apparition des écarts ou fluctuations de barrières de potentiel très importants dans le matériau polycristallin. Dans le but de donner des informations concernant l'homogénéité et donc la qualité des matériaux, Werner a proposé un coefficient $H = \bar{\Phi}(T = 0) / \sigma_{\phi}$ où le degré de l'homogénéité est proportionnel à ce rapport. En effet, plus le coefficient H augmente, plus le matériau est homogène. La faible hauteur de la barrière de potentiel (23,73 mV), qui peut s'expliquer par l'absence d'une forte densité des joints de grains, et la grande valeur de H ($4,6 \text{ mV} \gg 1$) suggèrent que notre échantillon est relativement homogène et donc une bonne qualité de ceci. Il est important de signaler que la relative petite taille des grains augmente la densité des joints de grains et crée ainsi des pièges pouvant capter et immobiliser les porteurs libres et par conséquent ils réduisent les performances de la cellule photovoltaïque (augmentation de la résistivité électrique). A partir de cette raison, la densité des joints de grains doit être minimale (grains homogènes et de grande taille), afin de réduire le taux de recombinaison avec les défauts cristallins et donc une grande mobilité des porteurs libres (meilleure conduction électrique). La taille des grains dans les couches minces est généralement dépend de la température du substrat [1,111] et de l'épaisseur de la couche [1]. Dans le cas des cellules à base de CIGS, les meilleurs rendements photovoltaïques sont généralement obtenus lorsque la croissance de la couche commence riche en cuivre puis terminée riche en indium.

$\bar{\Phi}(T = 0)$ (mV)	σ_{Φ} (mV)	$H = \bar{\Phi}(T = 0) / \sigma_{\Phi}$
23,73	5,16	4,6

Tableau III.5: Valeurs calculées des paramètres de Werner dans notre échantillon CuGaSe_2 en couches minces.

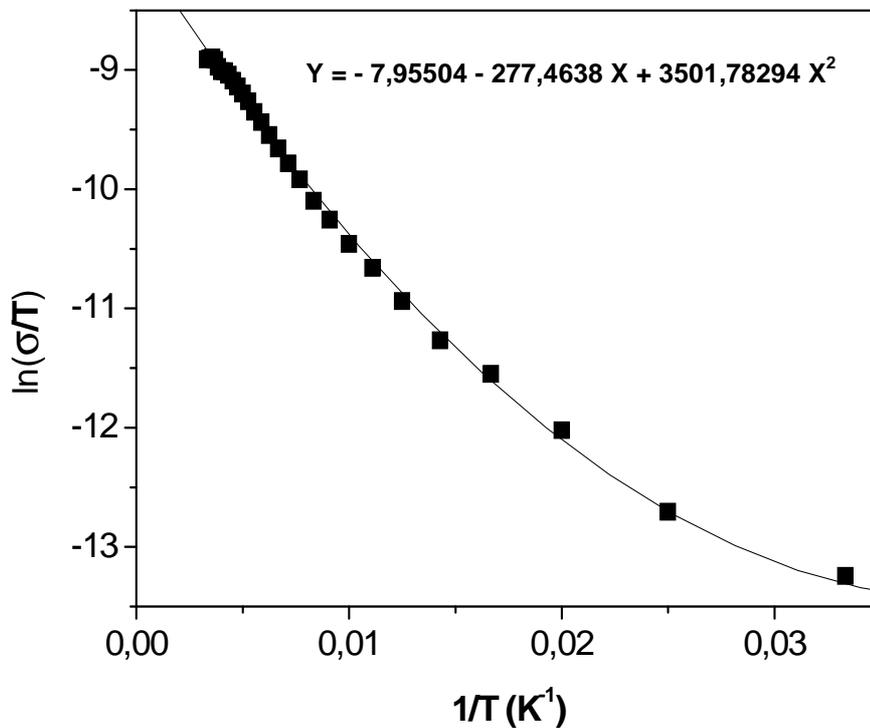


Figure III.20: Mise en évidence de l'allure parabolique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température du CuGaSe_2 (modèle de conduction de Werner [109]). Le trait plein représente la régression parabolique.

