وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
- Annaba -

جامعة باجي مختار
- عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

Caractérisation cristallochimique et propriétés optoélectroniques des matériaux chalcopyrites à base de cuivre

Option : Surfaces et interfaces et couches minces

Par

M^elle^ **Ouahida Aissaoui**

Directeur de mémoire : M. Lakhdar BECHIRI M.C. Université d'Annaba

devant le jury :

Président :	Hafid BELKHIR	Prof. Université d'Annaba.
Examinateurs :	Liamine MAHDJOUBI	Pr. Université d'Annaba.
	Noureddine BENSLIM	M.C. Université d'Annaba.
	Abdelmalik DJEKOUN	M.C. Université d'Annaba.
Membre invité :	Mohamed BENABDESLEM	M.C. Université d'Annaba.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué entre Octobre 2005 et Juillet 2006 au sein du groupe LESIMS du Département de Physique de l'université de Annaba.

En premier lieu je voudrais témoigner ma gratitude à Hannech El Bahi et à Mahdjoubi Liamine de m'avoir accueilli dans leur service.

Je tiens à remercier Belkhir Hafid, Benslim Noureddine, Djekoun Abdelmalik et Benabdeslem Mohamed pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Mes très sincères remerciements sont adressés à Bechiri Lakhdar qui a encadré mon travail de thèse et au contact duquel j'ai beaucoup appris au cours de ces deux ans. On ne loue jamais assez la préparation d'un travail de thèse; sans celui qu'a effectué Bechiri Lakhdar avant mon arrivée, cette thèse n'aurait pu donner des résultats aussi importants dès les premières semaines. C'est chaque membre de la collaboration LESIMS que je désire remercier individuellement pour la sympathie et l'intérêt qu'il (ou elle) a porté à mon égard. J'espère avoir à l'avenir le plaisir de renouveler ce type de rapports dans une interaction étroite. Je voudrais remercier Benslim Noureddine pour la passion communicative et très motivante dont il imprègne toutes nos discussions et pour m'avoir montré que l'on peut faire de la physique sérieuse en s'amusant.

Enfin Je remercie Mehdaoui Soumaya pour son caractère très stimulant et pour avoir partagé avec moi les travaux fastidieux de recherche.

Liste des tableaux

	Titre	***page***
Tableau I-1	*Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite avec les vecteurs de réseau* $a_1 = a\,(1, 0,0)$; $a_2 = a\,(0, 1,0)$; $a_3 = a\,(1/2,1/2, \eta)$.	11
Tableau I-2	*Quelques valeurs des paramètres de réseau pour le* $CuInSe_2$ *et le* $CuGaSe_2$	11
Tableau I-3	*Les valeurs des énergies de formation des défauts intrinsèques dans le* $CuInSe_2$ *et le* $CuGaSe_2$.	17
Tableau I-4	*Type de conductivité en fonction des concentrations des éléments dans le* $CuInSe_2$.	20
Tableau I-5	*Les énergies d'activation des défauts intrinsèques dans le* $CuGaSe_2$ *et le* $CuInSe_2$.	20
Tableau I-6	*Valeurs de gap et des transitions obtenues pour le* $CuInSe_2$ *et le* $CuGaSe_2$.	23
Tableau I-7	*Dépendance des propriétés optiques de* $CuGaSe_2$ *avec la température.*	24
Tableau II-1	*Principaux propriétés physiques et chimiques des matériaux Utilisés.*	32
Tableau III-1	*Les positions angulaires des pics et leurs plans associés.*	50
Tableau III-2	*Composition chimique obtenue par EDS.*	52
Tableau III-3	*Les paramètres cristallins et la taille des grains des couches recuite de* $CuGaSe_2$.	67
Tableau III-4	*Energie d'activation et les* σ_0 *obtenus dans les différents domaines de température*	76
Tableau III-5	*Paramètre de caractérisant le mécanisme de conduction à hautes températures.*	79

Liste des figures

	Titre	***page***
FigureI-1	*Les matériaux candidats (Cu-III-VI_2) utilisés comme absorbeurs.*	***7***
Figure I-2	*Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince.*	***7***
Figure I-3	*Dérivation de lachalcopyrite a) Tétraèdre régulier* *b) Structure diamant* *c) Structure zinc blende* *d) Structure sphalérite* *e) Structure chalcopyrite*	***9***
FigureI-4	*Schéma de dérivation*	***8***
Figure I-6	*Diagramme de phase pseudo-binaire de $CuInSe_2$ d'après M.L Fearheiley.*	***13***
Figure I-7	*Diagrammes de pseudo-binaire de $CuGaSe_2$ d'après L.S. Palatnik*	***13***
Figure I-8	*Schéma du diagramme ternaire de $CuInSe_2$ montrant la localisation des ODC sur la ligne d'attache entre Cu_2Se et In_2Se_3*	***14***
Figure I-9	*Dégénérescence des niveaux de la bande de valence pour le $CuGaSe_2$*	***16***
Figure I-10	*Schéma du diagramme de phase ternaire Cu-III-Se_2 incluant le type de conduction et les défauts probables*	***19***
Figure I-11	*Bâti de dépôt par évaporation thermique*	***26***
Figure I-12	*Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique.*	***28***
Figure I-13	*Bâti de dépôt par bombardement électronique.*	***28***
Figure I-14	*Dispositif expérimental d'ablation laser.*	***30***
Figure II-1	*Disposition et désignation des substrats dans le porte substrat.*	***35***
Figure II-2	*Dispositif d'évaporation flash.*	***37***
Figure II-3	*Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.*	***39***
Figure II-4	*Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.*	***41***
Figure II-5	*Géométrie de détection du diffractomètre.*	***42***
Figure II-6	*Principe du spectrophotomètre double faisceaux*	***44***

Figure II-7	*Structure coplanaire utilisée pour la mesure de la conductivité*	***47***
Figure III-1	*Spectre de diffraction de rayons X de la poudre de $CuGaSe_2$.*	***49***
Figure III-2	*Spectre EDS indiquant la composition chimique de l'échantillon F741.*	***53***
Figure III-3	*Spectre EDS indiquant la composition chimique de l'échantillon F762.*	***53***
Figure III-4	*Observation au microscope électronique à balayage des échantillons de $CuGaSe_2$ recuits à 300°.*	***54***
Figure III-5	*Spectres de diffraction de RX des échantillons traités à 300°C.*	***55***
Figure III-6:	*Spectres de transmission des deux échantillons traités à 300°C.*	***56***
Figure III-7	*Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ pour F741 et F762.*	***58***
Figure III-8	*Détermination de l'énergie de gap de F741 et F762.*	***58***
Figure III-9	*Spectres de diffraction obtenus pour le $CuGaSe_2$ déposé à une température de substrat a) ambiante et b) 300°C.*	***61***
Figure III-10	*Courbes de transmission des couches de $CuGaSe_2$ déposées à deux températures de substrat.*	***63***
Figure III-11	*L'évolution du coefficient d'absorption de deux couches de CGSe déposées à deux températures de substrat en fonction de $h\nu$.*	***63***
Figure III-12	*Détermination de la largeur de la bande interdite pour les échantillons F933 et F1351.*	***64***
Figure III-13	*Spectres de diffraction obtenus pour $CuGaSe_2$ déposées à l'ambiante et traitées à différentes températures.*	***66***
Figure III-14	*Spectres de transmission de $CuGaSe_2$. pour différentes températures de recuits.*	***69***
Figure III-15	*L'évolution du coefficient d'absorption de $CuGaSe_2$ pour différentes températures de recuits.*	***69***
Figure III-16	*Détermination de l'énergie de gap de $CuGaSe_2$.pour différentes températures de recuits.*	***70***
Figure III-17	*Détermination de l'énergie de gap d'une couche de $CuGaSe_2$.*	***71***
Figure III-18	*Comparaison entre α expérimentale et α calculé*	***72***
Figure III-19	*Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g2}*	***73***
Figure III-20	*Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g3}*	***73***
Figure III-21	*Variation de la conductivité en fonction de la température réciproque des couches F1653 et F1661 de $CuGaSe_2$.*	***77***
Figure III-22	*Dépendance de $Ln(\sigma T^{-1})$ avec la température réciproque dans les deux couches de $CuGaSe_2$..*	***78***

Figure III-23	*Variation de Ln ($\sigma T^{1/2}$) en fonction de $T^{-1/4}$pour les deux échantillons de $CuGaSe_2$..*	***80***
FigureA-1	*Radiations produites de l'interaction rayonnement matière.*	***82***
FigureA-2	*Fiches JCPDS.*	***84***
FigureA-3	*Transition dans les semi conducteurs.*	***86***

Sommaire

Introduction Générale…… 1

Chapitre I: Généralités sur les ternaires Cu-III-Se_2

I-1 Introduction:……..... 3

I-1-1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque……..……4

I-1-2 Développement des cellules photovoltaïques…….……4

I-1-3 Avantages du matériau chalcopyrite $CuInSe_2$.....6

I-2- Généralités sur les ternaires Cu-III-Se_2…… ……..…..8

I-2-1 Rappel sur la structure des composés semi conducteurs…….8

I-2-2 La structure du ternaire Cu-III-VI_2……10

I-2-2-1 La sphalérite……...10

I-2-2-2 La chalcopyrite……..10

I-2-3 Diagramme de phases……12

I-2-3-1 Phase sphalérite……..12

I-2-3-2 Phase chalcopyrite…….……12

I-2-3-3 Phases à défauts ordonnés (ODC)…….14

I-2-4 La structure électronique……..…… 15

I-2-5 Les défauts ponctuels……..…..16

I-2-6 Les défauts chimiques…….…..17

I-2-7 Propriétés électriques de Cu-III-Se_2…….…….18

I-2-8 Propriétés optiques de Cu-III-Se_2……..…..…21

I-2-7-1 L'influence de la température……....…23

I-2-7-2 L'influence de la composition……...24

I-2-7-3 L'influence de l'épaisseur……..25

I-3- Techniques d'élaboration des matériaux chalcopyrite en couches minces…….…25

I-3-1 L'évaporation thermique……...25

I-3-2 La coévaporation……...26

I-3-3 L'évaporation flash ……..……..27
I-3-4 La pulvérisation cathodique ……..….27
I-3-5 Le bombardement électronique…….....28
I-3-6 L'électrodéposition……...29
I-3-7 La sélénisation…….…….….29
I-3-8 Le dépôt par ablation laser……...…….....30

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des films de $CuGaSe_2$

II-1 Introduction…….31
II-2 Elaboration des couches polycristallines de $CuGaSe_2$ par évaporation flash……..31
II-2-1 Préparation du lingot……...….31
II-2-2 Préparation des échantillons…….33
I-2-2-1 Dispositif expérimental de dépôt…….....33
a Enceinte à vide……..... 33
b Les substrats…….....34
c Description d'un dépôt…….. 35
II-3 Moyens de caractérisation des couches…….....38
II-3-1 Mesure de l'épaisseur ……..38
II-3-1-1 Mesure in-situ……...38
II-3-1-2 Mesure ex-situ……...39
II-3-2 Morphologie et composition……....39
II-3-2-1 Microscope électronique à balayage…….40
III-3-2-2 L'analyse par dispersion de rayon .X (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)…… 40
II-3-3 Analyse structurale par la diffraction de rayon X……...… 42
II-3-4 Mesure optique, utilisation d'un spectrophotomètre……...43
II-3-5 Méthode de pointe chaude (type des porteurs)……46
II-3-6 Mesure de la conductivité……46

Chapitre III : Résultats et discussions

III Etude du ternaire $CuGaSe_2$ ……...48

III-1 Introduction……...48

III-2 Caractérisation structurale de la poudre de $CuGaSe_2$ ……48

III-3 Etude des couches minces préparées par la méthode Flash.…….…….51

III-3-1 Influence de la composition.....51

III-3-1-1 Composition des couches…….…51

III-3-1-2 Morphologie des dépôts réalisés……..52

III-3-1-3 Diffraction de rayons X……...55

III-3-1-4 Propriétés optiques……...56

III-3-2 Influence de la température des substrats……...60

III-3-2-1 Diffraction de rayons X……...60

III-3-2-2 Propriétés optiques……..... .62

III-3-3 Influence de la température de recuit……..... 65

III-3-3-1 Diffraction de rayons X……...65

III-3-3-2 Propriétés optiques…….....68

III-3-4 Détermination de la seconde transition…….....71

III-3-5 Propriétés électrique……..…..75

III-3-5-1Mécanisme de conduction……..…...75

a Domaine des hautes températures……....77

b Domaine des basses températures……79

Conclusion.……82

Annexe

1 Caractérisation du matériau……..…83

1-1 Les électrons secondaires ……83

1-2 Les électrons rétro diffusés ……84

1-3 Les Rayons X (ou photons X)…… 84

2 Transition dans les semi conducteurs …… 86

2-1 Semi-conducteur à gap direct ……86

2-2 Semi-conducteur à gap indirect……..……..87

Liste des grandeurs et des variables utilisées

Constantes physiques

q : Charge de l'électron **$1{,}6.10^{-19}C$**

k : Constante de Boltzmann **$1{,}3806.10^{-23}\ JK^{-1}$**

h : Constante de Planck **$6{,}626.10^{-34}\ Js$**

m_e : masse de l'électron.**$9{,}1.10^{-31}Kg$**

Variables

E_g : Energie de gap

σ : Conductivité électrique

E_a : Energie d'activation

[I] : Concentration chimique d'un élément I.

μ : Mobilité du matériau

p : Concentration des trous

α : coefficient d'absorption

RESUME

Dans ce mémoire de Magister, nous montrons que la combinaison du dépôt par évaporation flash et d'un recuit est appropriée pour la préparation de couches minces de $CuGaSe_2$ et nous procédons à l'étude des propriétés optiques et électriques de ce matériau. Avant d'entreprendre la caractérisation électrique des couches, nous nous sommes d'abord assuré de leurs propriétés physico-chimiques. Pour la caractérisation chimique, nous avons utilisé la spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (EDS). Cette caractérisation a révélé que la composition volumique des couches est non stœchiométrique, mais que la composition de surface est enrichie en phase binaire $Cu_{2-x}Se$. Un tel écart de composition était attendu puisque le même phénomène avait été rapporté pour des échantillons massifs de $CuGaSe_2$.

La structure cristalline des couches de $CuGaSe_2$ a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a montré que les couches déposées par évaporation flash sur des substrats de verre à température ambiante sont amorphes. Puisque les couches doivent être cristallines pour les fins de l'étude des propriétés physiques, celles-ci ont été recuites. Après traitement thermique, les couches présentent la phase Chalcopyrite et la phase binaire $Cu_{2-x}S$, elles sont polycristallines et les grains présentent une orientation préférentielle suivant (112). Nous avons profité du recuit pour réaliser une étude de la recristallisation des couches basée sur l'analyse de RX. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres: de composition, température de substrats et de recuit sur la recristallisation et sur les propriétés optiques. La caractérisation morphologique des couches a été faite par microscopie électronique à balayage (M.E.B). Les couches déposées sont denses, lisses et ne présentent pas de «trous d'épingle ». Après traitements à haute température, nous observons, par M.E.B, la présence de cristallites à la surface des films. La composition exacte, la structure, ainsi que l'origine de ces cristallites demeurent toutefois inconnues.

ABSTRACT

In this work, we study the physical properties of $CuGaSe_2$ thin films. These are prepared by flash evaporation technique followed by annealing. Before starting the optical and electrical characterizations of the films, their physical and chemical properties must be known. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) was used to analyze film compositions. This characterization revealed $Cu_{2-x}Se$ segregation at the surface of the film, but the bulk of the films shows the nominal $CuGaSe_2$ stoechiometry.

Film crystallography was studied by X-ray diffraction (XRD). This technique has shown that films prepared by flash evaporation technique on glass substrates at room temperature are arnorphous. Since films must be well crystallized for physical properties characterization, annealing must be done. After thermal treatment, XRD measurements confirmed that annealed films show the chalcopyrite phase and the Cu_{2-x} Se binary phase, they are polycrystallines. During annealing, a recrystallization study based on XR analysis was performed. This study highlights the effect of composition, substrates temperature and annealing on recrystallization of the films.

Film morphology was analyzed by scanning electron microscopy (S.E.M) and by optical spectrophotometer. The as-deposed films are al1 dense, smooth and pinhole-free ($T > 450°C$). For films treated at high temperature, SEM shows the presence of crystallites on the surface of the film. However, their exact composition, structure and origin are still unknown.

ملخص

في هذه المذكرة بينا ضرورة إتباع عملية التبخير المباشر بالتسخين لتحضير رقائق المركب $CuGaSe_2$.لدراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية لهذه الرقائق تناولنا أولا خصائصها الفيزيوكيميائية. للدراسة الكيميائية استعملنا تقنية تبدد أطياف الطاقة للأشعة السينية,) على هذا التمييز بين بأن الرقائق ذات تركيب حجمي غير متوافق مع التركيبة العضوية 1:1: 2 لعناصرها (Se, Ga ,Cuالترتيب و سطوح هذه الرقائق غنية بالعنصر الثنائي $Cu_{2-x}Se$. البنية البلورية للرقائق درست بالأشعة السينية هذه التقنية بينت أن الرقائق المحضرة على مسند زجاجي في درجة الحرارة النظامية غير متبلورة , و لان الرقائق يجب أن تكون متبلورة لتطبيق باقي الدراسة عرضت للتسخين. بعد التسخين حصلنا على رقائق متعددة البلورات ذات البنية كالكوبيريت مع وجود بنية ثنائية $Cu_{2-x}Se$,وحبيباتها تنمو تبعا للاتجاه (112). ا لدراسة بالماسح الالكتروني بينت أن الرقائق مكثفة , ملساء ولا تظهر عيوب . هذه الدراسات سمحت بتوضيح تأثير عوامل التحضير : التركيبة الكيميائية, حرارة المسند وكذا التسخين على الخصائص الفيزيائية للرقائق.

Introduction Générale

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches visant l'utilisation de matériaux semi-conducteurs de structure chalcopyrite à base de Cu pour la conversion photovoltaïque.

Des couches de $CuGaSe_2$, ont été déposées à différentes températures de substrat sur verre. Elles ont été analysé par diffraction d'électrons et analyse EDS avant et après recuits pendant 15mn. La phase chalcopyrite est observée comme phase dominante. L'homogénéité des couches a été vérifié avec une sonde de 25nm pour des analyses individuelles des grains et des déviations par rapport à la composition idéale sont alors observées.

En vue d'étudier les défauts ponctuels dans le ternaire $CuGaSe_2$, une seconde série d'échantillons d'épaisseur 0,7 µm ont été élaborés suivant la même méthode. Ces études ont concerné les caractéristiques physico-chimiques, structurales et optiques.
Les couches minces et les lingots semi-conducteurs ternaire à base de cuivre ont été élaboré au bloc C (Université de Annaba) et caractérisés au Laboratoire SIFCOM (Caen, France)

Ce manuscrit se présente en trois chapitres :

Le premier chapitre commence par l'aspect dispositif en mettant l'accent sur les applications potentielles du $CuGaSe_2$ dans les cellules solaires. Le chapitre se termine par un rappel sur $CuGaSe_2$ en tant que semi-conducteur, puis décrit les principaux résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici sur le $CuGaSe_2$ sous forme de films minces polycristallins tant sur le volet élaboration que sur les propriétés structurales et physiques.

Le chapitre II est consacré à la description de la technique de dépôt par la méthode flash et des conditions adoptées pour la fabrication des couches. Ce chapitre aborde ensuite la présentation des techniques d'analyse et de mesure mises en œuvre dans ce travail. Pour les caractérisations physico-chimiques et structurales, elles concernent notamment la microscopie électronique à balayage et la diffraction de rayons X. L'étude des propriétés physiques est, quant à elle, le fruit de mesures par transmission et de conductivité électrique.

Dans le chapitre III, on a décrit et commenté les résultats des études portant sur des couches de composition variable, à l'état de dépôt et après recuit, déposées à différentes températures. Ces études ont concerné les caractéristiques physico-chimiques, structurales et optiques. Elles ont permis de montrer comment les conditions d'obtention de $CuGaSe_2$ pauvres, riche en cuivre ou quasi-stœchiométrique ont pu être identifiées.

Chapitre I: Généralités sur les ternaires $Cu\text{-}III\text{-}Se_2$

I-1 Introduction

Les énergies renouvelables sont inépuisables. La nature peut les reconstituer assez rapidement, contrairement au gaz, au charbon et au pétrole, dont les réserves sont limitées. Les énergies solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et de biomasse sont les formes les plus courantes. Les deux crises du pétrole des années 70 et l'abandon progressif du nucléaire depuis l'accident de Tchernobyl en 1986, ont contraint les pays industrialisés à bien examiner l'emploi qu'ils font de leurs ressources et à prendre des mesures pour ne plus dépendre uniquement des hydrocarbures pour leurs besoins en combustibles. Ces pays entreprennent des recherches poussées pour trouver des substituts écologiques aux combustibles fossiles et nucléaires. L'énergie solaire, énergie non polluante, peut être convertie en électricité grâce à des générateurs photovoltaïques capables d'alimenter une multitude d'appareils électriques. Les cellules solaires sont formées de fines lamelles d'un matériau semi-conducteur, qui transforment directement le rayonnement solaire en électricité. Les panneaux sont constitués de plusieurs modules. Un module regroupe plusieurs cellules photovoltaïques entre elles.

La production de l'électricité par conversion de la lumière à l'aide des cellules photovoltaïques représente la forme la plus adaptée pour de nombreuses applications.

Les premières applications de cellules solaires sont fabriquées à partir de Sélénium solide avec un rendement de conversion de 1%. En 1954, D.M. Chapin et al [1] ont fabriqué la 1èrecellule à base de Si monocristallin de rendement élevé 6% ce qui a entraîné l'orientation vers les semi conducteurs en couches minces afin d'améliorer les rendements et réduire les coûts et assurer la fiabilité de la structure.

Parmi les matériaux utilisés, à coté de Si par tous ses formes, le CdTe [2], le GaAs [3] ainsi que les matériaux chalcopyrites, particulièrement le $CuInSe_2$ (CISe), qui ont attiré une attention particulière pour la conversion voltaïque [4].

Les études réalisées sur ce matériau obtenu par différentes méthodes, ont montré que la variation du rendement ainsi que de nombreuses propriétés physiques sont en fonction des conditions de réalisation. En effet, un rendement de 14% à été obtenu ou moyen de l'hétérojonction n-CdS/p-$CuInSe_2$ [5].

I-1-1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi conducteur qui absorbe l'énergie solaire et la transforme directement en électricité. Une partie de l'énergie arrivant au cellule se dissipe sous forme de chaleur. Le fonctionnement de cette cellule se passe quant un électron lié à un atome devient libre dans le semi conducteur et participe à la conduction après avoir lui fournit une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre des niveaux d'énergie supérieurs aux niveaux de départ, c'est l'énergie de la bande interdite; cette valeur est propre à chaque matériau.

Cependant, on peut dire que le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques associé aux propriétés du semi conducteur et celles de rayonnement incident qui dicte la rangée des matériaux qui peuvent être utilisés pour la génération de photoélectricité.

A la lumière de ce que est déjà dit, on admet que les caractéristiques essentielles des matériaux susceptibles de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont les suivantes:

Le semi conducteur doit être:

1. adapté au spectre solaire avec une gap de l'ordre de 1eV.
2. avoir une certaine stabilité physique et ne subir aucune dégradation au cours du temps.
3. présenté un cœfficient d'absorption élevé dans la région ou il peut absorbe tout les longueurs d'onde du domaine visible

I-1-2 Développement des cellules photovoltaïques

Le développement des cellules photovoltaïques remonte au 19^{ieme} siècle lors de la découverte de l'effet voltaïque. Les orientations actuelles des recherches et des développements dans le domaine photovoltaïque sont basées sur le Silicium (Si) qui est la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel car le Si est l'un des éléments les plus abondants sur terre et parfaitement stable. Les cellules photovoltaïques ayant connues une large application sont les hétérojonctions à base de Si monocristallin de gap indirecte (E_g=1,1eV) avec un rendement élevé de l'ordre de 17%, malgré que la méthode de tirage de ce lingot monocristallin possède de sérieux inconvénients tels que les pertes du matériau lors de la découpe.

La recherche s'est dirigée vers une méthode de cristallogenèse plus simplifier et économique; des travaux sur le Si polycristallin utilisent une méthode de fabrication par

refroidissement de Si en fusion diminuant les pertes de découpage. Cependant; ce matériau disloqué et également contaminé par des impuretés, alors il est moins purifié. Ce procédé permet d'obtenir des cellules de rendement de 14% moins élevé que le précédent et reste relativement cher.

Grâce à l'utilisation de température élevée, le Si obtenu sous forme monocristallin ou polycristyallin appartient à la filière des matériaux massifs ou les rendements de conversion d'énergie sont nettement élevés mais au prix d'un coût de fabrication très élevé.

L'alternative consiste à recourir au silicium pouvant être mise en œuvre sans recourir à des opérations de découpage; ceci nécessite des nouvelles approches technologiques afin de réduire le coût de production tout en augmentant le rendement de conversion.

Depuis quelques années, une filière dite couche mince provoque un grand intérêt. Elle consiste à déposé le Si cristallin sur un support. Ces couches minces ont permet d'obtenir des rendements de conversion du même ordre qu'une cellule à matériau massif.

Des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser le Si non cristallisé à l'état amorphe (a-Si) de gap indirecte E_g=1,8eV, les premiers résultats ont été apporté par D.E. Carlson et C.R. Wronsky en 1976 [6]. Le silicium amorphe présente des avantages majeurs tel que le fort cœfficient d'absorption qui est 100 fois supérieur à celui du Si monocristallin, une faible consommation énergétique durant le cycle de production et l'aptitude à être déposé sur des grandes surfaces. Par contre, il souffre de plus d'un effet de dégradation sous la lumière au fil de temps et d'une faible valeur de rendement qui a été limité par la faible mobilité des porteurs, ses cellules peuvent atteindre un rendement de 10%.

En effet la technologie en films minces de Si occupe une grande part dans les applications photovoltaïques mais le coût de production empêche encore leurs utilisations à grande échelle.

Les années 70 ont été marquées par l'utilisation des matériaux autres que le Si tel que le Tellure de cadmium (gap interdite E_g=1,5 eV) [7] et l'Arséniure de gallium d'énergie de gap E_g=1,42 [8] qui représentaient jusqu'à une date récente une des approches prometteuses pour la photovoltaïque terrestre. Ils font partie des matériaux susceptibles de fournir des bons rendements, 28% pour le GaAs [9] qui a la particularité d'être réservé aux applications spatiales; 16% pour le CdTe [10] qui a connu des difficultés ralentissant sa production tels que sa sensibilité à l'humidité et la présence de Cd; un matériau toxique; qui lui rend relativement inapproprié à une application à grand public.

Actuellement la recherche est orientée vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires dans ces applications, il s'agit des composés de structure chalcopyrites. Des

avancées remarquables ont été obtenues sur ces matériaux, la première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première photopile de diséléniure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$) avec un rendement de 12,5%.

Des avancées remarquables ont été obtenues sur les matériaux chalcopyrite Cu-III-VI_2, avec comme référence le diséléniure de cuivre et d'indium ($CuInSe_2$) ou CISe. Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de $CuInSe_2$ ont été largement étudiées, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [11].

I-1-3 Avantages du matériau chalcopyrite $CuInSe_2$

Le matériau $CuInSe_2$ a attiré une attention considérable pour la fabrication des couches minces utilisées dans les dispositifs optoélectroniques et les cellules photovoltaïques. Comme on l'a vu précédemment, $CuInSe_2$ apparaît comme un candidat prometteur. En plus des caractéristiques de la chalcopyrite signalées auparavant le $CuInSe_2$ possède:

- Une valeur suffisante d'énergie de gap directe (E_g=1,04) [12] pour la réalisation des hétérojonctions.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plus part des fenêtres optiques.
- Possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de l'homojonction ou l'hétérojonction.
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et (CdZn) S, permet de réduire les états d'interface.

La figure I-1 montre les cœfficients d'absorption de quelques semi conducteurs polycristallins utilisés dans les cellules photovoltaïques en fonction de l'énergie incidente.

Des valeurs moyennes de 1 eV [13] pour le $CuInSe_2$ et 1.68 eV [14] pour le $CuGaSe_2$ sont convenables pour la conversion d'énergie solaire et ceci est bien montré par les courbes de rendement théoriques en fonction de l'énergie représentées sur la figure I-2. En effet la photopile idéale (AM1.5) montre un rendement maximal pour $CuInSe_2$, $CuInS_2$ et $CuGaSe_2$.

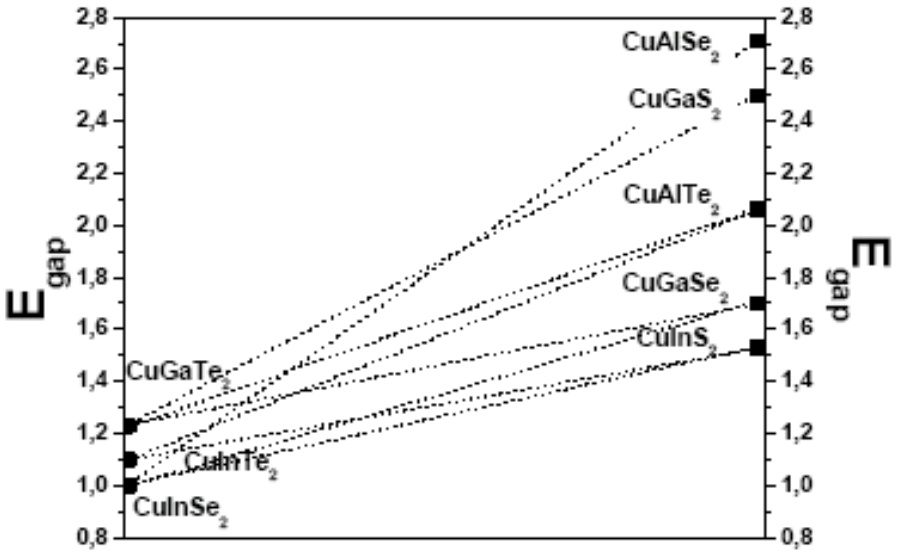


Figure I-1: *Les composés ternaires (Cu-III-VI_2) utilisés comme absorbeurs pour les cellules solaires [16].*

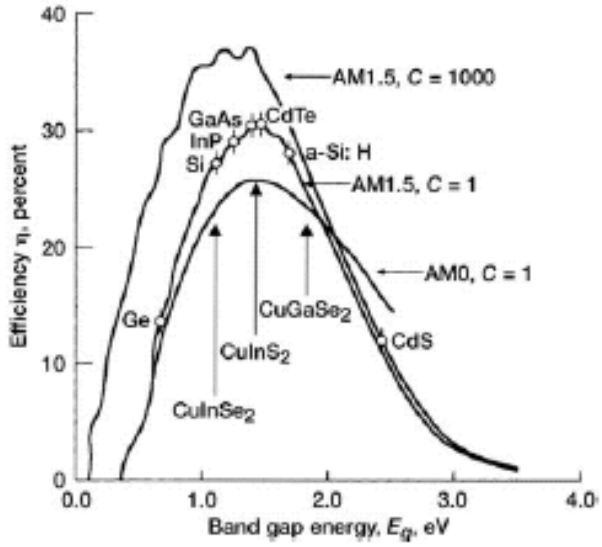


Figure I-2: *Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [17].*

I-2- Généralités sur les ternaires Cu-III-Se_2

I-2-1 Rappel sur la structure des composés semi conducteurs

Un grand nombre des semi conducteurs tels que Ge, Si et GaAs cristallisent dans une structure diamant ou une structure zinc blende. Ces deux structures possèdent des liaisons covalentes tétraédriques ou chaque atome est entouré de quatre atomes proches voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre régulier (figure I-3 a).

La structure diamant (figure I-3b) peut être considérée comme deux structures cubiques à faces centrées décalées l'un par rapport à l'autre de (1/4, 1/4, 1/4), à partir de cette structure et par substitution on dérive les composés binaires (II-VI) et (III-V) qui ont la structure zinc blinde (figure I-3c), le nombre de valence est le même (toujours égale à quatre), respectant cette condition, on arrive à des structures appropriées à des composés ternaires suivant le schéma de dérivation de la figure I-4.

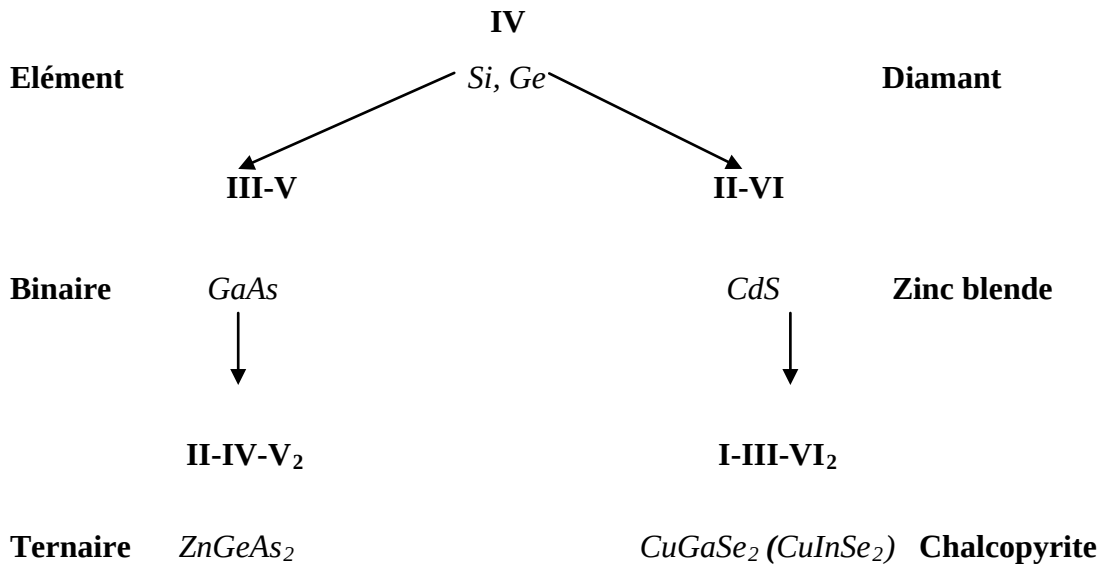


Figure I-4: *Schéma de dérivation.*

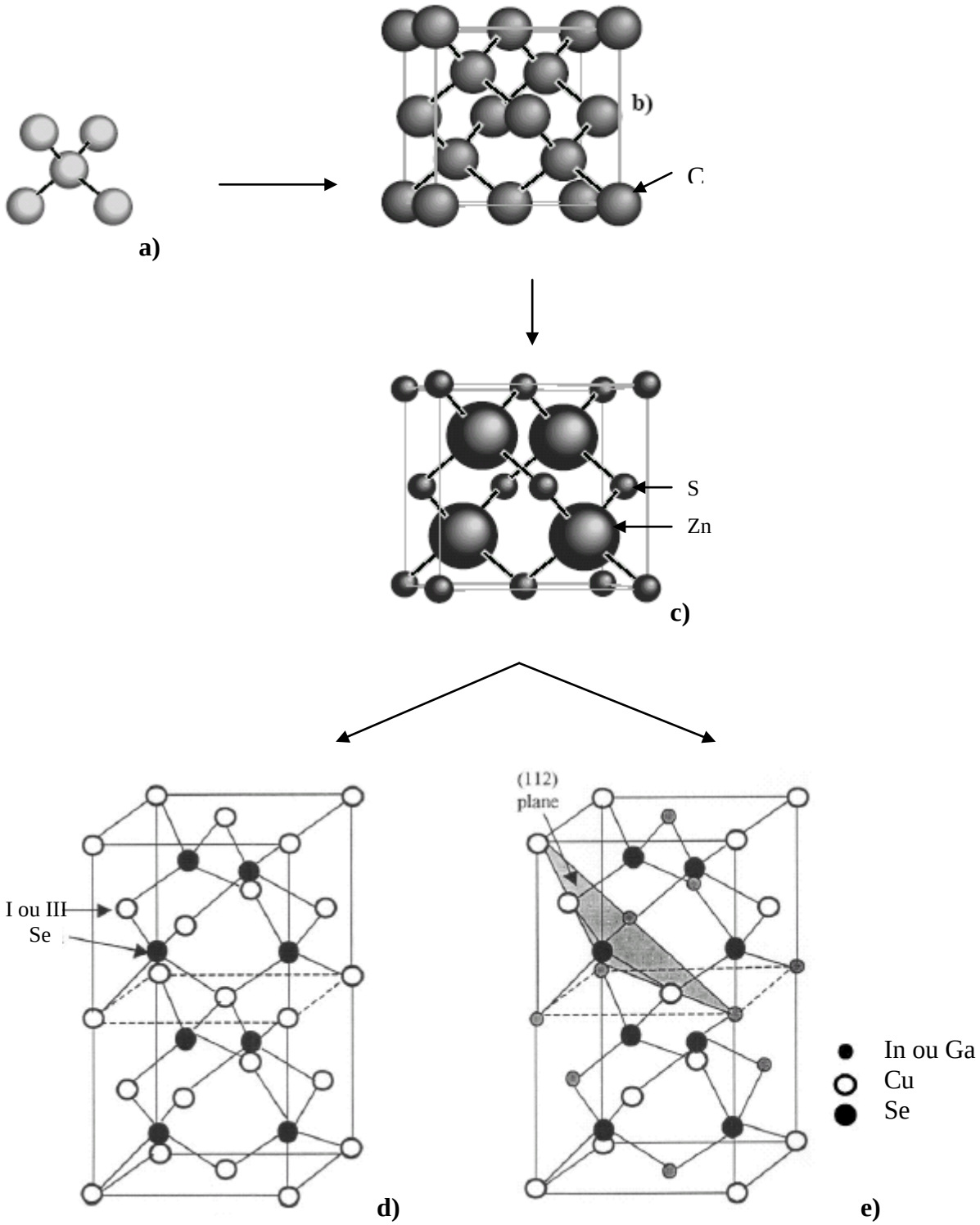


Figure I-3: *Dérivation de lachalcopyrite* *a) Tétraèdre*

b) Structure diamant

c) Structure zinc blende

d) Structure sphalérite

e) Structure chalcopyrite

I-2-2 La structure du ternaire Cu-III-VI_2

La plus part des semi conducteurs ternaires cristallisent suivant la structure chalcopyrite dérivant de la sphalérite, cette structure s'obtient en substituant les éléments du binaire (ZnS) de la structure zinc blende (figure I-3c); un atome de Zn sur deux par un cation de valence I (Cu) et l'autre par un cation de valence III (In ou Ga).

Les semi conducteurs ternaires $CuGaSe_2$ se présentent principalement sous ces deux formes structurales.

I-2-2-1 La sphalérite

La première forme montrée dans la figure I-3d appartient au système cubique (groupe d'espace $F\bar{4}3M$) dont les cations de valence I (Cu) et III (Ga) se répartissent aléatoirement sur les sites du réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence VI (Se) occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc).

I-2-2-2 La chalcopyrite

D'autre part, la forme chalcopyrite, présentée dans la figure I-3e, appartenant au groupe d'espace $I\bar{4}2d$ du système tétragonal. Son réseau est décrit par une maille ayant une forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a, a et c. La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de sélénium et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'autre cation (Ga), il découle alors que chaque atome de Se du composé Cu-III-Se_2 est entouré de deux atomes des autres espèces.

Les différentes forces des liaisons Cu-Se et Ga-Se génèrent une distorsion η de la maille élémentaire suivant la direction (001) formant la structure quadratique qui est caractérisée par $c<2a$ ($\eta=c/2a \sim 0{,}983$). Les angles entre les liaisons dans le tétraèdre sont différents entre eux (Cu-Se-Ga ~ 110,4°, Cu-Se-Cu ~ 107,0° et Ga-Se-Ga ~ 111,0°) [18] résultant d'un déplacement μ des sites de l'anion par rapport à leurs positions d'équilibre. Cet écart est du à l'effet d'élèctroéngatévité du sélénium [19].

Les distances de liaisons des deux proches voisins dans la maille chalcopyrite sont données par les relations [20]:

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

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la relation [21]:

$$\alpha = R^2_{BC} - R^2_{AC} = (\mu-1/4)\,a^2$$

Atome	Coordonnées
A_1	(0, 0, 0)
A_2	(0, a/2, c/4)
B_1	(a/2, a/2, 0)
B_2	(a/2, 0, c/4)
C_1	(a/4+μ, 3a/4, c/8)
C_2	(3a/4- μ, 3a/4, c/8)
C_3	(a/4, a (3/4+ μ), 3c/8)
C_4	(3a/4, a (1/4- μ), 3c/8)

Tableau I-1: *Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite avec les vecteurs du réseau a_1= a (1, 0, 0), a_2= a (0, 1, 0) et a_3= a (1/2, 1/2, η) [22].*

Les valeurs des paramètres cristallins obtenues par différents chercheurs sur le $CuGaSe_2$ et le $CuInSe_2$ de structure chalcopyrite suivant les techniques de croissance utilisées sont regroupées dans le tableau I-2.