L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'inverse de la température de cet échantillon est illustrée sur la figure III.21. On remarque que l'énergie d'activation E_A augmente avec la température ($E_A \propto T$). Ceci s'explique par l'existence de variations ou fluctuations de la hauteur de barrière de potentiel au niveau des joints de grains conformément au modèle proposé par Werner [109].

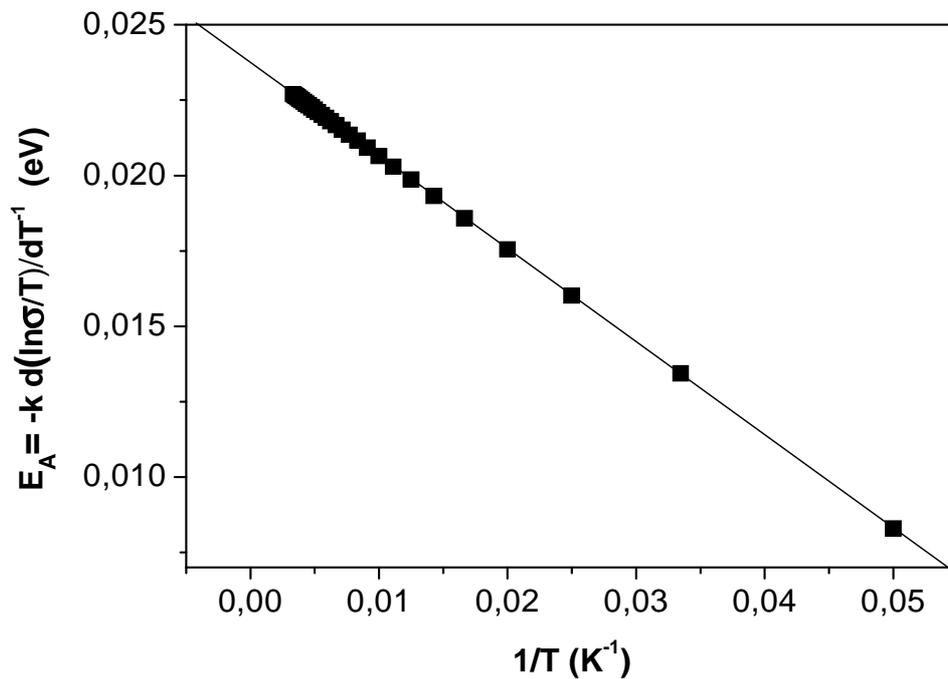


Figure III.21: Variation de l'énergie d'activation en fonction de l'inverse de la température dans le CuGaSe_2 en couches minces.

Références du chapitre

- [1] J. Müller, J. Nowoczin, and H. Schmitt, *Thin Solid Films*. **496**, 364-370 (2006).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [3] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, J. F. Guillemoles, *J. Phys. Chem. Solids*. **64**, 1657 (2003).
- [4] N. G. Dhere, M. C. Lourenço and R. G. Dhere, *Solar Cells*. **16**, 369-380 (1986).
- [5] Fiche JCPDS N° 80-2189 (2001).
- [6] D. Suri, K. Chapdal and G. Chadha, *J. Appl. Cryst.* **22**, 578 (1989).
- [7] A. Drici, Thèse de Doctorat d'Etat és Science Physique, Université d'Annaba, Algérie (2004).
- [8] M. Rusu, P. Gashin, and A. Simashkevich, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **70**, 175-186 (2001).
- [9] A. Drici, M. Mekhnache, A. Bouraoui, A. Kachouane, J. C. Bernede, A. Amara and M. Guerioune, *Materials Chemistry and Physics*. **110**, 76-82 (2008).
- [10] G. W. El Haj Moussa, Ariswan, A. Khoury, F. Guastavino and C. Llinarés, *Solid State Communications*. **122**, 195-199 (2002).
- [11] K. Yoshino, M. Sugiyama, D. Maruoka, S. F. Chichibu, H. Komaki, K. Umeda and T. Ikari, *Physica. B* **302-303**, 357-363 (2001).
- [12] M. A. Contreras, M. J. Romero, R. Noufi. *Thin Solid Films*, **511-512**, 51-54 (2006).
- [13] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, *Prog. Photovol: Res. Appl.* **13**, 209-216 (2005).
- [14] P. Guha, S. N. Kundu, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Mater. Chem. Phys.* **74**, 192 (2002).
- [15] S. Roy, P. Guha, S. N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Mater. Chem. Phys.* **73**, 24-30 (2002).
- [16] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Vaccum.* **43**, 1201(1992).
- [17] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
- [18] Marie-Claude Artaud (Thèse), Dépôt par MOCVD de couches minces de CuInSe₂, October 6, 1994.
- [19] W. H. Bloss, *Proceedings of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, New York, 1995, p.15.
- [20] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Vaccum.* **43**, 313(1992).
- [21] M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski, B. Roessler and J. Beal, *Solar Energy Materials*. **2**, 343 (1980).
- [22] S. Isomura, A. Nagamatsu, K. Shinohara, and T. Aono, *Solar Cells*. **161**, 43 (1986).

- [23] S. Isomura, S. Shirakata and T. Abe, Solar Energy Materials. **22**, 223 (1991).
- [24] M. Dhanam, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan and M. D. Kannan, Phy. Stat. Sol. (a) **191**, 149 (2002).
- [25] H. T. Shaban, M. Mobarek and M. M. Nassary, Physica. B **389**, 351-354 (2007).
- [26] S. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan and Kh. M. Mannan, Optical Materials. **14**, 329-336 (2000).
- [27] N. Kavcar, Solar Energy Mater. Solar Cells. **52**, 183 (1998).
- [28] G. Massé, J. Appl. Phys. **68**, 2206 (1990).
- [29] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phy. Rev. B **7**, 4485 (1973).
- [30] W. Hörig, H. Neumann, H. J. Höbler and G. Kühn, Phys. Status Solidi. B **80**, K21 (1977).
- [31] J. Grzeta-Plenkovic, J. Appl. Crystallog. **13**, 311 (1980).
- [32] D. S. Albin, J. J. Carapella, J. R. Tuttle and R. Noufi, Matter. Res. Soc. Symp. Proc. **228**, 267 (1991).
- [33] V. Nadeau, D. Hariskos and H. Schock, Proc. 14th Europ. Photovol. Sol. Energ. Conf. 1250-1253 (1997).
- [34] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phy. Rev. B **5**, 5003 (1972).
- [35] B. Dimmler, H. Dittrich, R. Menner and H. W. Schock, Proc. 19th IEEE photovoltaic Spec. Conf., IEEE, New York. 1454 (1987).
- [36] P. Guha, S. N. Kundu, S. Chaudhuri and A. K. Pal, Materials Chemistry and physics **74**, 192-200 (2002).
- [37] C. Amory, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France (2003).
- [38] S.-H. Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger, Appl. Phys. Lett. **72** (24), 3199-3201 (1998).
- [39] S.-H. Wei and A. Zunger, J. Appl. Phys. **78**, 3846 (1995).
- [40] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak, V. F. Gremenok, Materials Letters. **28**, 273-275 (1996).
- [41] L. J. Van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips research reports, (1958), p. 1.
- [42] E. Arushanov, S. Siebentritt, T. Schedel-niedrig, and M. Ch. Lux-Steiner, J. Phys. Condens. Matter. **17**, 2699 (2005).
- [43] J. S. Blakemore, Semiconductor Statistics (Pergamon, Oxford, 1962), p. 120-152.
- [44] J. L. Annapurma and K. V. Reddy, Indian J. Pure Appl. Phys. **24**, 283 (1986).
- [45] M. P. Vecchi, J. Ramos, and W. Geriat, Solid-State Electron. **21**, 1609 (1978).
- [46] S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, and M. Ch. Lux-Steiner, Phys. Rev. B **69**, 045210 (2004).