Matériau	Réf.	a [nm]	c [nm]
$CuGaSe_2$	[23]	0.5619	1.1026
	[24]	0,5612	1,1.32
	[25]	0,5607	1,099
	[26]	0,5586	1,1023
$CuInSe_2$	[27]	0,5789	1,1763
	[28]	0,5764	1,1562
	[29]	0,5773	1,155
	[26]	0,5787	1,155

Tableau I-2: *Quelques valeurs des paramètres de réseau pour le $CuInSe_2$ et le $CuGaSe_2$.*

I-2-3 Diagramme de phases

Basée sur la considération que la chalcopyrite Cu-III-Se_2 est le produit d'une réaction chimique obéissant à la loi de Dalton entre deux binaires Cu_2Se et III_2Se_3 suivant l'équation:

$$Cu_2Se + III_2Se_3 \longrightarrow 2Cu\text{-}III\text{-}Se_2$$

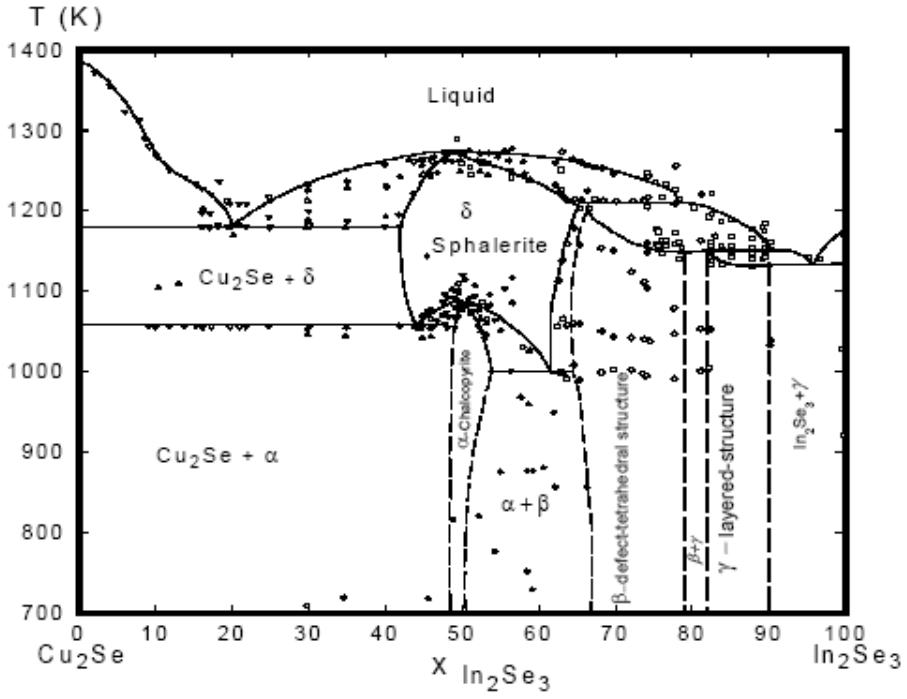
Le composé ainsi formé présente la molécularité et la stœchiométrie idéales. Suivant les conditions de préparation, les couches minces de Cu-III-Se_2 seront observées sous différentes phases, c'est pourquoi un intérêt très important a été porté sur la détermination de ces phases. Pour cette raison, des diagrammes de phase pseudo-binaire des chalcopyrites ont été étudié dans des divers travaux [19,30]. La probabilité d'obtenir les échantillons de Cu-III-Se_2 à partir des deux binaires est très forte à la température ambiante car l'énergie de formation de ce composé est minimale le long de la ligne d'attache entre Cu_2Se et III_2Se_3.

I-2-3-1 Phase sphalérite

A partir des deux diagrammes de phase pseudo binaire Cu_2Se-In_2Se_3 (figure I-6) et Cu_2Se-Ga_2Se_3 (figure I-7) proposés par M.L Fearheiley et L.S.Palatnik on constate: La formation de $CuInSe_2$ à la température de 980°C et le $CuGaSe_2$ à la température de 1112°C**.** Les composés ternaires apparaissent sur les diagrammes de phase sous forme sphalérite (désignée par δ) pour des températures supérieures à 500°C. Cette phase est plus stable à hautes températures.

I-2-3-2 Phase chalcopyrite

Cette phase est désignée par α appartenant au système tétraganal ($I\bar{4}2d$). D'après les diagrammes de phase pseudo-binaire, les composés Cu-III-Se_2, à la température ambiante sont de structure chalcopyrite. La phase chalcopyrite s'étend entre 50 et 65mol % de III_2Se_3 ainsi que l'observation des mélanges de la chalcopyrite avec d'autres phases (ODC) à 83 mol% et des domaines monophasés à l'ambiante a été aussi reporté.



FigureI-6: *Diagramme de phase pseudo-binaire de $CuInSe_2$ d'après M.L Fearheiley [31].*

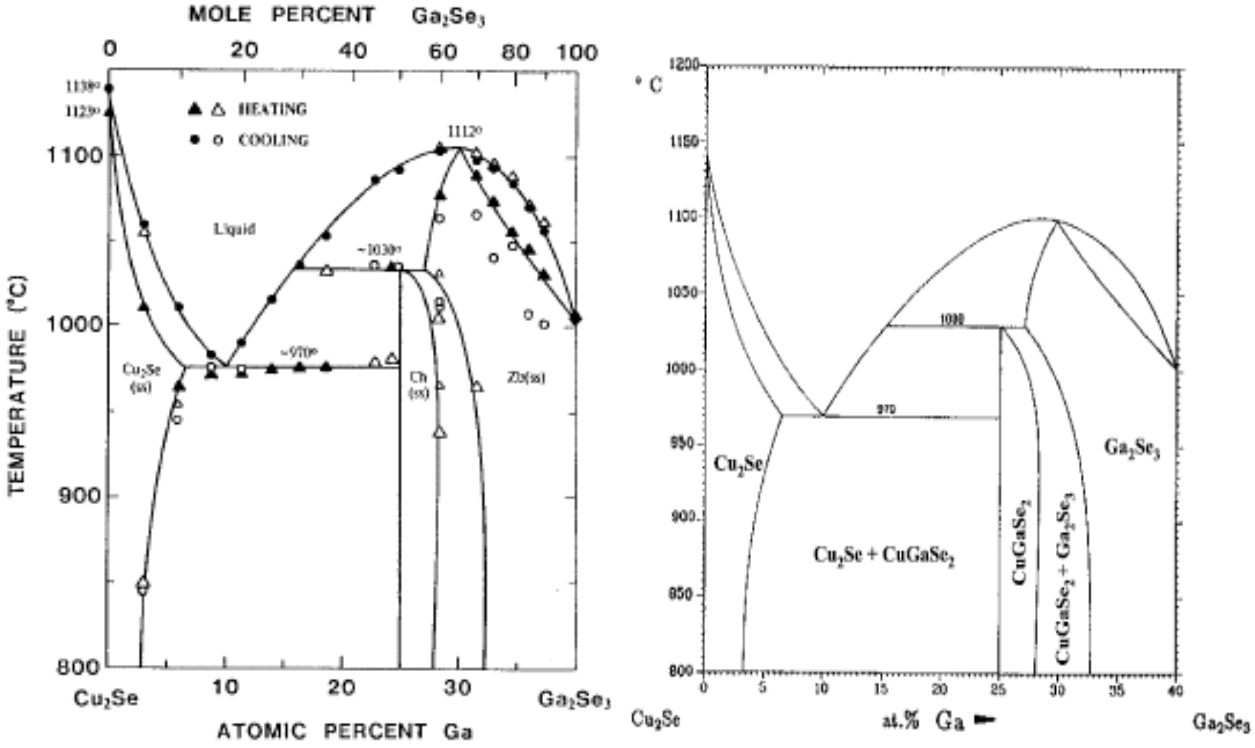


Figure I-7: *Diagrammes pseudo-binaire de $CuGaSe_2$ d'après L.S. Palatnik [32].*

I-2-3-3 Phases à défauts ordonnés (ODC)

Suivant les conditions de préparation des couches minces en plus de la phase Cu**B**Se_2 on observe des phases supplémentaires crées suite à l'insertion ordonnée de certains défauts intrinsèques [33]. Les plus importantes phases qui peuvent être formées sont (CuB_3Se_5[(1)], CuB_5Se_8[(2)] et β-$Cu_2B_4Se_7$[(3)]). Ce sont des composés de défauts ordonnés (ODC), ils se forment par une répétition périodique de m mailles de ($2V_{Cu}+B_{Cu}$) dans chaque n mailles de α-CBS [34] suivant la transformation:

$$n\,(CuBSe_2) + m(B) \longrightarrow Cu_{(n-3m)}(B)_{n+m}Se_{2n} + 3mCu + \Delta H_F\,(n,m)$$

(1) se forme pour: n=5 et m=1

(2) ″ ″ ″ : n=4 et m=1

(3) ″ ″ ″ : n=7 et m=1

Les études faites sur CuB_3Se_5 ont montré que cette composition donne un bon rendement photovoltaïque [35, 36].

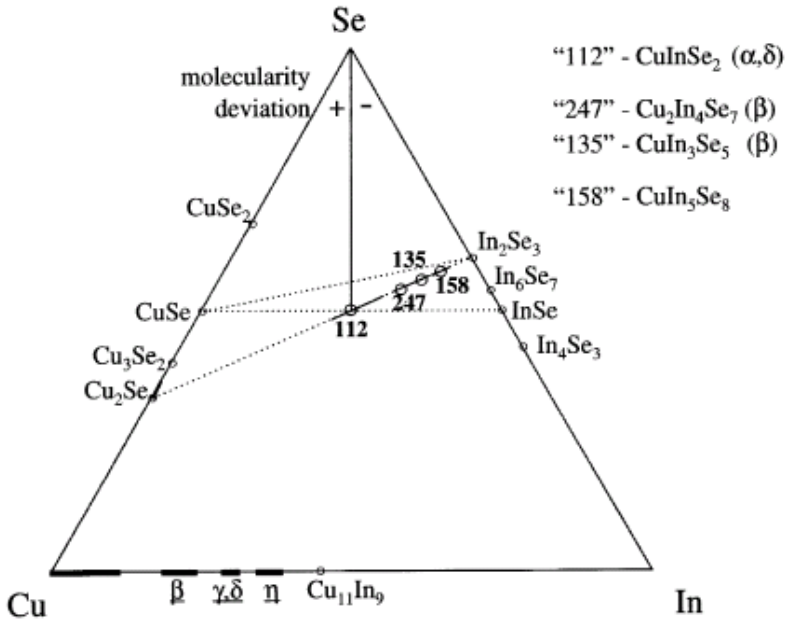


Figure I-8: *Schéma du diagramme ternaire de $CuInSe_2$ montrant la localisation des ODC sur la ligne d'attache entre Cu_2Se et In_2Se_3.*

I-2-4 La structure électronique

Nous allons essayer de revoir l'étude de la structure de bande des semi conducteurs ternaires Cu-III-Se_2 en partant de celle de leurs homologues binaires.

Des difficultés ont été rencontré lors de l'étude de la structure électronique des chalcopyrites, elles sont dues à :

- La complexité de la maille élémentaire et au distorsion de l'anion Se.
- L'existence des orbitales d de Cu dans les liaisons hybrides avec les états `s´ et `p´de l'atome de Se.

Les calculs de J.L. Shay [37] ont permis de déterminer l'effet de ces deux contrebutions. Elles produisent premièrement une diminution de la valeur de la bande interdite par rapport à celle de leurs homologues binaires. Deuxièmement, une levée de dégénérescence de la bande de valence au point Γ (000) de la zone de Brillouin (le maximum de la bande de valence) est composé de l'état `4p´ de Se et les troi s états `3d´ de Cu). La triple dégénérescence de cette bande est due à l'influence simultanée du champ cristallin non cubique Δ_{cf} et l'interaction spin-orbit qui est réduit dans les composés binaires en raison des paramètres positifs et négatifs du spin-orbit des atomes p et d. L'étude des spectres d' électroréflectance avait prévu l'existence de trois transitions directes de la bande de conduction vers la bande de valence. Le passage de la Zinc blende vers la chalcopyrite provoque une triple dégénérescence du niveau Γ_{15v} de la bande de valence qui se devise à un niveau Γ_{4v} et un niveau doublé Γ_{5v} du au champ cristallin, de plus l'interaction spin-orbit devise le niveau Γ_{5v} en Γ_{6v}^5 et Γ_{7v}^5 tant que Γ_{7v}^4 est équivalent à Γ_{4v} [38].

Alors les trois transitions optiques A, B et C sont possible dans le $CuGaSe_2$. La transition fondamentale A qui représente le gap du matériau correspond à la transition de Γ_{7v}^4 vers Γ_{6c}^1, les transitions B et C sont attribuées aux transitions Γ_{6v}^5 et Γ_{7v}^5 vers Γ_{6c}^1.

Les études de V.V. Kindyak sur le $CuGaSe_2$ pour la détermination des paramètres Δ_{so} et Δ_{cf} à partir de la différence entre les énergies de transition, il a déduis que Δ_{so} = 0,3 eV et Δ_{cf} = 0,1 eV [39].

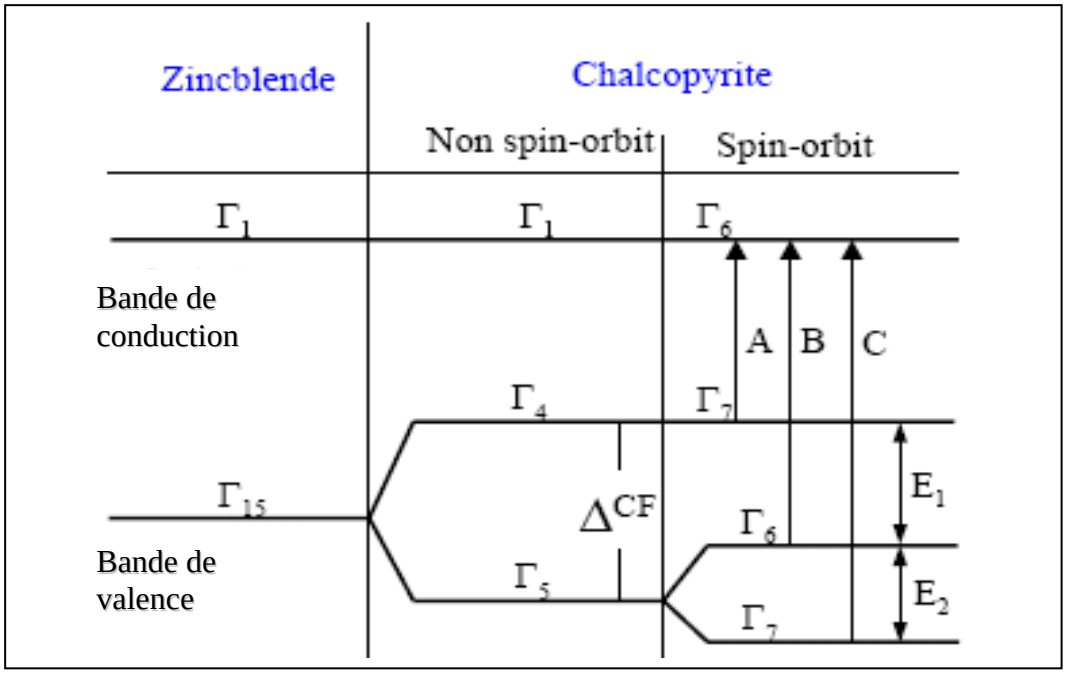


Figure I-9: *Dégénérescence des niveaux de la bande de valence pour le $CuGaSe_2$.*

I-2-5 Les défauts ponctuels

Il a été établi que les propriétés optoélectroniques de $CuInSe_2$ et autres composés de type I-III-VI_2 sont gouvernées par la présence des défauts intrinsèques tels que les lacunes et les interstitiels. En connaissant les types des défauts, cependant on peut définir le type de matériau.

L'identification des défauts dominants est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre de défauts dans ces composés ternaires. On peut les identifier en se basant sur le calcul de leurs enthalpies de formation. Les mesures des propriétés électriques et optiques donnent des estimations numériques des enthalpies de formation de ces défauts. Quelques résultats reportés par plusieurs chercheurs sur les énergies de formation dans le $CuInSe_2$ et le $CuGaSe_2$ sont représentés dans le tableau I-3

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

Les résultats sur les concentrations des défauts sont généralement présentés en fonction deΔM et ΔS qui caractérisent, respectivement, la déviation par rapport à la molécularité et la stœchiométrie.

Ternaire	Lacunes			Interstitiels			Antisites					
CIS	V_{Cu}	V_{In}	V_{Se}	Cu_i	In_i	Se_i	Cu_{In}	In_{Cu}	Cu_{Se}	In_{Se}	Se_{Cu}	Se_{In}
ΔH (eV) [40]	0,7	2,8	-	3,4	-	-	1,4	4,2	-	-	-	-
[41]	3,2	2,4	2,6	-	-	-	1,9	1,6	5,4	5	6	5,2
[42]	2,6	2,6	2,8	4,4	9,1	22,4	1,5	1,4	5,6	2,9	6,7	2,6
CGS	V_{Cu}	V_{Ga}	V_{Se}	Cu_i	Ga_i	Se_i	Cu_{Ga}	Ga_{Cu}	Cu_{Se}	Ga_{Se}	Se_{Cu}	Se_{Ga}
ΔH (eV) [43]	2,7	2,5	2,6	4,6	9,9	23,7	2,1	2,3	7,4	3,7	8,1	3,4
[44]	3,43	2,72	3,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[45]	0,66	2,83	-	1,91	-	-	1,41	2,04	-	-	-	-
Caractère électrique	A	A	D	D	D	A	A	D	A	A	D	D

***Tableau I-3**: Les valeurs des enthalpies de formation des défauts intrinsèques dans le $CuInSe_2$ et le $CuGaSe_2$.*

I-2-6 Les défauts chimiques

Le cristal idéal est défini par un arrangement périodique, mais la présence des défauts lui confère une déviation par rapport à la composition idéale. Pour un composé ternaire, la variation des concentrations des constituants détermine les défauts chimiques du composé qui sont introduits par l'écart par rapport à la molécularité et la stœchiométrie.

L'excès d'un élément par rapport aux deux autres détermine l'écart à la molécularité. S'il y a un écart par rapport à la règle d'occupation des sites par quatre électrons associé à un excès ou à un déficit d'un électron pour la formation d'une liaison, on arrive à un écart par rapport à la stœchiométrie.

Les déviations par rapport à

la molécularité et à la stœchiométrie sont décrites par les paramètres précités ΔM et ΔS proposés par Groenik et Janse [46, 47] pour les éléments de type $A^IB^{III}C^{VI}$, et sont données pour le $CuGaSe_2$ par les équations suivantes:

$$\Delta M = \frac{[Cu]}{[Ga]} - 1 \qquad ; \qquad \Delta S = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[Ga]} - 1$$

La connaissance des concentrations des constituants de $CuGaSe_2$ permet de déterminer:

- A partir de ΔS, la nature des défauts dominants et le type du matériau:
  - $\Delta S > 0 \Rightarrow$ excès de sélénium
  - $\Delta S < 0 \Rightarrow$ déficient en sélénium
- A partir de ΔM, les phases rencontrées dans l'échantillon :
  - $\Delta M > 0 \Rightarrow$ film riche en Cu (existence de la phase $Cu_{2-x}Se$)
  - $\Delta M < 0 \Rightarrow$ film riche en Ga (existence de la phase Ga_2Se_3)

I-2-7 Propriétés électriques de $CuIIISe_2$

Les propriétés électriques d'un matériau sont contrôlées par la présence des défauts intrinsèques qui lui confèrent des propriétés particulières. Ces défauts contrôlent, principalement, la conductivité électrique des cristaux; c'est pourquoi la mise en évidence et la caractérisation de ces défauts sont utiles pour déterminer leurs propriétés.

Les déviations de la composition stœchiométrique permettent l'augmentation des différents défauts intrinsèques et génèrent des donneurs ou des accepteurs dépendants, soit d'un anion soit d'un cation, qui est en excès [48].

Les défauts de concentration très élevée sont distribués d'une manière aléatoire dans les couches, les lacunes de Se agissent positivement comme donneurs, ceux de Cu et d'In agissent négativement comme accepteurs. Ces défauts introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

Les compositions des trois éléments configurés dans le diagramme ternaire de la figure I-10 varient de 0% à 100% pour chaque espèce [49].

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

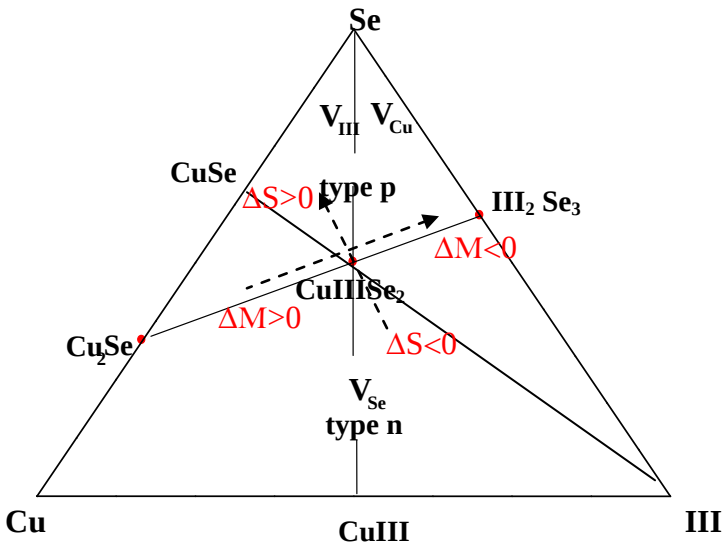


Figure I-10: *Schéma du diagramme de phase ternaire Cu-III-Se_2 incluant le type de conduction et les défauts probables.*

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

Une étude sur le type de conductivité des couches minces de $CuInSe_2$ préparées par coévaporation en fonction des concentrations des divers constituants (Cu, In, Se), a donné les résultas résumés dans le tableau I-4 qui montre que les deux types de conductivité n et p peuvent être obtenues avec différentes valeurs de résistivité.

Il a été révélé que le type de conductivité est en fonction des concentrations des compositions des couches préparées et les deux types (n ou p) peuvent être obtenues avec des différentes résistivités avec un choix approprié de la composition.

Cette variation de la résistivité avec le rapport Cu/In, qui est un paramètre clé contrôlant les propriétés électroniques, a été toujours observée dans ce matériau.

Une conversion de type de conductivité a lieu dans les couches minces de $CuInSe_2$ En changeant les populations des défauts on peut contrôler la concentration de Se en effectuant un traitement thermique aux couches.

[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-4: *Type de conductivité en fonction des concentration des éléments dans le $CuInSe_2$ [50].*

Une différence fondamentale entre le $CuInSe_2$ et le $CuGaSe_2$ est la difficulté de préparer $CuGaSe_2$ de type n, quant au $CuInSe_2$ peut être converti du type p vers le type n et vice-versa par un recuit sous une atmosphère de Se à haute pression; C'est pourquoi de nombreuses études ont été focalisées sur le $CuGaSe_2$ dopé pendant la croissance [51-53].

Les principaux résultats reportés sur les paramètres électriques (type de conduction, mobilité…) des couches minces de $CuGaSe_2$ et de $CuInSe_2$ préparées par différentes méthodes sont regroupés dans le tableau I-5.

Composé	Conductivité $(\Omega\ cm)^{-1}$	Type	Résistivité $(\Omega\ cm)$	Mobilité $(cm^2v^{-1}s^{-1})$	Concentration (cm^{-3})	Réf
$CuInSe_2$	0,02 -0,3 0,1 -5 $2,15.10^{-3}$-$1,6.10^{-1}$	p n n	- - -	10-100 300 -800 1,74 -5,88	- 5.10^{15}-10^{17} $2,28.10^{15}$- $5,74.10^{17}$	[54] [55] [56]
$CuGaSe_2$	2,4 90 -	p p p	- - 6 -0,05	4,1-24 0,35 0,45	$(15\text{-}18)10^{18}$ $1,6\ 10^{21}$ 10^{18}-10^{20}	[57] [57] [58]

Tableau I-5: *Les valeurs des paramètres électriques obtenues pour le $CuGaSe_2$ et le $CuInSe_2$.*

I-2-8 Les propriétés optiques

Les couches minces chalcopyrites ont des excellentes propriétés optiques qui sont dominées par les conditions de dépôts. Le premier contact entre le rayonnement et le matériau se présente par le processus d'absorption qui va diminuer l'intensité de l'énergie incidente.
Soit W (ω) est le nombre des photons absorbés par unité de volume et par unité de temps, hνW (ω) représente l'énergie absorbée.

Le coefficient d'absorption se présente en terme de probabilité avec la proportion des énergies absorbées par l'énergie incidente Ui.

$$\alpha = \frac{h\nu W(\omega)}{Ui}$$

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence

ω : la pulsation

W(ω) se détermine à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'absorption de la lumière dans ce matériau est décrite par la loi exponentielle d'après la loi de Beer-Lembert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \qquad (1)$$

D'après les relations fondamentales de l'électromagnétisme, le champ électrique à l'intérieur du matériau est donné par la relation:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 e^{[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})]} \qquad (2)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(t\omega - \frac{inx\omega}{c})} \qquad (3)$$

Pour un matériau semi conducteur, le vecteur d'onde $\vec{k}_x$ (selon l'axe x) n'est pas réel (à partir des équations de Maxwell), ce qui entraîne un indice de réfraction complexe n' tel que:

$n' = n - i\eta$ avec η : indice d'extinction.

La relation (1) devienne:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-\frac{\omega}{c}\eta x)} e^{[i(\omega t - \frac{\omega}{c} n x)]} \qquad (4)$$

L'intensité lumineuse I(x) est proportionnelle à la valeur moyenne temporelle de $\left|\vec{E}\right|^2$, ce qui conduit à:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{2\omega\eta}{c}x} \qquad (5)$$

Par identification entre les relations (1) et (5) on admet que:

$$\alpha = \frac{2\omega\eta}{c} \qquad (6)$$

Ce qui défini le cœfficient d'absorption.

Avec: $\omega = 2\pi\nu$ et $\frac{c}{\nu} = \lambda$, la relation (6) sera

$$\alpha = \frac{4\pi\eta}{\lambda} \qquad (7)$$

Où η: le cœfficient d'extinction de la couche qui se détermine à partir de la relation du pouvoir de rèflectance:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \eta^2}{(n+1)^2 + \eta^2} \qquad (8)$$

L'évolution de l'épaisseur à partir des courbes de transmission nécessite l'existence et la reconnaissance des franges *d* (interférence optique entre deux faisceaux, l'un issu d'une réflexion à l'interface air-couche et l'autre à l'interface couche-subtrat). L'épaisseur est déduite de l'équation [59, 60]:

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(n_2\lambda_1 - n_1\lambda_2)} \qquad (9)$$

n_1, n_2 sont les indices de réfraction des deux valeurs adjacentes (maximum ou minimum) des longueurs d'onde λ_1, λ_2.

Il a été montré dans de nombreuses études optiques que le $CuGaSe_2$ et le $CuInSe_2$ se distinguent par des cœfficients d'absorption élevés ($\alpha \approx 10^5 cm^{-1}$) [61] dans l'infra rouge et le visible. La dépendance du coefficient d'absorption de ces composés sur l'énergie de photon suit toujours la relation suivante [62]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu}(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (10)$$

Le gap optique peut être obtenu en traçant les spectres d'absorption optique $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. La linéarité de cette courbe obtenue montre que les transitions directes sont le mécanisme responsable de l'absorption dans les films de $CuInSe_2$ ou $CuGaSe_2$. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes les valeurs moyennes du gap optique obtenue sont de 1 eV [63] pour le $CuInSe_2$ et de 1,68 eV pour le $CuGaSe_2$ [64] qui sont convenables pour la conversion photovoltaïque.

Diverses valeurs de la bande interdite obtenues selon les conditions de préparation sont données dans le tableau I-6. Elles varient largement dans le domaine de 0,88 - 1,04eV pour CIS et de 1,62 – 1,68eV pour CGS.

matériau	Réf	E_{g1}(eV)	E_{g2}(eV)	E_{g3}(eV)
$CuGaSe_2$	[65]	1,68	1,78	1,98
	[66]	1,662	1,741	1,932
	[67]	1,62	1,8	2,4
$CuInSe_2$	[68]	0,99	1,04	1,22
	[69]	0,88-0,96	1,32-1,41	-
	[70]	1,01	1,17	1,24

Tableau I-6: *Valeurs du gap et des transitions obtenues pour le* $CuInSe_2$ *et le* $CuGaSe_2$.

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

On constate que les couches minces chalcopyrites Cu-III-Se_2 ont des meilleures propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les chalcopyrites sont:

1-la température.

2-l'épaisseur de la couche.

3-la composition de la couche (Cu/III).

I-2-8-1 Influence de la température

Plusieurs considérations expérimentales ont été reportées sur la variation de l'énergie de gap de Cu-III-Se_2 avec la température. Les mesures faites dans différents domaines de

température montrent que dans tous les cas le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

Cette dépendance de l'énergie de gap des ternaires avec la température est la même que pour leurs analogues binaires; elle peut être alors décrite par la relation de Varshni [38, 71]:

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

où, E_g (0) est l'énergie du gap à 0°K, T est la température de mesure et a, b sont des constantes dépendant des caractéristiques du matériau et des phases.

Des valeurs du gap ainsi que la valeur de la seconde transition pour le $CuGaSe_2$ sont données dans le tableau I-7 en fonction de la température.

Matériau	T [K]	E_{g1}[eV]	E_{g2}[eV]	E_{g3}[eV]	Δ_{so}[eV]	Δ_{cf}[eV]	Ref.
$CuGaSe_2$	300	1.68	1.75	1.96	0.23	-0.09	[72]
	77	1.729	1.813	2.016	0.23	-0.11	[73]
	77	1.721	1.806	2.012	0.23	-0.11	[74]

Tableau I-7: *Dépendance des propriétés optiques de $CuGaSe_2$ avec la température.*

I-2-8-2 Influence de la composition

Pour toute application en optique, les couches minces doivent être le plus homogènes possible surtout en composition car elle influe directement sur leurs propriétés optiques.

Les études faites sur le $CuInSe_2$ par J.R. Tuttle et all [63] révèlent que les échantillons riches et pauvres en Cuivre ont des énergies de gap calculées de l'ordre de 0,96 eV pour $\frac{Cu}{In} >$ 0,5 et de 1,01 eV pour $\frac{Cu}{In} <$ 0,45. Dans la même référence, les auteurs ont constaté aussi que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique. Ce résultat est confirmé par les valeurs du gap trouvées par G. Gordillo et all [75] qui sont de 1,01 eV, 1,07 eV et 1,19 eV pour des valeurs de rapport $\frac{Cu}{In}$ de 1, 0,48 et 0,21.

I-2-8-3 Influence de l'épaisseur

En se référant à la littérature, on constate que quelques travaux font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces de $CuInSe_2$ [76]. Les mesures de l'énergie du gap de $CuInSe_2$ faites pour différentes épaisseurs montrent une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente. Guillén et al [69] reportent des résultats qui montrent des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces. Cette observation est probablement due à l'inhomogénéité et la déviation par rapport à la stoechiométrie durant la formation des couches; Quand l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, et la valeur du gap sera diminuée; similaire à ce qu'on a déjà vu pour la variation en fonction du rapport métallique.

I-3- Techniques d'élaboration des matériaux chalcopyrites en couches minces

Le développement des matériaux ternaires, pour la fabrication de cellules solaires à haut rendement nécessite le développement des méthodes de préparation appropriées pour l'obtention des couches de meilleure qualité sur des grandes surfaces.

Les composés Cu-III-Se_2 ont été réalisé par plusieurs méthodes qui ont données des matériaux ayant de bonnes propriétés physiques fortement influencées par les paramètres de croissance.

Les techniques de dépôt les plus souvent utilisées pour la fabrication des couches minces ternaires sont les suivantes:

I-3-1 L'évaporation thermique

L'évaporation thermique est très simple et consiste à chauffer par effet Joule les matériaux qui vont se déposés sur les substrats [77]. Les masses des matériaux déposés sont placées dans des creusets dont les températures de fusion sont suffisamment supérieures aux températures d'évaporation des matériaux.

La figure I-11 montre le principe de cette technique, un creuset chauffé par effet joule. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent les substrats.

Il y aura séjour des atomes sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. Le porte substrat de ce dispositif est maintenu en tournant afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées.
La durée d'évaporation dépend de l'épaisseur voulue de la couche. Avec cette méthode on peut obtenir des dépôts séquentiels (SEL) ou simultanés (coevaporation) des éléments.

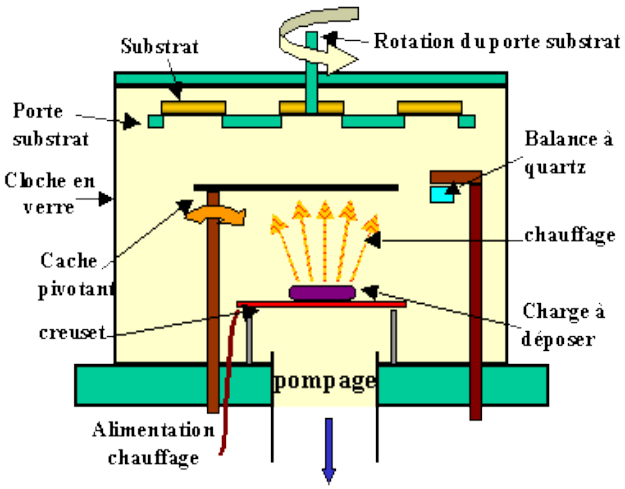


Figure I-11: *Bâti de dépôt par évaporation thermique.*

I-3-2 La coévaporation

Des composés à base des couches coévaporées ont permis d'atteindre rendements supérieurs à 12,4 % pour le $CuInSe_2$. C'est pour cette raison que la coévaporation est considérée comme la méthode la plus répondue pour la préparation des couches minces [78].

Cette méthode consiste principalement à évaporer simultanément les trois constituants du composé ($CuGaSe_2$) par évaporation thermique en chauffant les creusets par effet Joule [79].

L'évaporation se réalise dans une enceinte à vide secondaire préalablement nettoyée. Cette chambre comporte; trois sources d'évaporation, celle du Se est en céramique entouré par un filament de tungstène et bourré de laine de quartz pour ralentir la vitesse de dépôt et pour assurer une homogénéité en température. Les creusets de Cu et du Ga sont en tungstène sous forme de bateau.

Des substrats en verre préalablement nettoyés sont placés dans un porte substrats à une distance étudiée par rapport au creusets. Le porte substrats sera chauffé par une résistance intérieure (fil thermocoax) dans le but d'obtenir des couches proches de la stoechiométrie. La

température de substrat (T_s) est contrôlée à partir d'un thermocouple Chromel-Alumel qui est relié à un régulateur de température qui permet de maintenir la Ts constante pendant l'évaporation.

Les taux d'évaporation des différentes éléments sont contrôlés par une balance à quartz, la régulation de ces taux d'évaporation sera effectuée en contrôlant les courants qui traversent les creusets et enregistrant leurs température.

I-3-3 L'évaporation flash

La préparation des couches minces polycristallines par la méthode d'évaporation flash nécessite les mêmes étapes que celles de la coévaporation sauf que le creuset est préalablement chauffé et son alimentation sera à travers un entonnoir à partir d'un vibreur électromagnétique contenant le matériau à déposer ($CuGaSe_2$) sous forme de poudre en grains de même calibre obtenues après broyage de lingot polycristallin [80, 81].

I-3-4 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, figure I-12, consiste à bombarder une cible par des ions (Argon). L'Argon est introduit à faible pression dans l'enceinte de dépôt. La cathode, sur la quelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer, est polarisée négativement par rapport aux autres éléments de l'enceinte qui eux sont à la masse, d'où le nom de pulvérisation cathodique. Une décharge électrique est amorcée entre la cathode et les substrats, ce qui ionise le milieu gazeux. Il s'ensuit la coexistence dans l'enceinte d'ions positifs, d'espèces neutres et d'électrons: c'est un plasma. Sous l'effet de la différence de potentiel, les ions Argon, attirés par la cathode, viennent bombarder la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats.

Cette technique, par son principe, permit d'effectuer des dépôts relativement homogènes. Elle intervienne principalement pour la réalisation des couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

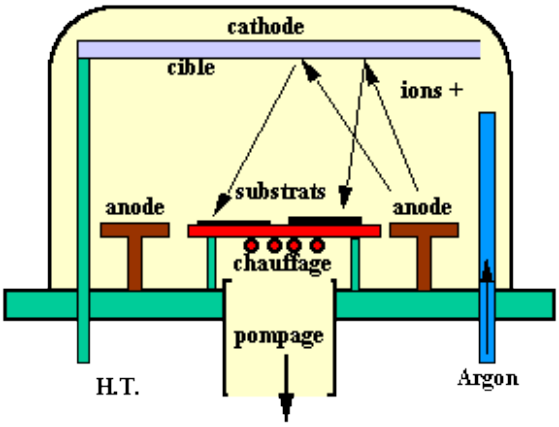


Figure I-12: *Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique.*

I-3-5 Le bombardement électronique

Cette méthode est basée sur l'émission d'un faisceau d'électrons à énergie suffisante sur un matériau .Les électrons sont crées par chauffage d'un filament et se focalisent à l'aide d'une différance de potentiel électronique et un champ magnétique; ce dernier incurve le faisceau d'électrons vers le creuset ou est déposé le matériau qui s'échauffe sous l'effet du bombardement d'électrons et s'évapore. La figure I-13 ci-dessous montre le principe de cette technique de façon simplifiée.

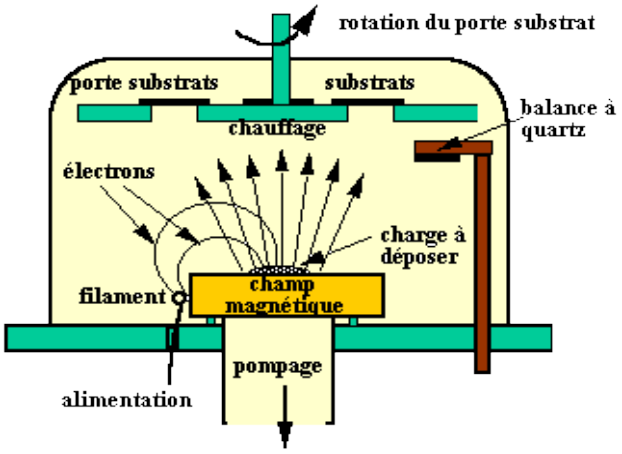


Figure I-13: *Bâti de dépôt par bombardement électronique.*

I-3-6 L'électrodéposition

Une des méthodes utilisées pour la fabrication des couches minces à grande échelle et avec des faibles coûts est l'électrodéposition .Elle consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments du composé sous forme des ions pour le Cu et l'In et de l'acide sélénique (H_2SeO_3) [82, 83].

Les dépôts sont réalisés en appliquant un potentiel convenable à un substrat en verre trempé dans cette solution. Le substrat est couvert d'une couche de Molybdène (Mo) qui joue le rôle d'électrode de travail.

Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique; lorsque ceux ci sont nombreux, le germe croîtra, comme un résultat de la combinaison des réactions partielles et le cristal se développe suivant des orientations privilégiées.

La réaction globale de l'électrodéposition pour le $CuInSe_2$ est de la forme:

$$2\,Se\ (VI) + Cu\ (II) + In\ (III) + 13\,é \longrightarrow CuInSe_2$$

I-3-7 La sélénisation

La sélénisation est une des méthodes les plus prometteuses pour la fabrication des cellules solaires en couches minces à base de chalcopyrite avec de faible coût et à grande échelle. C'est l'étape qui suit l'évaporation des dépôts métalliques par l'utilisation des différentes approches tel que, l'évaporation séquenciel sur des substrats en verre dans une atmosphère de Se puis en effectue la sélénisation qui conduise à la formation du matériau ternaire (CISe) par la vapeur de Se et dans d'autre cas la sélénisation par la réaction dans H_2 Se [84] donnée par:

$$Cu + In + 2\,H_2\,Se \longrightarrow CuInSe_2 + 2\,H_2$$

Les cellules en couches minces de $CuInSe_2$ préparées par sélénisation ont donné des rendements de conversion de 12% maximale [85]. Cette limitation du rendement de la cellule est due à une perte d'In durant le processus de croissance et à une mauvaise adhérence de la couche sur l'électrode de travail

Les différentes études ont montré que les dépôts distincts de Cu et In donnaient de meilleurs résultats que les dépôts d'alliages.

I-3-8 Le dépôt par ablation laser

Technique plus récente, l'ablation laser est de plus en plus utilisée pour le dépôt des couches minces chalcogénures. Comme elle présente l'avantage de garder une stœchiométrie proche de celle de la cible. Dans la plupart des études une inhomogénéité en épaisseur ainsi que la présence de gouttelettes en surface sont rapportées.

La figure I-14 montre le schéma du dispositif expérimental.

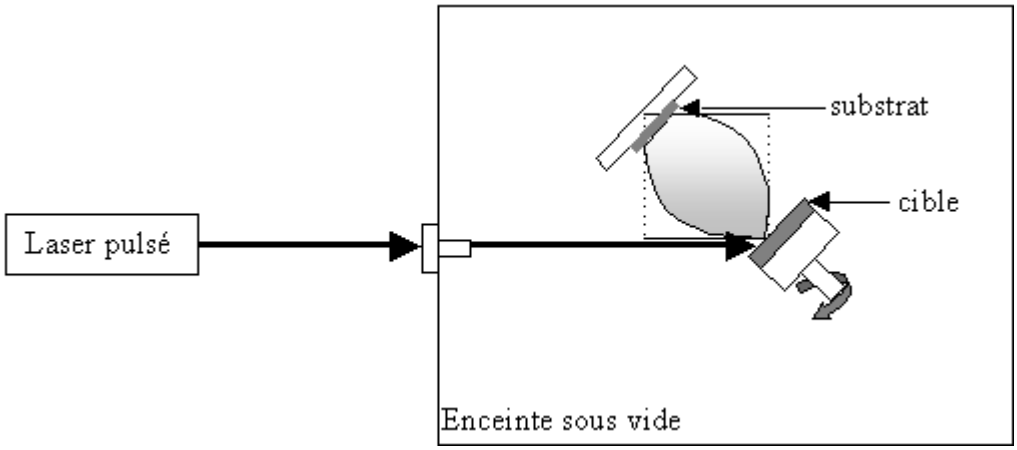


Figure I-14: *Dispositif expérimental d'ablation laser.*

Son principe est qu'un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en oeuvre, un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1 µm nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

Chapitre II: Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des films de $CuGaSe_2$

II-1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques de préparation des échantillons ainsi que les outils d'analyse utilisés lors de cette étude. La présentation concerne dans un premier temps la description des différentes étapes de fabrication des échantillons par la technique d'évaporation flash. En effet il est important de connaître les conditions de croissance qui peuvent influencer directement les propriétés des couches élaborées.
Dans un deuxième temps nous allons exposer les techniques de caractérisation, employées depuis l'évaporation jusqu'aux mesures électriques dans un cryostat à azote liquide, pour déterminer la structure, la composition chimique et connaître les propriétés optiques et électriques des couches.

II-2 Elaboration des couches polycristallines de $CuGaSe_2$ par évaporation flash

L'évaporation flash ou l'évaporation éclair est une technique très simple utilisée pour le dépôt du composé ternaire $CuGaSe_2$ en couches minces [1]. Elle consiste à amener régulièrement des petits grains de même calibre, obtenus après broyage d'un lingot massif, dans un creuset porté à une température supérieure aux températures d'évaporation des éléments composants le matériau [2] et suffisante pour les déposer.