- [47] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, and H. Kadayama-yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [48] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* **18**, 901 (1983).
- [49] A. Meeder, D. Fuertes Marron, V. Tezleven, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig, and M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films.* **431-432**, 214 (2003).
- [50] A. Amara, A. Drici, and M. Guerioune, *Phys. Stat. Sol. (a)* **195**, 405 (2003).
- [51] L. Mandel, R. D. Tomlinson and H. Neumann, *Solid State Commun.* **32**, 201 (1979).
- [52] J. H. Schön, K. Fess, K. Friemelt, Ch. Kloc, and E. Bucher, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 59 (1998).
- [53] B. A. Mansour and M. A. El-Hagary, *Thin Solid Films.* **256**, 165-170 (1995).
- [54] M. Rusu, P. Gashin, and A. Simashkevich, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **70**, 175-186 (2001).
- [55] L. Essaleh, S.M. Wasim, and J. Galibert, *J. Appl. Phys.* **90**, 3993 (2001).
- [56] S.D. Mitleman, and R. Singh, *Solid State Commun.* **22**, 659 (1977).
- [57] P.I. Yu, D.L. Downing, and Y.S. Park, *J. Appl. Phys.* **45**, 5283 (1974).
- [58] S. M. Wasim, *Solar Cells*, **16**, 289 (1986).
- [59] H. Brooks, *Adv. Electron. Electron Phys.* **7**, 85 (1955).
- [60] E.H. Putley, *The Hall Effect and Semiconductor Physics* (Butterworth, London 1960).
- [61] D. C. Look, and J. C. Manthuruthil, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 173 (1976).
- [62] J. D. Wiley and M. DiDomenico, Jr., *Phys. Rev. B* **2**, 427 (1970).
- [63] I. V. Bodnar, A. G. Karoza, G. F. Smimova, *Phys. Status Solidi, B Basic Res.* **84**, K65 (1977).
- [64] F. J. Ramirez, C. Rincón, *Solid State Commun.* **84**, 551 (1992).
- [65] C. Erginsoy, *Phys. Rev.* **79**, 1013 (1950).
- [66] J. R. Drabble, and H. J. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1961), p. 191.
- [67] K.J. Bachmann, F.S.L. Hsu, F.A. Thiel and H.M. Kasper, *J. Electron. Mater.* **6**, 431 (1977).
- [68] D.L. Rode, *Semiconductors and Semimetals. Vol. 10* (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975), Chap. 1, p. 84; *Phys. Rev. B* **2**, 1012 (1970).
- [69] T. Irie, S. Endo, and S. Kimura, *Japan. J. appl. Phys.* **18**, 1303 (1979).
- [70] S. M. Wasim and G. Sánchez Porrás, *Phys. Stat. Sol. (a)* **79**, K65 (1983).
- [71] M. E. Cowher and T. O. Sedgwick, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1965 (1972).
- [72] J. Y.W. Seto, *J. appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).

- [73] G. Baccarini, B. Ricco and G. Spadini, J. Appl. Phys. **49**, 5565 (1978).
- [74] N. F. Mott, Phil. Mag. **19**, 835 (1969).
- [75] Lu, IEEE Trans Devices **28**, 7 (1981).
- [76] J. H. Werner and H. H. Güttler, J. Appl. Phys. **69**,1522 (1991).
- [77] H. Neumann, Seminar, Centro de Estudios de Semiconductors, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, November, 1984.
- [78] M. Varela, J. L. Morenza, J. Esteve, and J. M. Codina, J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 2423 (1984).
- [79] I. Martil, J. Santamaria, E. Iborra, G. González-Díaz and F. Sánchez-quesada, J. Appl. Phys. **62**, 4163 (1987).
- [80] C. Guillén and J. Herrero, 11th E. C. Photovo.Sol. Energ. Conf. Montreux (Switzerland). 815-817 (1992).
- [81] H. Sakata and N. Nakao, Phys. Stat. Sol. (a) **161**, 379 (1997).
- [82] G. Salviati and D. Seuret, Thin Solid Films. **104**, L75-L78 (1983).
- [83] C. Guillén and J. Herrero, J. Appl. Phys. **71**, 5479 (1992).
- [84] A. Conan, Phénomène de transport dans les solides, Matériaux désordonnés, cours DEA physique de matériaux (1996).
- [85] R. P. Sharma, A. K. Shukla, A. K. Kapoor and R. Sristava, P. C. Math. Appl. Phys. **57** (6), 2026 (1985).
- [86] A. K. Jonscher, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 135 (1971).
- [87] R. D. Gould and B.B. Ismail, Phys. Stat. Sol. (a) **134**, K65 (1992).
- [88] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic processes in non crystalline materials, 2nd ED, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [89] A. M. Fernandez, P. j. Sebastian, M. E. Calixto, S. A. Gomboa and O. Solorza, Thin Solid Films. **298**, 92-97 (1997).
- [90] N. Hamdadou, A. Khelil, and J.C. Bernède, Materials Chemistry and Physics. **78**, 591 (2003).
- [91] V. K. Gandotra, K.V. Ferdinand, C. Jagadish, A. Kumar, and P.C. Mathur, Phys. Stat.Sol. (a) **98**, 595 (1986).
- [92] D. Sridevi and K. V. Reddy, Indian. J. Pure. Appl. Phys. **24**, 392 (1986).
- [93] D. Lemoine and J. Mendolia, Phys. Lett. **82**, 418 (1981).
- [94] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, A. K. Bhatnagar, F. S. Juang, S. J. Chang and Y. K. Su, Materials Letters. **45**, 251-261 (2000).
- [95] T. Olivier, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France (2000).

- [96] K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit and E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*. **488**, 62-67 (2005).
- [97] N. Benslim, Thèse de Doctorat d'Etat és Science Physique, Université d'Annaba, Algérie (2004).
- [98] D. K. Paul and S. S. Mitra, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1000 (1973).
- [99] M. H. Brodsky, *Topics in Applied Physics, Amorphous Semi-conductors* vol. **36** Springer-Verlag, New york, 1979, p. 127.
- [100] J. R. Tuttle, D. S. Albin, J. Goral, C. Kennedy, and R. Noufi, *Solar Cell*, **24** (1988) 67.
- [101] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire and H. Neumann, *Solid State Commun.* **32**, 32 (1979).
- [102] J. H. Schön and E. Bucher, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **57**, 229-237 (1999).
- [103] J. H. Schön, N. Fabre, J. Oestreich, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, M. Klenk, E. Arushanov and E. Bucher, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2969 (1999).
- [104] J. H. Schön, E. Arushanov, N. Fabre and E. Bucher. *Solar Energy Matter. Sol. Cells*. **61**, 417 (2000).
- [105] J. H. Schön and E. Bucher, *Thin Solid Films*. **387**, 23-25 (2001).
- [106] A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A. Drici, M. Guerioune, J. C. Bernède and M. Morsli, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **91**, 1916-1921 (2007).
- [107] J. H. Schön, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, K. Friemelt, C. Cloc and E. Bucher, *Phys. Stat. Sol. (a)* **161**, 301 (1997).
- [108] C. C. Lu, C. Y. Luan and J. D. Meindel, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 28 (1981) 818.
- [109] J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **37-38**, 213 (1994).
- [110] C. H. Seager and G. E. Pike, *J. Appl. Phys.* **50**, 3414 (1979).
- [111] W. N. Shafarman, J. Zhu, *Thin Solid Films*. **361-362**, 473-477 (2000).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de synthétiser et d'étudier les propriétés structurales (par rayons X), optiques et électriques des matériaux Cu(In,Ga)Se_2 , monocristallins, en couches minces et sous forme de poudre. Ces échantillons ont été élaborés par la méthode de transport en phase gazeuse, coévaporation et mécano-synthèse. Les alliages du type Cu(In,Ga)Se_2 (ou CIGS) sont prometteurs dans le domaine de la fabrication des cellules solaires.

L'étude par diffraction des rayons X a bien montré que les couches minces CuInSe_2 et CuGaSe_2 présentent une structure chalcopyrite et la croissance de ces couches se fait préférentiellement suivant l'orientation (112). La phase CuInSe_2 a pu également être obtenue par mécano-synthèse. Dans tous ces cas, les paramètres cristallins ainsi que la taille des cristallites ont été déterminés.