Notre procédure pour l'obtention des échantillons de $CuGaSe_2$ se décrit en deux étapes:

1-Préparation du lingot.

2-Préparation des couches minces.

II-2-1 Préparation du lingot

Pour la synthèse du lingot de $CuGaSe_2$ par la méthode conventionnelle, une masse initiative de cuivre (Cu) de 2g a été utilisée. Des masses m_{Ga} de Ga et m_{Se} de Se ont été calculées, en respectant les proportions molaires 1 : 1 : 2 pour avoir une composition stœchiométrique, à partir des relations suivantes :

$$m_{(Ga)} = \frac{2M_{(Ga)}}{M_{(Cu)}} = 2{,}19g \qquad m_{(Se)} = \frac{2M_{(Se)} \times 2}{M_{(Cu)}} = 4{,}97g$$

Les masses sont mesurées à l'aide d'une micro balance. L'enceinte de réaction est un tube de quartz. Le tube est rincé à l'eau distillée une première fois, dégraissée à l'acétone puis traité à l'acide fluorhydrique (40%HF) concentré pendant 3mn et rincé abondamment à l'eau distillée une deuxième fois. Pour le sécher, on le place dans une étuve à 100°C pendant 2 heures.

Le mélange stœchiométrique des constituants est alors introduit dans le tube. Le tout est tiré sous un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Il est ensuite scellé et placé dans un four électrique à réglage automatique de marque Controlab où on peut atteindre la température de 1400°C. On augmente la température de recuit par palier de 50°C/30min jusqu'à la température de fusion de chaque composé (1200°C pour $CuGaSe_2$ Pour obtenir un lingot homogène, on agite le tube par vibration. Enfin, le refroidissement se fait lentement.

Les principaux paramètres physiques et chimiques concernant les matériaux (Cu, Ga, Se) qui rentrent dans la synthèse du lingot sont données dans le tableau II-1 :

Symbole	Masse atomique (g/mol)	Densité (g/cm^3)	Point de fusion (°C)	***Electronégativité***	Masse utilisée (g)
Cu	63,54	8,96	1084	1,9	2
Ga	69,72	5,907	29,9	1,81	2,19
Se	78,96	4,79	221	2,4	4,97
Le matériau résultant					
	Masse atomique	Densité	Point de fusion	Groupe d'espace	Symétrie
$CuGaSe_2$	228,18	5,567	1112	$I\bar{4}2d$	Tétragonale

TableauII-1: *Principaux paramètres physiques et chimiques des matériaux utilisés.*

Pour éviter l'explosion due à la pression de vapeur de Se produit d'une réaction exothermique du cation Ga avec l'anion de Se, l'ampoule est chauffée lentement (60°C/h) jusqu'à 220°C, après un maintien de 3h [3], on poursuit le chauffage jusqu'à la température voulue. Une grande homogénéité du lingot est assurée en gardant le matériau en fusion pour environ quatre heures. L'ampoule est secouée par vibration pour favoriser le mélange. Puis, on refroidi graduellement (12°C/h) jusqu'à la température ambiante pour éviter la fêlure due au expansion thermique de fusion sur la solidification [4, 5]. Une fois le lingot est prêt, il sera

broyé dans un mortier en céramique et réduit en poudre fine de même calibre pour l'évaporation.

II-2-2 Préparation des échantillons en couches minces

Dans la technique PVD (dépôt physique en phase vapeur), le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Le ou les éléments formant la couche mince sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation. L'équipe LCCM possède deux techniques de dépôt distinctes qui sont : un dispositif de l'évaporation flash et un dispositif de coévaporation. C'est pourquoi nous nous limiterons à la description de la technique utilisée (flash).

I-2-2-1 Dispositif expérimental de dépôt

Le dispositif expérimental de l'évaporation flash est constitué

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

a Enceinte à vide

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

- **Système de pompage**

Le vide dans l'enceinte est généré par deux types de pompage, un vide primaire est assuré par une pompe mécanique à palettes de type Balzers, lorsque le vide est suffisant (3.10^{-2}-10^{-2}Torr), on ouvre la vanne de la pompe à diffusion d'huile de type Balzers pour commencer le vide secondaire. L'ensemble des pompes permet d'atteindre un vide de 10^{-6} Torr en deux heures.

- **Contrôle de pression**

Dans la gamme de pression avec laquelle nous travaillons, des jauges de type Pirani sont utilisées pour mesurer la pression durant le pompage primaire. Pour les pressions moins élevées (le pompage secondaire) on utilise des jauges de type Penning.

b Les substrats

La propreté des substrats à une grande importance pour l'obtention des couches de meilleure qualité car la présence des polluants à la surface des substrats entraîne la formation des trous dans les films et empêche l'adhérence de la couche.

Les substrats utilisés sont des plaquettes de verre découpées à des dimensions de (10mmx20mmx1mm) à l'aide d'une pointe en diamant. Tous les substrats ont été nettoyés suivant une procédure comportant les quatre étapes suivantes :

- laver avec de l'eau distillée.
- rincer à l'acétone 'bain à ultrason' pendant 15mn.
- laver une deuxième fois avec de l'eau distillée.
- sécher ces substrats individuellement avec du papier filtre.

Les substrats sont placés dans le groupe de préparation sur un porte substrat positionné en face du creuset. Ce porte substrat nous permet d'utiliser plusieurs substrats de dimensions désirées. La figure II-1 représente une vue de face de la disposition des substrats ainsi que la convention utilisée pour leur désignation.

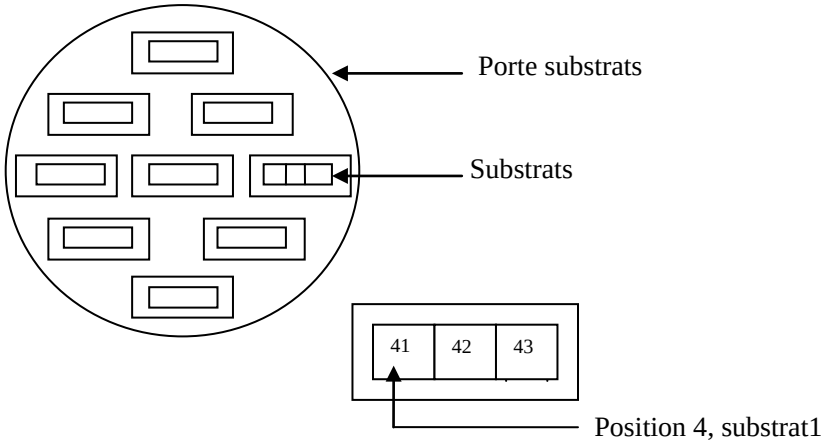


Figure II-1: *Disposition et désignation des substrats dans le porte substrat.*

❖ **Dispositif de chauffage des substrats**

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

c Description d'un dépôt

L'évaporation flash est la plus simple à mettre en ouvre. Le matériau à évaporer est placé dans le creuset chauffé électriquement (passage d'un fort courant dans le creuset d'évaporation) jusqu'à obtenir la température de sublimation ou d'évaporation (passage par une phase liquide) du matériau. La phase vapeur se condense ensuite sur le substrat placé en regard

La réalisation d'un dépôt peut être résumée en 5 étapes :

- La poudre du matériau à évaporer est placée à l'intérieur du vibreur
- On ferme l'enceinte
- Faire le vide jusqu'à la pression nécessaire pour pouvoir passer en mode fonctionnement
- Chauffer progressivement le creuset jusqu'à 1400°C

- Oter le cache rotatif recouvrant les substrats et le dépôt proprement dit peut commencer

Les couches minces de $CuGaSe_2$ ont été déposées sur substrats en verre par évaporation flash dans un système d'appareillage de type 'BALZERS' comme celui montré dans la figureII-2-. Cette opération d'évaporation nécessite:

La poudre de $CuGaSe_2$ est contenue dans le vibreur, elle prend un trajet hélicoïdal jusqu'à la sortie du vibreur et se jette à travers un entonnoir en cuivre, sur un creuset préalablement chauffé. Le chauffage du creuset se fait par un passage électrique de 10A jusqu'à une température suffisante > 1400°C. La poudre sera évaporée et déposée sur les substrats. Dans le but d'éviter une élévation de température de système de chauffage du creuset lors d'évaporation, un système de refroidissement à circuit d'eau est utilisé pour les contacts des électrodes du creuset.

Le taux de dépôt est mesuré par une balance en quartz placée au même niveau des substrats. On note que la poudre doit être complètement évaporée sans aucun reste dans le creuset pour éviter de l'abîmer à cause de la grande résistance qui va acquérir.

Ces échantillons préparés sont utilisés pour des caractérisations optiques. Les couches destinées à la caractérisation des propriétés électriques sont équipées de deux contacts (Cr-Ag).

❖ Choix du contact

Le contact ohmique est un contact métal-semi conducteur de très faible résistance. La nature de contact sera changée selon le type du matériau; dans notre cas nous avons choisis de déposer thermiquement à travers un système de masques deux couches métalliques pendant 1mn. La première couche sera en chrome (Cr), pour l'adhérence et la seconde en argent (Ag) pour le contact. Les grains de ces deux matériaux sont placés initialement dans des creusets en Tungstène à l'aide de l'effet joule, ils atteignent la température pour laquelle les grains s'évaporent. La régulation des taux d'évaporation s'effectuée en contrôlant les courants passants à travers les creusets et elle sera de 1µm pour chaque couche. Finalement une couche de $CuGaSe_2$ sera déposée sur cet ensemble.

Après chaque dépôt, on laisse refroidir les échantillons sous vide secondaire pour améliorer la cristallinité des couches déposées et éviter leurs oxydations.

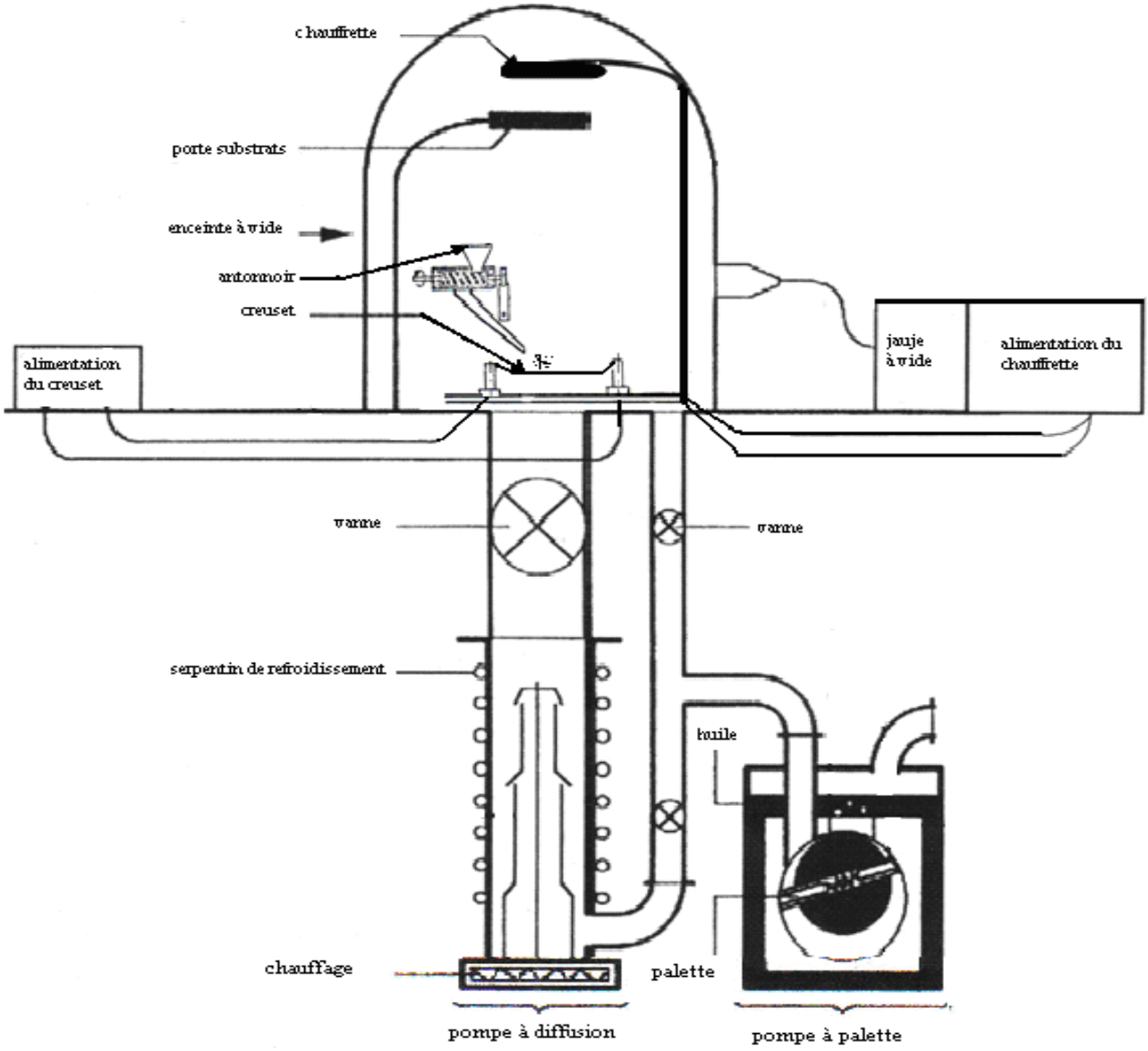


Figure II-2: *Dispositif de l'évaporation flash.*

❖ **Traitement thermique**

Un four horizontal type Thermolyne a été utilisé pour le traitement thermique sous vide primaire. Ce four électrique à réglage automatique peut atteindre la température de 400°C, le contrôle de sa température sera par un thermocouple. Les échantillons sont encastrés dans une nacelle en céramique pour subir des recuits à différentes températures. La durée du recuit est de 30mn.

Ce traitement de recuit est couramment utilisé [7,8]. Il influence nettement sur la cristallinité des couches [9, 10].

II-3 Moyens de caractérisation des couches

La technique de croissance ayant été décrite, il convient maintenant de présenter les techniques de caractérisation qui ont permis d'obtenir les principaux résultats consignés dans ce mémoire.

II-3-1 Mesure de l'épaisseur

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

II-3-1-1 Mesure in-situ

Nous effectuons ce type de mesure à l'aide d'une microbalance à quartz de marque Leybold Inficon. Nous utilisons ce dispositif pour déposer notre élément sous forme de couche mince. Il permet de contrôler les quantités de matériau déposé. Cette quantité peut être connue grâce à un oscillateur mécanique qui voit sa fréquence diminue lorsqu'une couche d'atomes est déposée sur l'une de ces faces. Comme le quartz et l'échantillon n'occupent pas la même position, ils ne voient pas le même flux; alors les mesures effectuées sur le quartz sont toujours relatives. Au vu des problèmes exposés, identiques pour tous les échantillons,

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

II-3-1-2 Mesure ex-situ

L'épaisseur des couches dépend généralement des paramètres de l'expérience. Dans notre travail, la mesure de l'épaisseur se fait en utilisant un profilomètre "DECTAK^3", le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant:
Un stylet à pointe diamante très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent directement par une variation dans la position vertical de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analytique numérique, permettant de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon (la marche entre la zone du substrat recouverte (dépôt) et l'autre zone non couverte-figure II-3-).

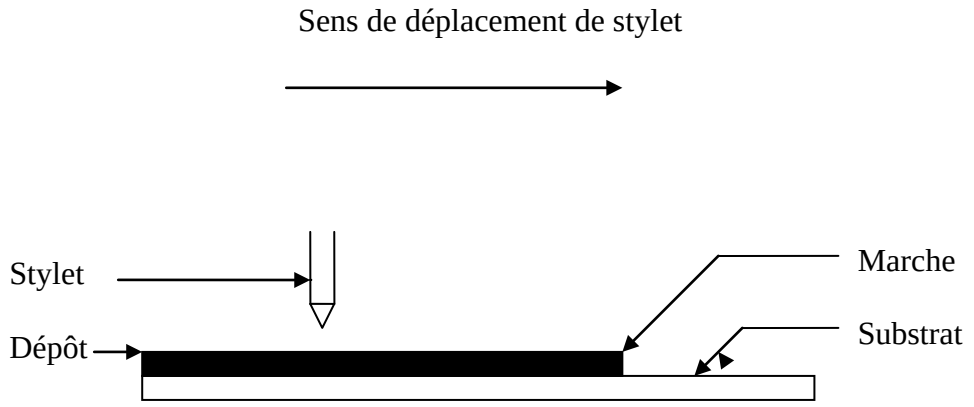


Figure II-3: *Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.*

II-3-2 Morphologie et composition

L'échantillon balayé par la sonde électronique est la siège de divers phénomènes alors plusieurs types de rayonnements peuvent être introduits tels que:

- L'émission des électrons secondaires qui provoque des couches situées prés de la surface.

- L'émission des électrons rétro diffusés qui proviennent d'une collision élastique entre le faisceau incident et l'échantillon et qui sont envoyés vers la source.
- L'émission de rayons X qui proviennent de la désexcitation de certains atomes.

Chaque type de ces rayonnements est exploitable pour connaître la nature du matériau.

II-3-2-1 Microscope électronique à balayage

Les électrons secondaires et rétro diffusés sont les rayonnements exploités dans le cas de l'imagerie par (M.E.B). L'observation de la surface de l'échantillon se fait par le microscope électronique à balayage (M.E.B) en déplaçant ou en balayant cette surface avec un faisceau électronique.

Un canon à électrons constitue d'un filament produit ce faisceau d'électrons; Dès que les électrons sont arrachés au filament, une tension suffisante augmente leur vitesse. Grâce à un système de lentilles, le faisceau sera focalisé sur l'échantillon qui doit réémettre divers rayonnements. Les électrons secondaires seront récupérés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur qui nous renseignent sur la topologie de l'échantillon.

L'ensemble des données collectées est exploité par un logiciel de visualisation d'image (figure II-4 (1)). Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains ainsi qu'à déterminer la composition des phases.

III-3-2-2 L'analyse par dispersion de rayons X (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)

Dans se cas, se sont les photons X issus des transitions K et L des atomes issus de l'échantillon qui sont exploités. Le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à dispersion en énergie où on peut tirer une analyse qualitative et quantitative en obtenant la concentration des éléments présents dans le dépôt et déterminer la composition chimique des échantillons. Lors de bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons, les états vacants ont été crées dans les couches internes des atomes et ont remplis par des électrons externes provoquant l'émission de rayons X. Par exemple : un photon est émis lors d'un saut de la couche L à la couche K (ce photon est l'origine de la raie K_α), il possède une énergie égale à la différence entre les niveaux énergétiques E_L et E_k. Les informations ainsi obtenues sont enregistrées par des détecteurs de rayons X (figure II-4 (2))

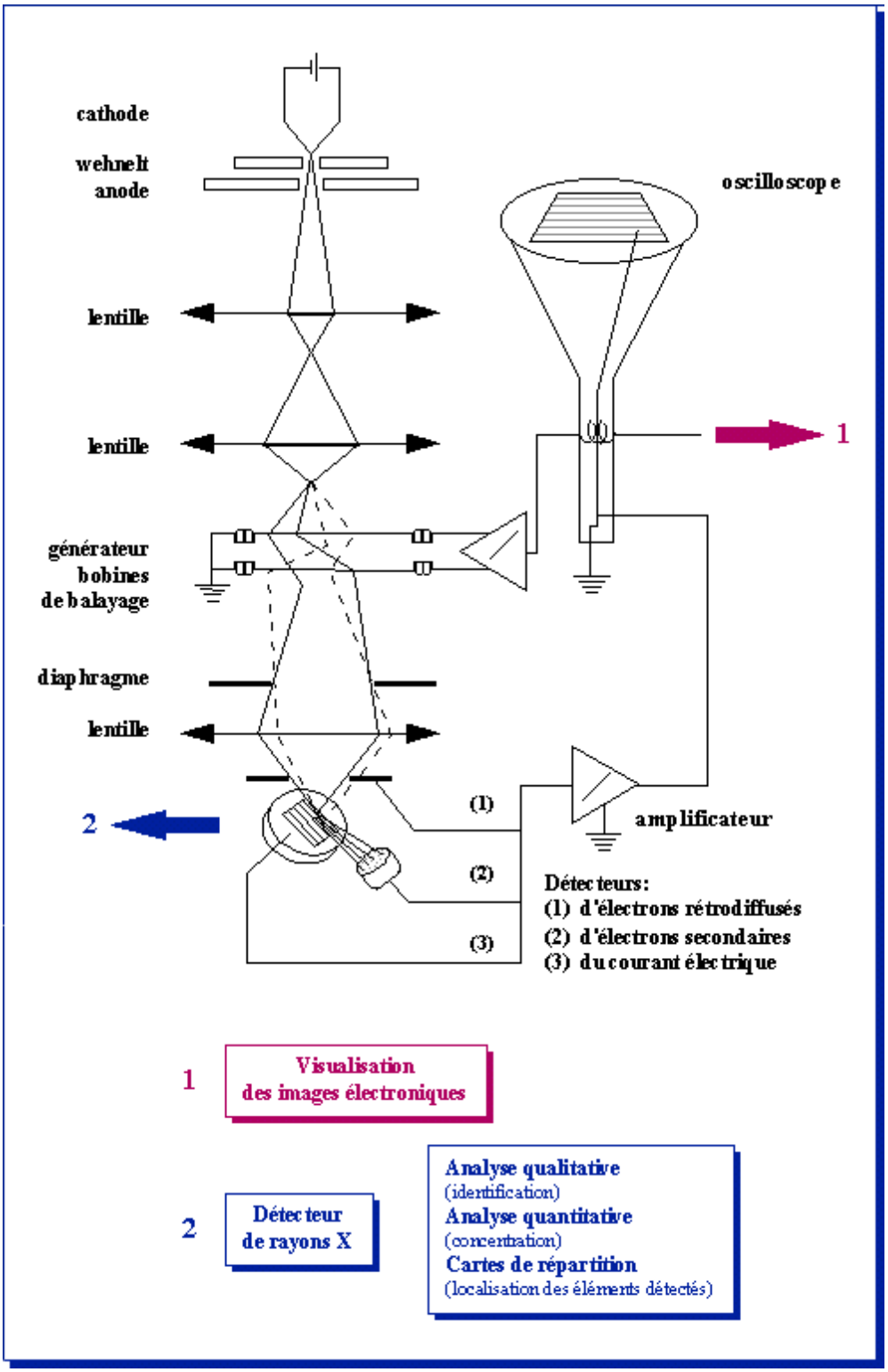


Figure II-4: *Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.*

et sont ensuite envoyées à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un programme afin d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des intensités des raies caractéristiques et de calculer les concentrations de ces éléments dans la couche.