L'étude de la transmission des couches minces CuInSe_2 et CuGaSe_2 a montré que ces matériaux possèdent des coefficients d'absorption élevés (10^4 - 10^5 cm^{-1}) et des valeurs de bandes interdites directes de 1,07 et 1,64 eV respectivement. Ces deux paramètres confirment la possibilité d'utiliser ces composés comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

Outre l'études structurale et optique, une analyse de la mobilité des trous en fonction de la température du CuGaSe_2 monocristallin a été discutée en prenant en considération différents mécanismes de diffusion de porteurs de charge qui dominent le transport dans ce matériau. En effet, il a été montré que le transport électrique dans notre échantillon est dominé par la diffusion des porteurs de charge par les impuretés ionisées et neutres aux basses températures, tandis qu'il est gouverné par la diffusion par les phonons acoustiques et optiques non polaires aux hautes températures. L'ajustement théorique des mesures de la mobilité a permis d'établir des paramètres importants, notamment la densité des impuretés ionisées et neutres, la constante diélectrique statique, les potentiels de déformation des modes acoustiques et optiques et la masse effective. Quant à l'étude de l'effet Hall en fonction de la température dans le CuGaSe_2 , elle nous permet d'estimer l'énergie d'activation du niveau accepteur, la masse effective des trous et les concentrations des accepteurs et des donneurs dans ce matériau. L'énergie d'activation a été attribuée aux défauts d'antisites Cu_{Ga} (cuivre sur un site de gallium). Il est à noter que la valeur de la masse effective des trous de ce composé reste malheureusement non établie, puisque elle demeure l'objet de controverses. En ce qui concerne l'étude de la conductivité des couches minces de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 ,

les propriétés de transport semblent être dominées par les joints de grains. Le rôle essentiel tenu par les joints de grains a été confirmé par les variations expérimentales de la conductivité. Ainsi, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température a été interprétée par l'existence de deux types de processus de conduction. En effet, dans le domaine des basses températures la conduction électrique est gouvernée par le processus de sauts à distance variable (VRH) dans les états localisés au niveau de Fermi (modèle de Mott), alors que dans le domaine des hautes températures l'émission thermoïonique (modèle de Seto) est responsable de la diffusion des porteurs de charge à travers les barrières de potentiel dans les joints de grains. Dans un échantillon de CuGaSe_2 en couches minces, la conductivité est fortement liée à la température et dont la variation ne suit pas une courbe du type Arrhenius. Ce comportement est plutôt lié à l'inhomogénéité dans ce matériau. En effet, les grains de tailles différentes et l'existence des joints de grains irréguliers sont responsables de l'apparition des écarts ou fluctuations de barrières de potentiel très importants dans ce matériau. A noter ici que nous avons adopté le modèle de Werner pour interpréter ce phénomène. Les valeurs quantitatives de l'écart type et de la hauteur moyenne de la barrière de potentiel ont été déduites.