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

II-3-3 Analyse structurale par la diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (θ, 2θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.
L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement K_α de longueur d'onde λ= 1,541Å.
La figure II-5 montre le schéma du principe de cet appareil.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme.

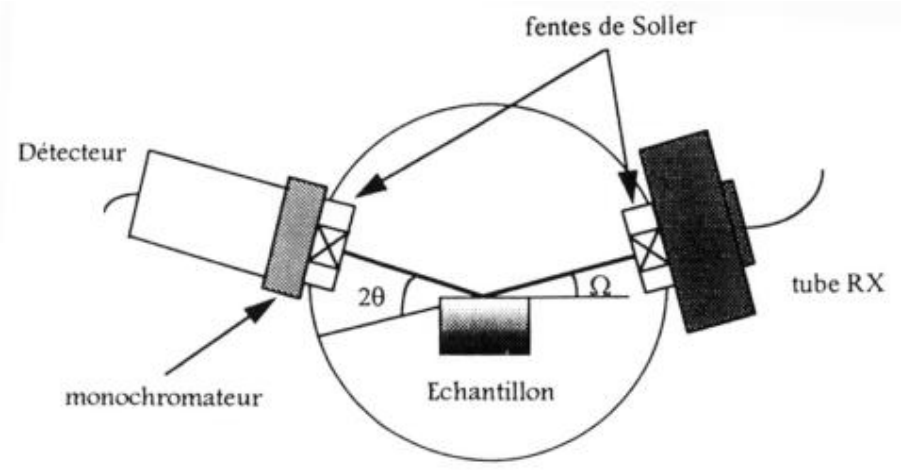


Figure II-5: *Géométrie de détection du diffractomètre.*

Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en prévélligeant certaines directions suivant la loi de Bragg [11]:

$$2d_{hkl}\ \sin(\theta) = n\lambda \qquad (1)$$

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

λ: Longueur d'onde de rayonnement x incident (λ= 1.5418 Å correspondant à la raies K_α du cuivre).

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

θ: L'ongle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les envoyé à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). Les pics mis en évidence doivent être comparés aux tables internationales du Joint Commuttée on Powder Diffraction Standards (JCPDS) ou on peut y trouver, pour tous les matériaux, l'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

A partir de ce diffractogramme, on peut aussi déduire la taille des cristallites qui est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies suivant la loi de Scherrer [12].

$$t = \frac{0{,}9\lambda}{\Delta(2\theta)_{hkl}\cos\theta} \qquad (2)$$

ou: λ: la longueur d'onde.

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

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

II-3-4 Mesure optique, utilisation d'un spectrophotomètre

Dans le but de caractériser les propriétés optiques, on mesure le plus souvent la transmission $T = \frac{I}{I_0}$ en % en fonction de la longueur d'onde λ utilisant des spectrophotomètres.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV/V/IR type 'Lambda 9 Perkin Elmer à double faisceau qui comportent en général:

- Une source à incondiscence.
- Un monochromateur.
- Un détecteur.

Le schéma de principe de cet appareil est donné par la figure II-6.

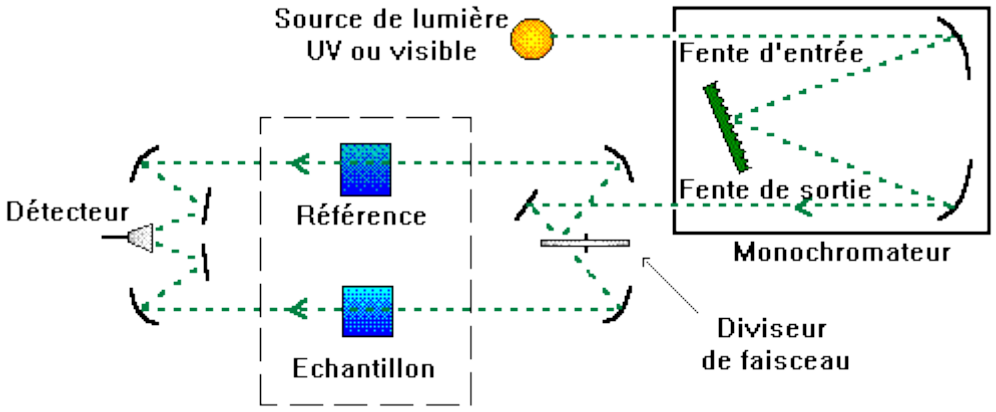


***Figure II-6**: Principe du spectrophotomètre double faisceaux.*

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

La radiation doit être séparée en deux; une traverse l'échantillon (substrat-couche) et l'autre travers une référence avant d'atteindre le récepteur. Par comparaison de l'intensité I transmise par l'échantillon avec celle transmise par la référence I_0; on accède au spectre de transmission $T(\lambda)$ qui traduit la quantité transmise par l'échantillon dans le domaine des longueurs d'ondes [200-3000] nm.

La détermination expérimentale du coefficient d'absorption sera à partir des spectres de transmissions données par le spectrophotomètre. Ces spectres nous permettent d'accéder au coefficient d'absorption à l'aide de l'équation suivante [13]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} ln \frac{\%T}{100A} \qquad (3)$$

Où %T: pourcentage de transmission.

d: l'épaisseur de la couche.

A: paramètre dépend des indices de réfraction de l'échantillon.

tel que: $$A = \left(\frac{4n_A n_S}{(n_A + n_S)^2}\right)\left(\frac{4n_A n_C}{(n_A + n_C)^2}\right)\left(\frac{4n_C n_S}{(n_C + n_S)^2}\right)$$

Où: n_A, n_S et n_C sont les indices de réfraction de l'air, du substrat et de la couche.

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

❖ Analyse des courbes d'absorption

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

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

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

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

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

$$\alpha h\nu = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_e}\right) \qquad (4)$$

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

3-Zone de forte absorption ($\alpha > 10^4 cm^{-1}$): Impliquant les transitions optiques entre la bande de valence et celle de conduction; le coefficient d'absorption est régi par la relation de Tauc qui montre la dépendance de α sur l'énergie de photon [14]:

$$\alpha(\nu) = \frac{A}{h\nu}(h\nu - E_{opt})^n \qquad (5)$$

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

II-3-5 Méthode de pointe chaude (type des porteurs)

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

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

II-3-6 Mesure de la conductivité

Pour pouvoir caractériser électriquement les échantillons de $CuGaSe_2$, des couches de géométrie connue sont déposées sur deux couches successives de contact ohmique en Cr et Ag (figure II-7) qui sont préalablement déposées par la technique d'évaporation thermique sur des substrats en verre. Les mesures seront effectuées dans le domaine de température entre 77K (température de l'azote liquide) et 490K. Le dispositif de mesure est constitué de deux cylindres en acier inox concentriques. Le cylindre extérieur assure l'étanchéité vis-à-vis du vide alors que le cylindre intérieur solidaire du porte échantillon (en cuivre) est utilisé comme

réservoir d'azote liquide. On place l'échantillon dans un cryostat, de type Oxford, entre un disque et deux électrodes en cuivre à bouts sphériques avec une circulation d'azote liquide. Le contact de ces électrodes avec l'échantillon est assuré par serrage.

Au chauffage, la variation de température se fait avec une résistance collée au porte-échantillons. La résistivité a été mesurée entre 77 et 500K sous un vide primaire; les données ont été collectées par un électromètre de type KEITHLEY 617. La figure II-7 illustre la structure sous forme coplanaire que nous avons utilisée pour la mesure de la conductivité.

La conductivité électronique sera déduite à partir de la relation:

$$\sigma = \frac{L}{Rld} \qquad (6)$$

Où: L: distance entre les électrodes.

R: résistance du matériau.

l: largeur de la couche.

d: l'épaisseur de la couche.

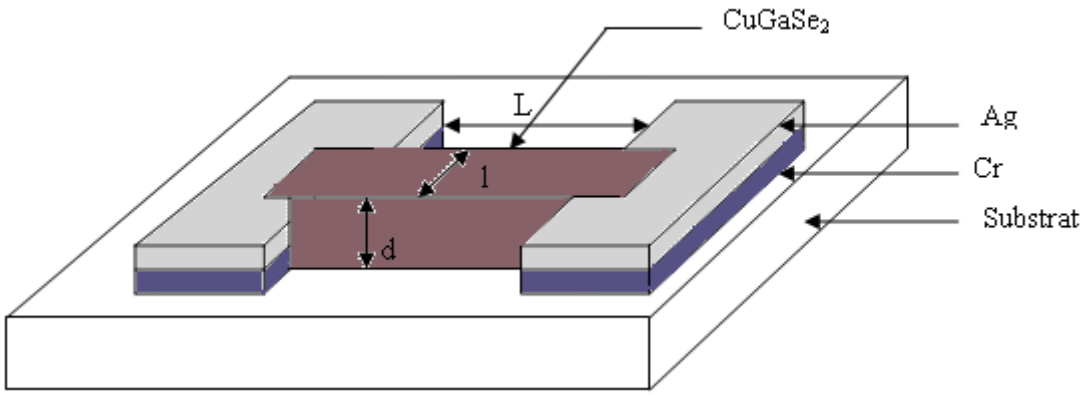


Figure II-7: *Structure coplanaire utilisée pour la mesure de la conductivité.*

Chapitre III: Résultats et discussions

III Etude du ternaire $CuGaSe_2$

III-1 Introduction

Nous nous sommes proposés de réaliser et d'étudier $CuGaSe_2$ en couches minces polycristallines. Ce matériau est d'un grand intérêt dans la recherche de composants de substitution au $CuInSe_2$ comme couche absorbeur. Les avantages dont peu prévaloir le ternaire $CuGaSe_2$ de bande interdite large 1,68 eV en couches polycristallines comme couches absorbantes sont celles de $CuInSe_2$ cité au paragraphe I-1-3 chapitre I.

L'élaboration des chalcopyrites est basée sur des méthodes moins coûteuses assurant la production des cellules à grande échelle. L'évaporation flash est parmi les méthodes les plus utilisées pour déposer des couches minces, elle assure l'obtention des couches avec des compositions proches de la composition de départ (poudre).

Afin de mener une étude comparative, nous avons en premier lieu réalisé une poudre de $CuGaSe_2$ afin de déposer d'une référence pour interpréter les résultats obtenus sur les couches polycristallines de ce composé. Puis nous avons réalisé et caractérisé des couches minces de $CuGaSe_2$.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces de $CuGaSe_2$ préparées par évaporation flash utilisant le dispositif expérimental décrit dans le deuxième chapitre. Nous allons ainsi étudier les propriétés physiques de l'échantillon massif et celles des couches minces obtenus.

III-2 Caractérisation structurale de la poudre de $CuGaSe_2$

Une analyse par diffraction de rayons X avec une résolution de 0,02° et une période d'acquisition de 4 s est réalisée sur la poudre de $CuGaSe_2$ dans la gamme de 2θ de 10° à 100° suffisante pour l'identification des principaux pics qui permettent de déterminer la structure de notre matériau. La figure III-1 représente le diffractogramme de RX associé à la poudre de $CuGaSe_2$ polycristallines.

Il est bien clair qu'une seule phase existe. Nous avons observé les pics principaux de la phase chalcopyrite (JCPDS 31-0456): (112), (220), (204), (312) et une autre série de pics de faibles intensités y ont apparaît.

Le pic (112) du spectre montre une forte intensité; la mesure du degré d'orientation de ce matériau révèle que la poudre apparaît avec une forte orientation suivant ce plan.

En plus de la phase chalcopyrite, il existe un pic (220) de faible intensité associé à la phase binaire Cu_{2-x} Se (JCPDS 06-0680). Cette phase peut être éliminée par un bon chois des paramètres de préparation.

Les réflexions trouvées sont comparées à celle de la fiche JCPDS présentée en annexe A-2. Cette fiche sera alors utilisée comme référence dans cette étude.

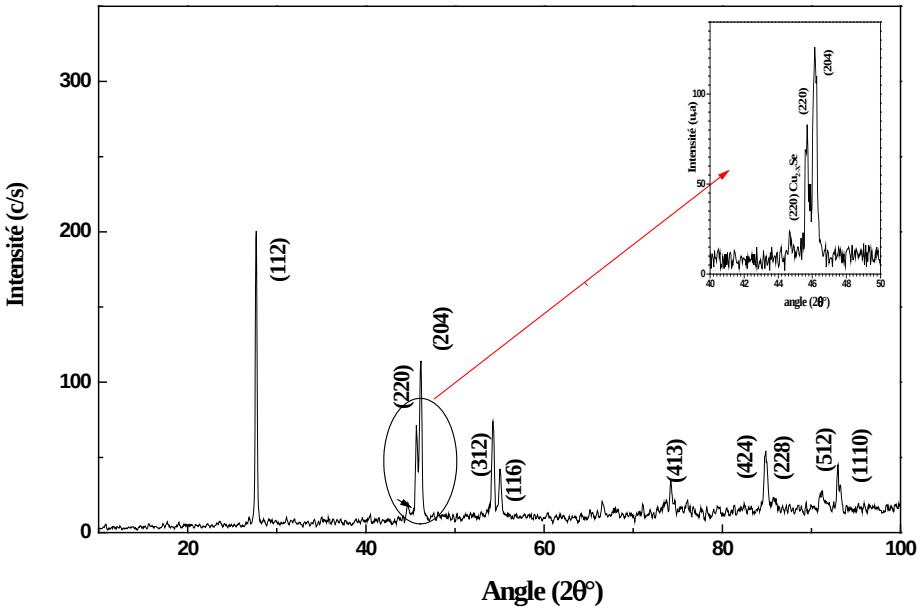


Figure III-1:*Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de $CuGaSe_2$.*

En utilisant la loi de Bragg (ch II eq1), les distances interréticulaires (d) associées aux pics du spectre ont été calculé. A partir de deux valeurs de d, les paramètres cristallins, a et c de la poudre de $CuGaSe_2$ seront déterminés en utilisant la relation:

$$\frac{1}{d_{hkl}^{\ 2}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Les valeurs des paramètres de réseau a et c obtenues sont : a = 5,589 Å et c = 11,109 Å, elles sont en bon accord avec les valeurs obtenues par [1]. A partir de ces valeurs le facteur de distorsion ($\eta = \frac{c}{2a}$) a été estimé η = 0,9935.

(2θ)°	d (Å)	(hkl)
27.685	3.222	(112)
35.98	2.40	(211)
45.82	1.99	(220)
46.097	1.969	(204)
54.272	1.69	(312)
55.03	1.658	(116)
74.23	1.277	(413)
84.87	1.142	(424)
93.025	1.062	(1110)

Tableau III-1: *Les positions angulaires des pics et leurs plans associés.*

En utilisant la formule de Scherrer (ch.II eq2), reliant la largeur à mi-auteur des pics à la la taille (t) des cristallites nous obtenons des différentes valeurs. La valeur moyenne de t est de l'ordre de 0,55µm.

III-3 Etude des couches minces préparées par la méthode Flash

III-3-1 Influence de la composition

III-3-1-1 Composition des couches

L'analyse quantitative des spectres nécessite l'utilisation d'étalons (ou de données de la littérature) et de facteurs de correction pour le numéro atomique, l'absorption des RX et la fluorescence du matériau analysé (facteurs ZAF). La concentration inconnue d'un certain élément A dans un matériau, C_i^A, est obtenue à partir de l'intensité mesurée sur le spectre RX (rayons X) pour le pic correspondant à A, I_i^A, à l'aide de la relation:

$$\frac{C_i^A}{C_s^A} = [ZAF]\frac{I_i^A}{I_s^A}$$

où C_s^A et I_s^A sont respectivement la concentration de l'élément A dans l'étalon et l'intensité mesurée pour A dans le spectre RX de l'étalon. Le système utilisé pour cette caractérisation est un microscope électronique à balayage Philips XL 20 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie des RX Oxford permettant l'analyse chimique.

Les analyses EDX permettent de connaître les rapports atomiques dans les couches. Ceux qui nous intéresse sont les rapports entre les atomes de Cuivre et de Gallium et entre les atomes de Se et les atomes métalliques.

La composition des couches a été déterminée à l'aide d'un analyseur EDS à 20KV. Les raies utilisées pour l'analyse quantitative sont :

Cu : La raie $K_{\alpha 1}$= 8.904 eV

Ga : La raie L_{α}= 1.098 eV

Se : La raie L_{α} = 1.379 eV

Les analyses des échantillons de $CuGaSe_2$ préparés par évaporation flash et traités thermiquement à 300°C sont effectuées à la température ambiante. Les compositions chimiques retenues sont rassemblées dans le tableau III-2.

Echantillon	composition chimique (%)			Cu/Ga	Se/M
	Cu	Ga	Se		
F741	29,23	19,29	51,48	1,52	1,06
F762	27,85	20,99	51,16	1,33	1,05

***Tableau III-2**: Composition chimique obtenue par EDS.*

Les couches présentent des compositions riches en cuivre. Cet excès de Cu peut être du à la non homogénéité du lingot, lors de son préparation, en effet, une composition riche en Cu caractérise le bas du tube et une composition avec un déficient de Cu à l'autre extrémité du lingot. Les échantillons F741 et F762 ont des compositions différentes à cause de la position de chacun par rapport au creuset lors de dépôt. Ils présentent des rapports $\frac{Cu}{Ga}$ de 1,52 et 1,33 respectivement.

III-3-1-2 Morphologie des dépôts réalisés

L'analyse a été effectuée par une sonde de 25 nm, les zones observées sont de 0,3 mm^2, 140 μm^2 et 15μm^2, respectivement pour les grossissements 5000, 10000 et 20000.
La figure III-3 montre des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des couches minces sur substrat en verre traitées à 300°C. L'étude par M.E.B montre la présence de petits grains à la surface des deux couches.
Les analyses faites en observant les couches en variant le grossissement montrent que la composition est homogène, cela veut tout simplement dire que la taille des grains n'est pas suffisante pour qu'elle soit distinguée du reste de la couche. Il est également possible que l'excès du Se observées par EDS ne provient pas uniquement de ces grains mais également de la surface de la couche mince elle-même qui serait le siège d'un ségrégation du Se pour former la phase $Cu_{2-X}Se$ (JCPDS 06-0680). Ce phénomène a été déjà constaté dans différents travaux sur les composés Cu-III-Se_2 [2].

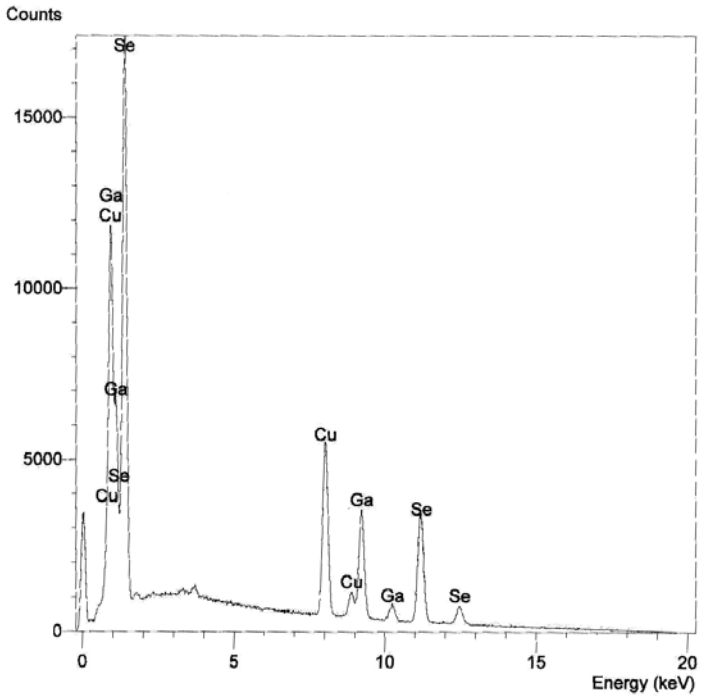


Figure III-2: *Spectre EDS indiquant la composition chimique de l'échantillon F741.*

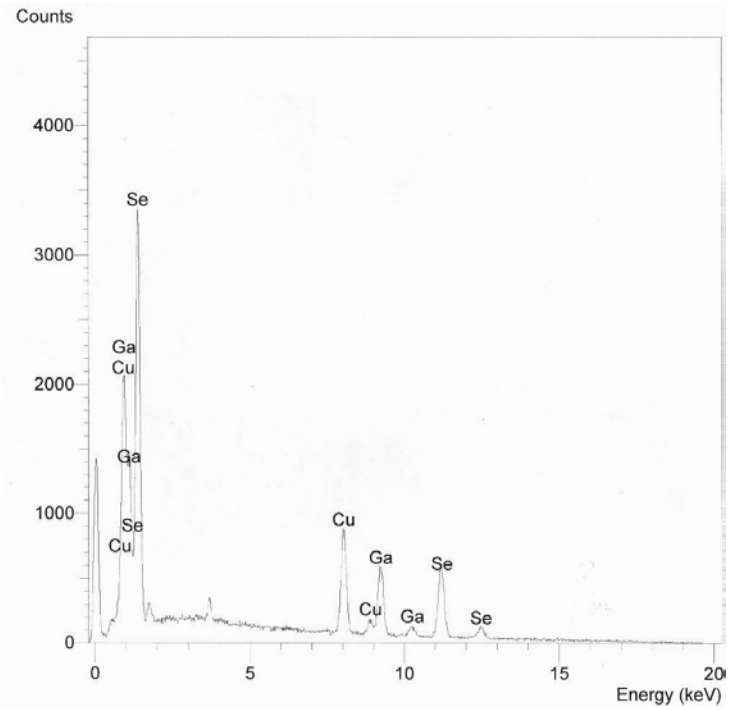


Figure III-3: *Spectre EDS indiquant la composition chimique de l'échantillon F762.*

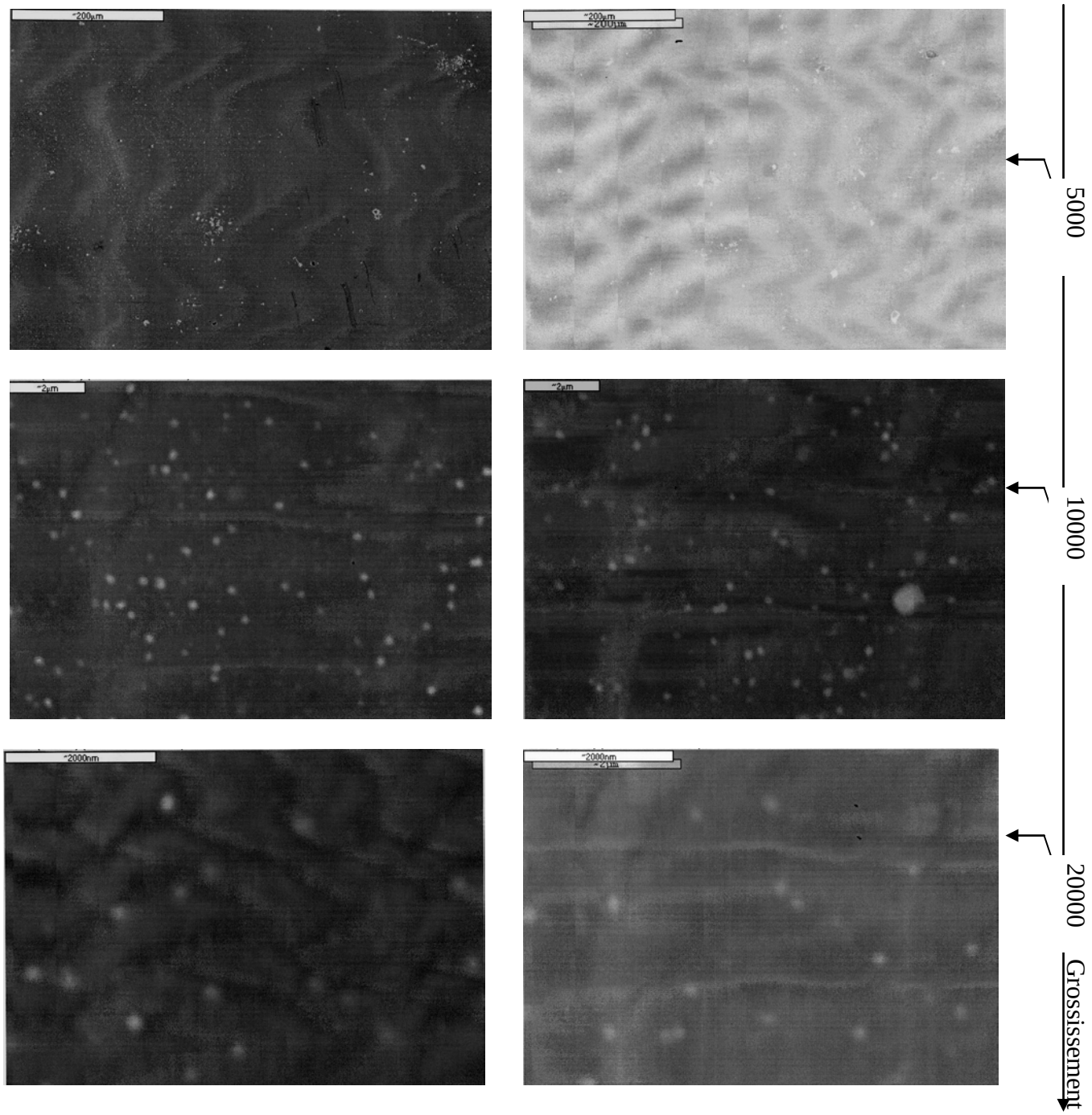


Figure III-4: *Observation au microscope électronique à balayage des échantillons de $CuGaSe_2$ recuits à 300°.*

III-3-1-3 Diffraction de rayons X

La figure III-5 représente les spectres de diffraction de RX des deux couches de $CuGaSe_2$ déposées à l'ambiante par évaporation flash et traitées thermiquement à une température de 300°C.

Les deux spectres sont similaires, seul une légère augmentation de l'intensité des pics est observée. Les raies qui apparaissent sur ces spectres pour les deux échantillons sont (112), (204), (312) relatives à la phase chalcopyrite.

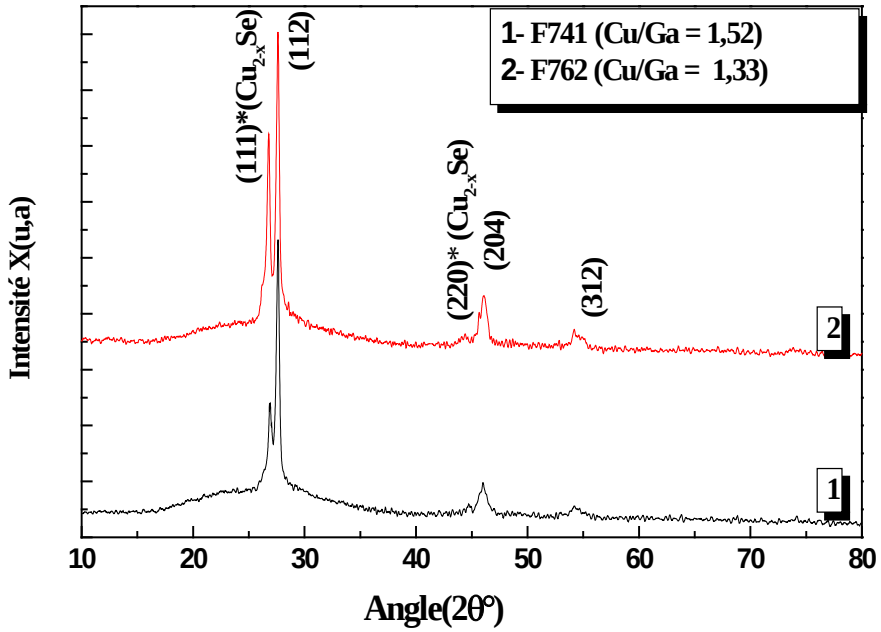


Figure III-5.: *Spectres de diffraction de RX des échantillons F741 et F762 traités à 300°C.*

Des pics supplémentaires (111), (220) caractéristiques de la phase $Cu_{2-x}Se$ sont aussi détectés. Cette phase a été trouvé dans des échantillons préparés par la technique séquentielles des éléments suivi d'un recuit rapide [3, 5], Cette étude a montré également que la croissance des couches de CGSe riche en Cu mène à la formation de la phase $Cu_{2-x}Se$ à la surface et aux joints de grains [6]. La présence de la phase $Cu_{2-x}Se$ en volume est de 16.46 %, pour l'échantillon F741 ($\frac{Cu}{Ga}$ = 1,52) et de 15.38 % pour le deuxième ($\frac{Cu}{Ga}$=1,33). Ce pourcentage est déterminé à partir de la surface des pics des rayons X.

Les valeurs des paramètres cristallins obtenus pour ces deux échantillons sont respectivement: a = 5,614Å, c = 11,10Å et a = 5,6Å, c = 11,17Å, ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour le $CuGaSe_2$ polycristallin [7].

Cet état polyphasé est également mis en relief par l'observation au M.E.B (figure III-4) qui montre une très grande inhomogénéité de l'état de surface. L'image M.E.B visualise une matrice plutôt sombre avec une surface des grains de différentes tailles plutôt clairs. Ceci peut laisser penser que la matrice est constituée du composé $CuGaSe_2$ recouvert de grains $Cu_{2-x}Se$.

III-3-1-4 Propriétés optiques

Dans cette étude nous avons effectué premièrement des mesures de transmission sur les échantillons de $CuGaSe_2$ exploitant le domaine de (450 – 2500) nm de longueurs d'onde. La figure III-6 représente les spectres de transmission des échantillons F741 et F762.

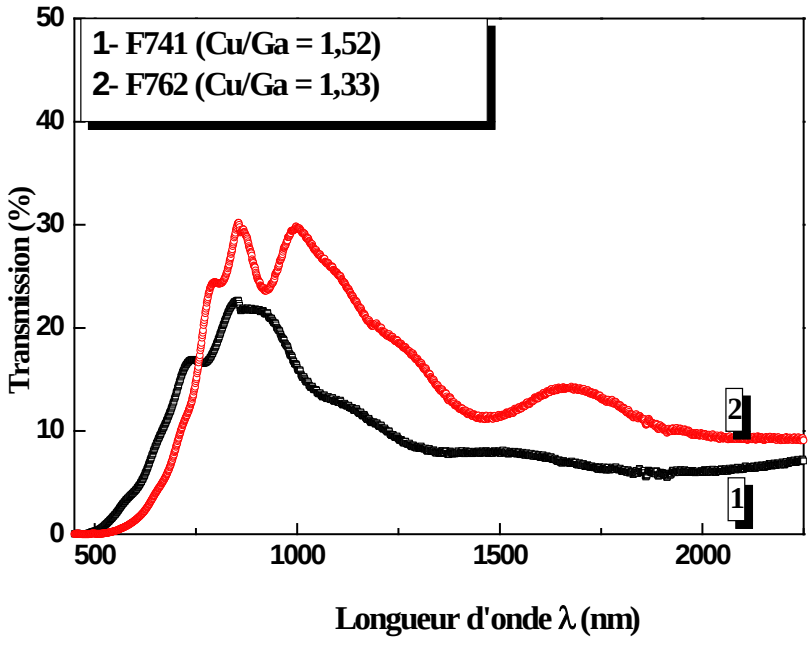


Figure III-6: *Spectres de transmission des deux échantillons traités à 300°C*

Ces spectres exhibent des franges d'interférence à partir desquelles on peut déterminer les épaisseurs. Des mesures de l'épaisseur des échantillons sont faites à l'aide d'un logiciel utilisant l'équation (ch I éq 9). Les épaisseurs des couches sont de l'ordre de 0,7µm.

L'échantillon F741 présente une transmission de 23% dans la région (775 – 1000nm) et descend à 10 % pour $\lambda > 1000$ nm. Le seuil d'absorption est situé à 775 nm, quand à l'échantillon F762, il est caractérisé par une transmission de 30 % avec un front d'absorption de 760 nm. En effet les deux courbes exhibent plusieurs fronts d'absorption ce qui implique la présence des phases secondaires.

A partir de la formule exprimant la relation entre le coefficient d'absorption et la transmission (chII-eq13), nous pouvons calculer le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente.

L'évolution du coefficient d'absorption des couches minces de $CuGaSe_2$ en fonction de l'énergie incidente $\alpha=f(h\nu)$ est représentée sur la figure III-7.

Ces spectres montrent que l'échantillon F762 présente un coefficient d'absorption de $1{,}5.10^5$ cm^{-1} qui est parmi les plus élevées obtenues pour les chalcopyrites [8].

Nous nous proposons maintenant, d'évaluer la largeur de la bande interdite de $CuGaSe_2$ des deux échantillons précédents, le $CuGaSe_2$ est un matériau à transition directe permise dans ce cas le gap est relié au coefficient d'absorption par l'expression [9, 11]:

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

Les courbes montrant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les deux échantillons sont présentées dans la figure III-8. Ces courbes présentent des régions linéaires; les énergies de la bande interdite sont alors déterminées par l'extrapolation de ces régions à la valeur zéro de l'absorption, les valeurs du gap obtenues sont de 1,59 eV pour l'échantillon F741 et de 1,64 eV pour F762.

Les faibles valeurs du gap [12] obtenues pour les deux couches de $CuGaSe_2$ sont expliquées par l'existence des atomes de Cu en excès dans ces échantillons.

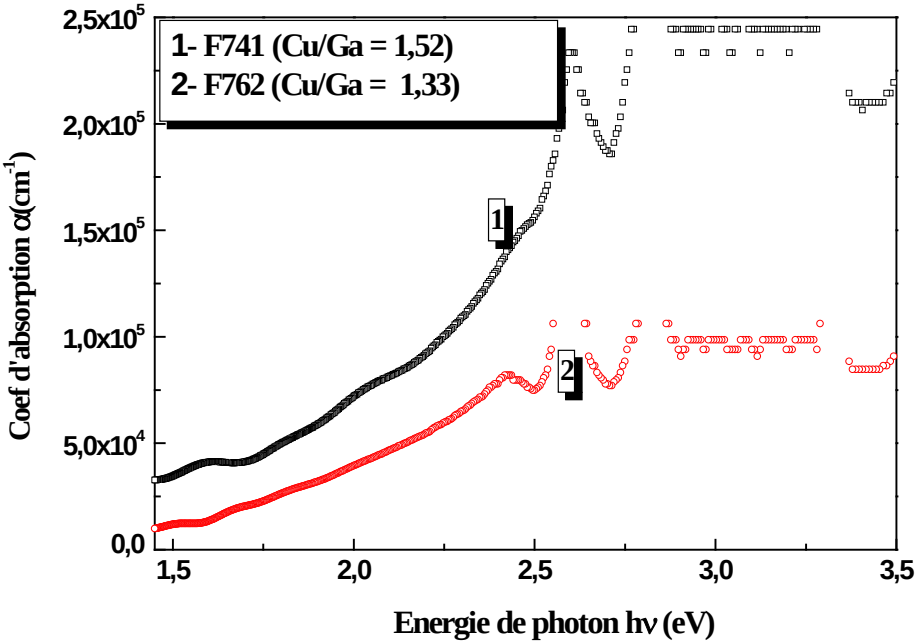


Figure III-7: *Evolution du coefficient d'absorption en fonction de hν pour F741 et F762.*

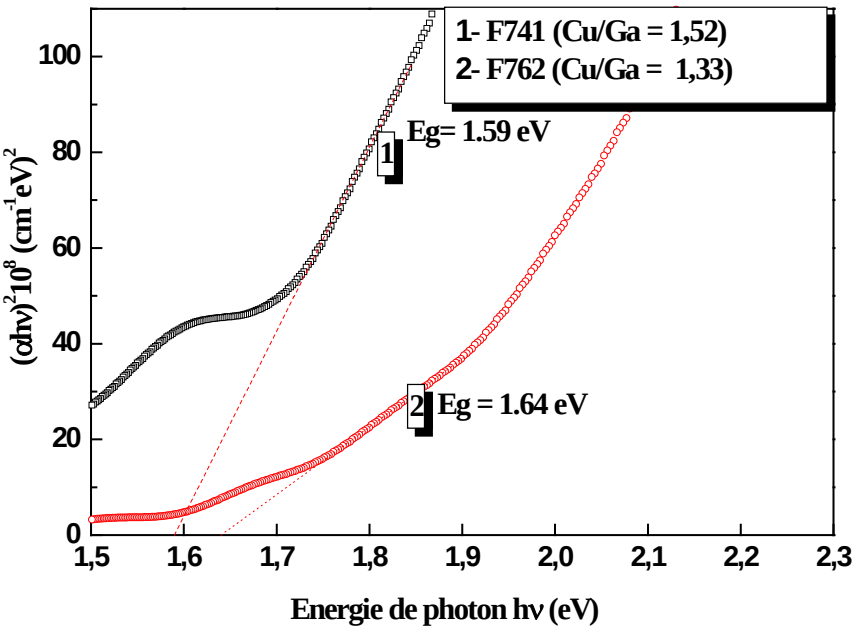


Figure III-8: *Détermination de l'énergie de gap de F741 et F762.*

On remarque dans cette étude que le coefficient d'absorption augmente avec la teneur de Cu, cette augmentation est reportée dans des diverses études sur les chalcopyrites [13], d'autre part une diminution du gap lorsque la composition en cuivre augmente est observée. Ce résultat est similaire à celui trouvé par d'autres chercheurs [14].

III-3-2 Influence de la température des substrats

Lors de cette étude nous avons préparé deux échantillons, l'un à la température ambiante et le deuxième à 300°C. Nous présentons dans la suite l'influence de ce paramètre sur la cristallographie et les propriétés optiques des couches de $CuGaSe_2$.

III-3-2-1 Diffraction de rayons X

La figure III-9 représente les diagrammes de diffraction des dépôts réalisés à différentes températures. De ces spectres, il ressort que le dépôt élaboré à la température ambiante est généralement amorphe où apparaît un pic de faible intensité pouvant être le (112) de la phase chalcopyrite.

La couche réalisée à une température de substrat de 300°C présente les raies principales caractéristiques de la phase chalcopyrite de $CuGaSe_2$: (112), (312) et les raies (111), (222) et (404) relatives à la phase Cu_2Se (JCPDS 29-575).

L'intensité du pic (112) de la phase chalcopyrite est plus grande que celle des autres pics ce qui indique la prédominance de la chalcopyrite avec une forte orientation suivant ce plan. L'existence de la phase Cu_2Se en volume avec une proportion non négligeable (17.2 %) suggère que la croissance des couches minces de $CuGaSe_2$ réalisées dans ce domaine de température de substrat reste toujours incomplète.

Nous pouvons déduire les constantes du réseau de la couches déposée à 300°C qui sont: a=5.61Å, c= 11.17 Å

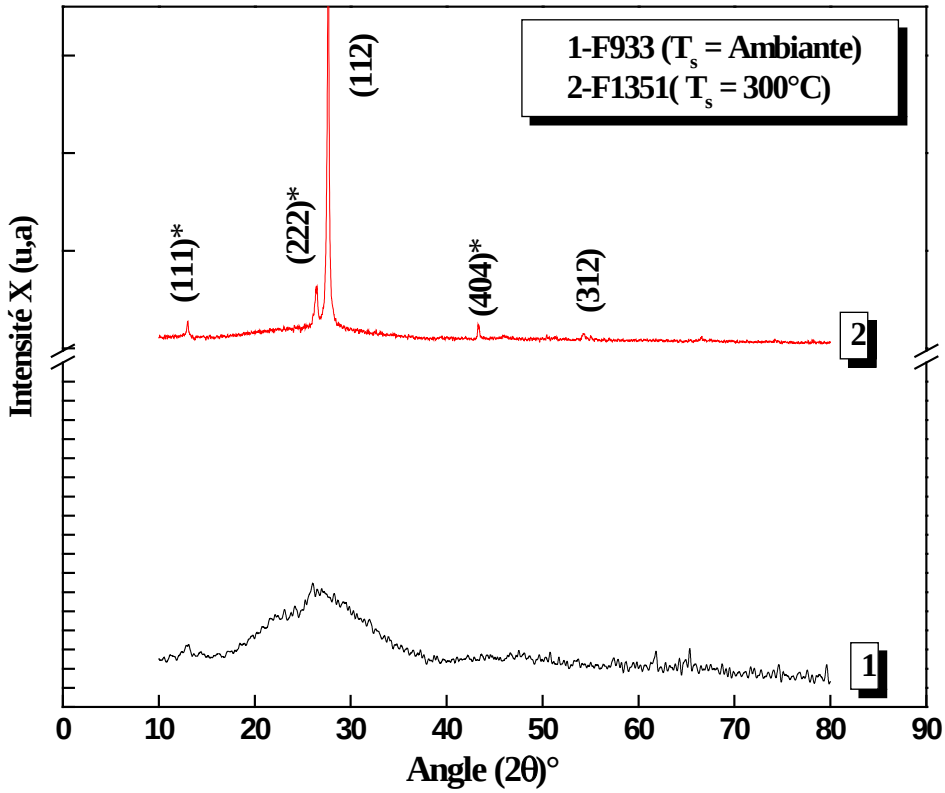


Figure III-9: *Spectres de diffraction obtenus pour le $CuGaSe_2$ déposé à une température de substrat 1) ambiante et 2) 300°C.*

Dans les mêmes conditions, les résultats obtenus pour nos échantillons sont très différents : Les dépôts sont amorphes à l'ambiante et polycristallin à la température T_s égale à 300°C. On constate alors que l'initiation d'une cristallisation significative des couches minces de $CuGaSe_2$ nécessite une température de substrats supérieure à 300°C.