ANNEXES

ANNEXE A

A.1. Fiche ASTM de CuInSe₂

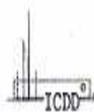
40-1487						Wavelength= 1.54056					i								
CuInSe ₂						2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l				
Copper Indium Selenide						17.137	6	1	0	1	97.721	1	4	4	0				
						26.578	100	1	1	2	103.493	1	3	1	10				
						27.681	4	1	0	3	103.790	3	5	1	6				
						30.872	1	2	0	0	104.075	1	5	3	2				
						35.480	7	2	1	1	108.654	<1	6	1	1				
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.						41.906	2	1	0	5	114.010	1	2	0	12				
Cut off: Int.: Diffract. I/Corr.:						41.906	2	2	1	3	114.767	3	6	0	4				
Ref: Suri, D., Nagpal, K., Chadha, G., J. Appl. Crystallogr., 22, 578 (1989)						44.118	41	2	0	4	114.767	3	6	2	0				
						44.232	51	2	2	0	121.119	1	3	3	10				
						47.754	3	3	0	1	121.511	1	5	3	6				
Sys.: Tetragonal S.G.: I42d (122)						52.228	9	1	1	6	121.813	1	3	2	11				
a: 5.782(1) b: c: 11.619(1) A: C: 2.0095						52.389	25	3	1	2	132.484	1	5	4	5				
α: β: γ: Z: 4 mp:						62.632	3	3	0	5	132.484	1	6	3	3				
Ref: Ibid.						62.632	3	3	2	3	134.162	1	4	4	8				
						64.078	1	0	0	8	137.849	<1	5	2	9				
						64.376	6	4	0	0	142.604	1	1	1	14				
						67.087	1	2	1	7	143.320	2	5	1	10				
						67.087	1	4	1	1	144.271	1	7	1	2				
Dx: 5.750 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 9(0.052, 66)						70.783	6	3	1	6									
						70.967	4	3	3	2									
						71.401	2	3	2	5									
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 S ₂ type. PSC: U116. To replace 23-209. Mwt: 336.29. Volume[CD]: 388.44.						71.401	2	4	1	3									
						79.787	1	4	1	5									
						81.170	3	2	2	8									
						81.336	10	4	2	4									
						83.925	1	5	0	1									
						87.099	1	1	1	10									
						87.392	2	3	3	6									
						87.589	4	5	1	2									
						92.202	1	4	1	7									
						92.202	1	5	2	1									
						96.100	1	5	0	5									
						97.402	2	4	0	8									

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

Tableau A.1: Fiche ASTM de CuInSe₂.

A.2. Fiche ASTM de CuGaSe₂

31-0456		Wavelength= 1.54056					C				
CuGaSe ₂		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Copper Gallium Selenide		27.681	100	1	1	2	130.910	1	3	3	10
		45.667	21	2	2	0	146.129	2	4	4	8
		46.108	40	2	0	4	157.187	4	5	5	2
		54.238	23	3	1	2					
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Calculated		55.039	11	1	1	6					
Cut off: Int.: Calculated I/Icor.:		66.600	5	4	0	0					
		67.999	3	0	0	8					
Ref: Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid		73.560	4	3	3	2					
		74.219	7	4	1	3					
		84.794	10	4	2	4					
		85.778	5	2	2	8					
Sys.: Tetragonal S.G.: I42d (122)		91.060	4	5	1	2					
a: 5.614 b: c: 11.022 A: C: 1.9633		91.693	2	3	3	6					
α: β: γ: Z: 4 mp:		93.012	2	1	1	10					
Ref: Mandel, L. et al., J. Appl. Crystallogr., 10, 130 (1977)		101.810	2	4	4	0					
		103.154	3	4	0	8					
		108.621	3	5	3	2					
		109.299	3	5	1	6					
Dx: 5.568 Dm: SS/FOM: F ₂₆ = 19(.0119 , 114)		110.691	3	3	1	10					
		120.391	3	6	2	0					
		120.799	3	6	0	4					
Peak height intensity. Cu Fe S2 type. PSC: U16. Mwt:		123.851	2	2	0	12					
291.19. Volume[CD]: 347.38.		129.202	2	5	3	6					



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

Tableau A.2: Fiche ASTM de CuGaSe₂.

ANNEXE B

B.1. Les paramètres H,D et η

Le tableau B.1 présente les différentes valeurs de η ($\eta = (E_{npo} / E_{ac})^2$) et les valeurs correspondantes des constantes H et D qui apparaissent dans l'équation de la mobilité $\mu_{acnpo} = \mu_{ac} S(\theta, \eta, T)$ proposée par Wiley et DiDomenico* (voir III.3.1.2).

η	H	D
1	1,51	0,795
2	1,42	0,857
3	1,37	0,892
4	1,34	0,914
5	1,32	0,929
6	1,30	0,941
7	1,29	0,950
8	1,28	0,957

Tableau B.1: Valeurs de η et celles des constantes H et D d'après Wiley et DiDomenico*.

*J. D. Wiley and M. DiDomenico, Jr., *Phys. Rev. B* **2**, 427 (1970).

B.2. Détermination expérimentale du type de porteurs majoritaires

Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour connaître le type de conduction dans les matériaux semi-conducteurs (type des porteurs majoritaires), telles que la méthode de la pointe chaude, la mesure du coefficient de Hall et celle de la puissance thermoélectrique. Dans ce paragraphe nous présentons le principe et la réalisation pratique concernant la méthode de la pointe chaude. En effet, le coefficient de Seebeck pour un semi-conducteur de type n est négatif. Lorsqu'on chauffe une extrémité d'une couche mince, le champ thermoélectrique interne est dirigé vers la partie froide qui se trouve négative par rapport à la partie chaude. Cette propriété est utilisée pour déterminer le type des porteurs dans un semi-conducteur. La figure B.1 ci-dessous montre le sens des polarités observées dans le cas d'un semi-conducteur de type n et d'un semi-conducteur de type p.

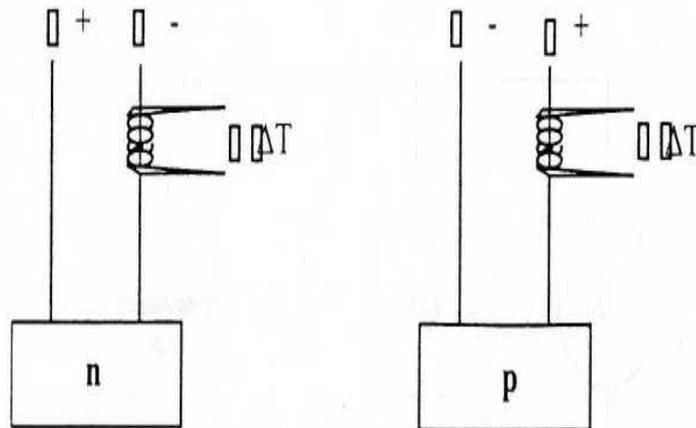


Figure B.1: Méthode de la pointe chaude.

Pour la partie concernant la réalisation pratique, on commence par déposer des contacts ohmiques sur l'échantillon. Ensuite, des fils de cuivre sont collés à la laque d'argent sur les contacts métalliques. L'échantillon est alors monté sur un banc de mesure. Les fils de cuivre sont reliés à un nanovoltmètre, qui donne le signe et l'importance de la fém de Seebeck sous un gradient de température (figure B.2).

La différence de température est obtenue par convection à l'aide d'une pointe chaude placée à proximité de l'échantillon (5 mm). Pour éviter toute erreur sur le type des porteurs, un fil de constantan, s'utilise comme échantillon-témoin, dont on connaît le signe et la valeur de la fém de Seebeck à l'ambiante par rapport au cuivre ($S \sim -40 \mu\text{V/K}$).

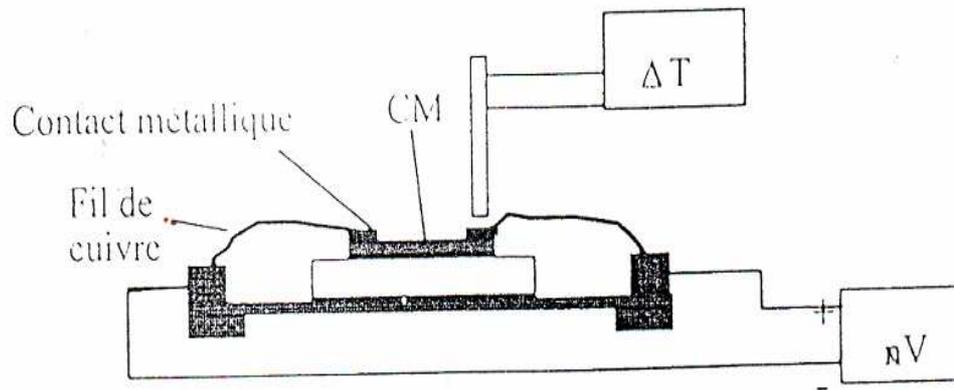


Figure B.2: Réalisation pratique de la mesure du type des porteurs majoritaires.