Cette étude a donc mis en évidence l'influence nette de la température de substrat sur les propriétés des films, comme il a été déjà signalé dans la littérature [13].

III-3-2-2 Propriétés optiques

Dans cette étude nous avons premièrement effectué des mesures de transmission sur les échantillons de $CuGaSe_2$ réalisés à l'ambiante et à 300°C dans le domaine de (450-2500) nm de longueurs d'onde.

Dans la figure III-10 sont données les spectres de transmission T (λ) des deux échantillons en fonction de la longueur d'onde λ. Ces deux courbes sont différentes montrant que le front d'absorption devient plus abrupt pour les dépôts réalisés à 300°C avec une augmentation de la transmission. L'allure des deux courbes de transmission au-dessous du seuil d'absorption est une conséquence de la présence des phases secondaires.

A partir des courbes de transmission, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente. L'évolution du coefficient d'absorption des deux couches minces de $CuGaSe_2$ en fonction de l'énergie incidenteα=f (h ν) est représentée sur la figure III-11. Pour les deux échantillons, le coefficient d'absorption optique est de l'ordre de $1{,}3.10^5$ cm^{-1}, une valeur similaire à celle reportée [15]. Le spectre de l'échantillon déposé à Ts=300°C montre plusieurs fronts indiquant l'existence des transitions supplémentaires.

En partant des mesures de l'absorption, les valeurs des énergies de gap des couches préparées à deux différentes températures de substrats seront déterminées. Les courbes de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ sont présentées dans la figure III-12 (a et b). Par extrapolation de la partie linéaire présentée dans chaque courbe avec l'axe des énergies, les valeurs du gap obtenues sont de 1,747 eV pour la couche F933 déposée à l'ambiante et de 1,605 eV pour la couche F1351 déposée à 300°C

La valeur élevée de Eg par rapport à la valeur communément reportée pour le $CuGaSe_2$ (1,68 eV) [16]obtenue pour l'échantillon déposée à l'ambiante (état amorphe) peut être due à la présence d'un grand nombre de phases secondaires (ODC et CuSe) qui ont des gaps optiques très larges [17, 18]. D'autre part, la diminution de la valeur du gap pour la Ts = 300°C est due à l'effet du perte en Se en ce domaine de température ce qui est observé dans d'autre études sur les Cu-III-Se_2 [19].

Par ailleurs, nous pouvons constater que la valeur du gap diminue avec l'augmentation de la température de substrat; cet effet pouvait être expliqué par l'amélioration de la cristallinité des couches comme nous l'avons déjà montré dans l'étude structurale.

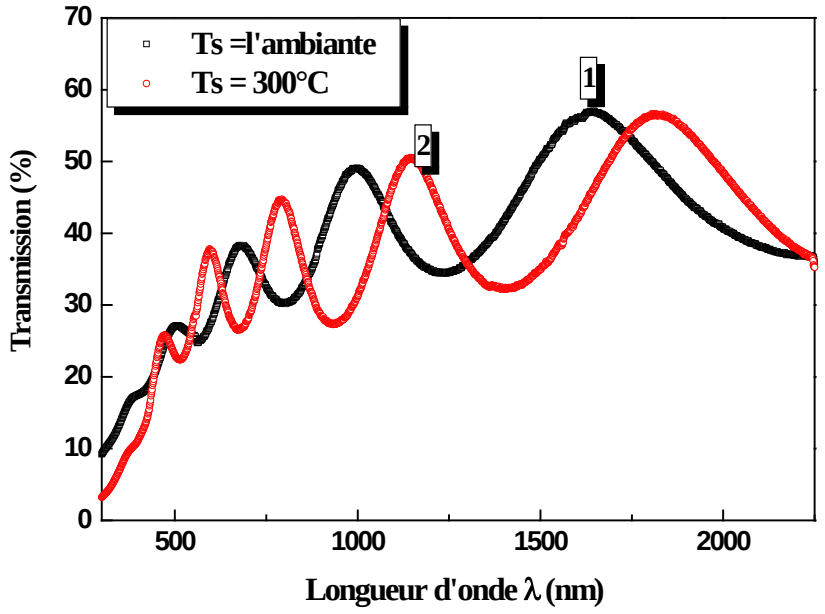


Figure III-10: *Courbes de transmission des couches de $CuGaSe_2$ déposées à deux Ts de substrat.*

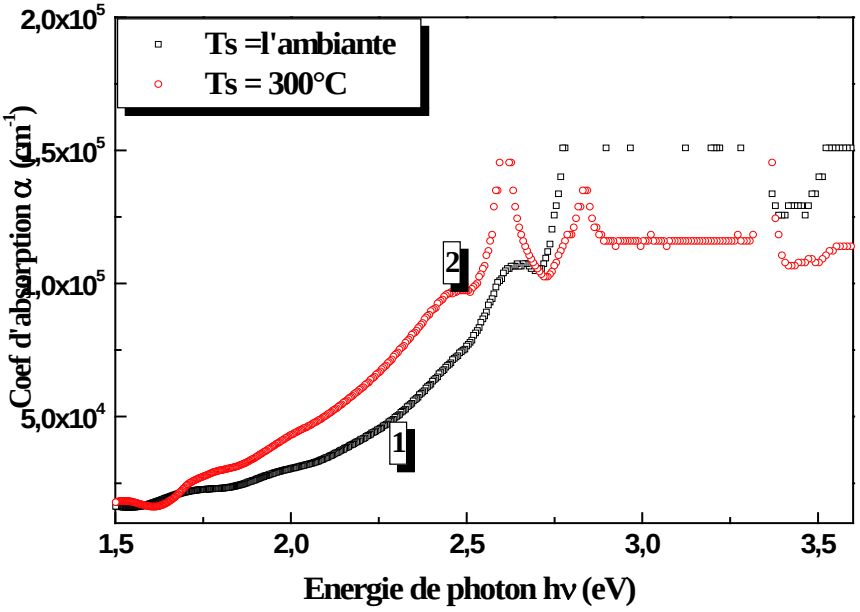


Figure III-11: *L'évolution du coefficient d'absorption des deux couches* $CuGaSe_2$ *déposées à deux températures de substrat en fonction de* $h\nu$.

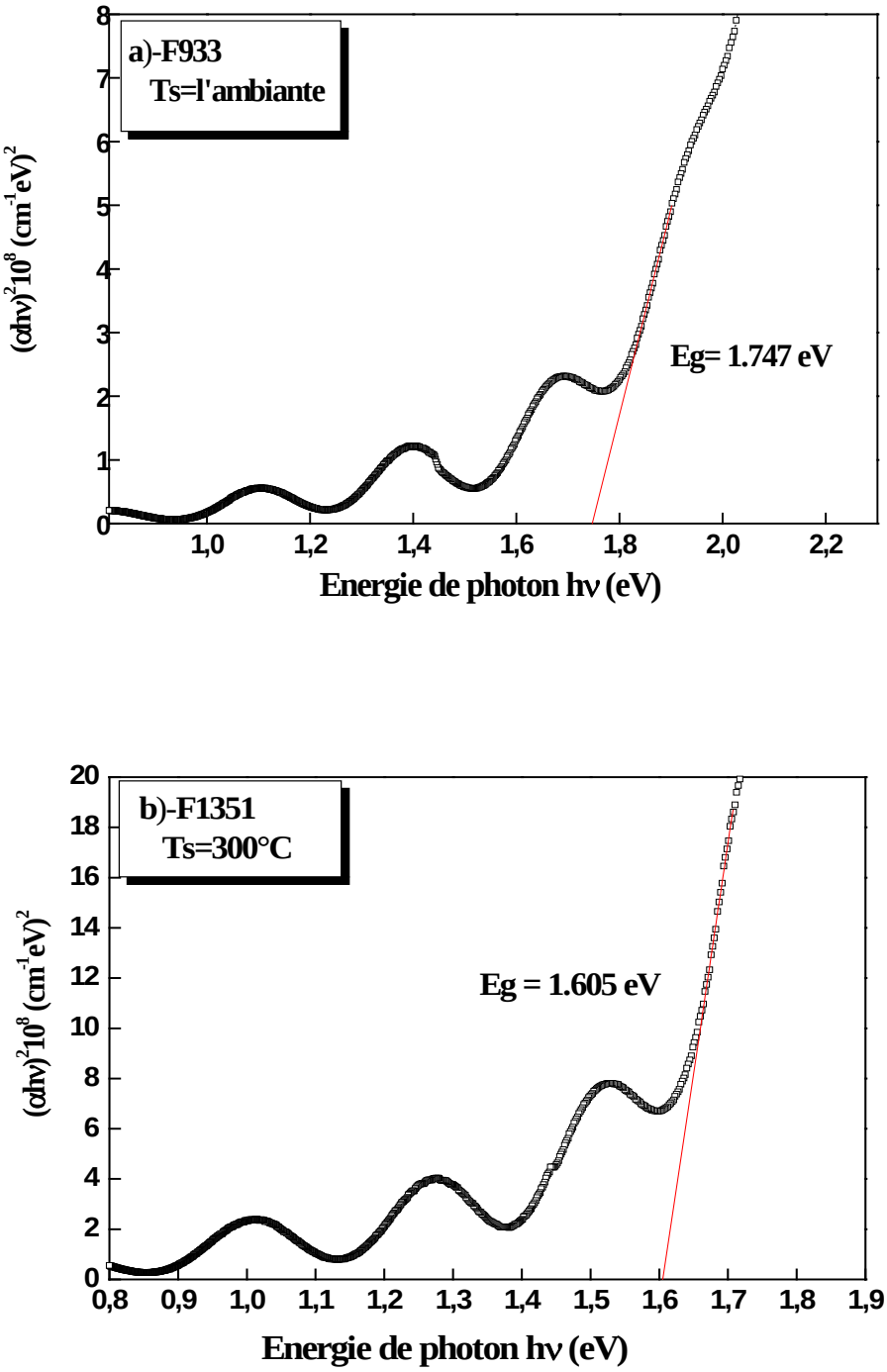


Figure III-12: *Détermination de la largeur de la bande interdite pour les échantillons F933 et F1351.*

III-3-3 Influence de la température de recuit

Le recuit de cristallisation est un recuit classique. La pente de montée et de descente en température est faible du à l'inertie thermique importante du four, typiquement quelques degrés par minute est surtout apporté par convection et les temps de recuit vont de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures dans le cas de $CuGaSe_2$. Le principal problème de ce genre de recuit se situe, outre le fait qu'il soit très long, dans le risque de perdre le composé le plus volatil (Se).

III-3-3-1 Diffraction de rayons X

Nous présentons maintenant les spectres de diffraction des rayons X d'une couche mince de CGSe traités à différentes températures.

Pour le dépôt obtenu à la température ambiante, le spectre (figure III-13a) ne présente qu'un fond continu qui indique un état amorphe.

A l'état de recuit à 300°C, l'échantillon donne les pics principaux de la phase chalcopyrite (112), (204), (220), et (312) avec des faibles intensités. Le pic (112) présente l'intensité la plus élevée. Une raie (111) relative à la phase $Cu_{2-x}Se$ a été détecté avec une intensité importante ce qui implique la présence de cette phase en proportion non négligeable par rapport à la chalcopyrite (figure III-13b).

Par conséquence on constate que les couches élaborées à l'ambiante et traitée thermiquement à 300°C ont évolué vers une forte recristallisation formant la structure chalcopyrite, mais la phase secondaire $Cu_{2-x}Se$ existe toujours, ceci permet de suggérer que ce traitement ne présente pas une recristallisation complète.

Le spectre de diffraction de RX de la couche de $CuGaSe_2$ après traitement de recuit à 400°C est représenté par la figure III-13c. Il montre que la couche présente les principaux pics de la chalcopyrite. Une forte intensité de la raie (112) (autour de l'angle 27,59°) implique la prédominance de la phase chalcopyrite. De plus, une raie supplémentaire (111) associé à la phase ($Cu_{2-x}Se$) apparaît sur ce spectre. Cette observation est similaire à celle reportée par Léon et al [20].

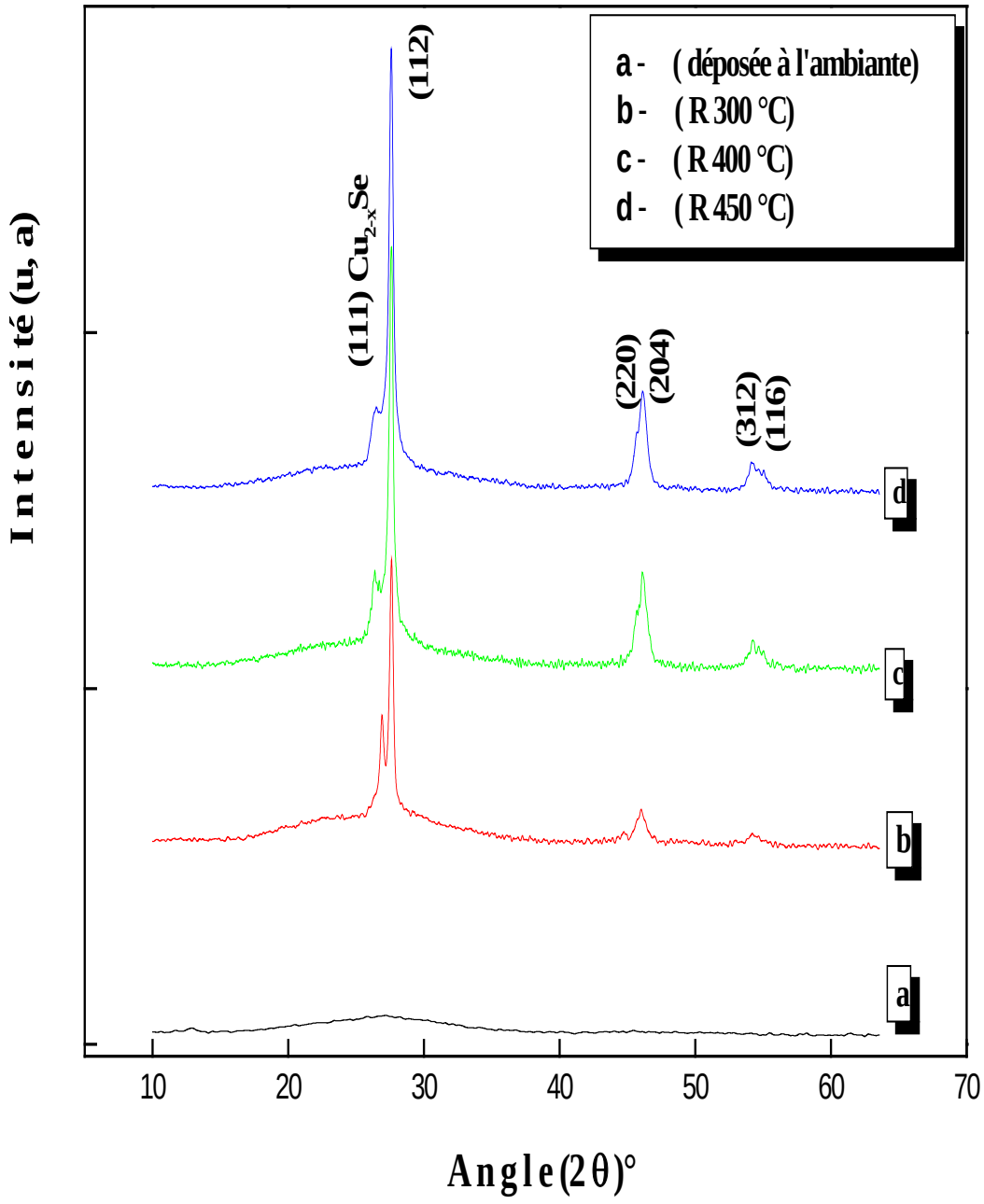


Figure III-13 : *Spectres de diffraction obtenus pour $CuGaSe_2$ déposées à l'ambiante et traitées à différentes températures.*

Dans les spectres des figures III-13b et III-13c, les faibles intensités et l'élargissement des pics (204, 220) et (312,116) qui correspond à la phase tétragonale induisent des chevauchements, entre les pics, ne permettant pas de les distinguer.

Dans le spectre de DRX de la couche traitée à 450°C (la figure III-13d) une série de raies caractéristiques à la phase chalcopyrite apparaît avec des intensités très importantes ainsi que la détection du pic (111) de la phase $Cu_{2-x}Se$.

En comparaissant avec les spectres précédents on conclu que la proportion de la phase chalcopyrite augmente et évidemment l'orientation préférentielle suivant (112) lorsque la température de recuit augmente.

Les valeurs moyennes de la taille des grains croient avec l'augmentation de la température de recuit. Elles varient de 241,6 Å à 273 Å. Une diminution des valeurs de 2θ a été ainsi observée.

échantillon	a (Å)	c (Å)	(2θ°) de (112)	taille du grain (Å)
R 300°C	5,614	11,11	27,62	242
R 400°C	5,608	11,17	27,59	258
R 450°C	5,593	11,36	27,584	273

Tableau III-3*: Les paramètres cristallins et la taille des grains des couches recuites de* $CuGaSe_2$.

L'étude des diagrammes de diffraction des couches, nous pouvons conclure que :

- le recuit rend les dépôts très polycristallins et permet l'obtention de la chalcopyrite avec des degrés de cristallisation qui croient avec l'augmentation de la température, mais comme nous l'avons observer, la structure des couches ne présente pas toujours d'orientation particulière (monophasé).
- Lorsque la température de traitement augmente, l'identification des phases secondaires sera délicate parce que les raies seront de faibles intensités.
- Seuls les pics principaux de la chalcopyrite peuvent apparaître, il à noter aussi l'existence d'autres pics associés.

Après ce traitement, on conclut que l'obtention de la chalcopyrite seule sera pour des températures de recuit élevées.

Il était impossible d'augmenter la température au dessus de 500°C, parce que au-delà de cette température, le recuit induit sur la surface des dépôts des contraintes importantes et donne un aspect craquelé de la couche et une adhérence très fragilisée de cette dernière, comme nous avons vu sur nos couches pour un recuit de 30 mn à une température de 500°C.

III-3-3-2 Propriétés optiques

Dans cette partie on va démontrer l'effet du recuit sur les propriétés optiques des couches $CuGaSe_2$. Dans le but de déterminer les paramètres optiques des films, des mesures de transmission de $CuGaSe_2$, préparés par évaporation flash et traités à différentes valeurs de température, ont été effectué sur un spectrophotomètre.

Les courbes de transmission des échantillons de $CuGaSe_2$ sont représentées sur la figure III-14. La transmission des couches augmente de 30 % à 55 % avec la température de recuit.

Les spectres exhibent des fronts d'absorption abrupte qui sont décalés vers les grandes longueurs d'ondes. Les cœfficients d'absorption varient de 6.10^4 à 8.10^4 cm^{-1} (figure III-15) et le gap varie de 1,55 eV à 1,62 eV avec la température de recuit (figure III-16).

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer l'indice optique dans le visible. Ce dernier reste légèrement inférieur à 3, puisqu'il décroît de 2,95 à 2,74 pour des températures de recuit variant entre 300°C et 450°C (les ternaires $CuGaSe_2$ ont en général un indice de l'ordre de 3,1).

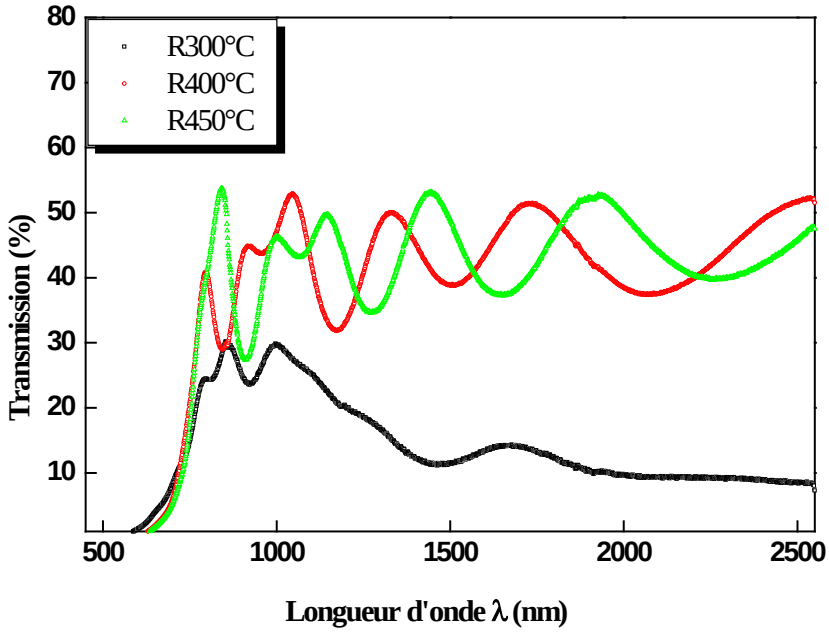


Figure III-14: *Spectres de transmission de* $CuGaSe_2$ *pour différentes températures de recuits.*

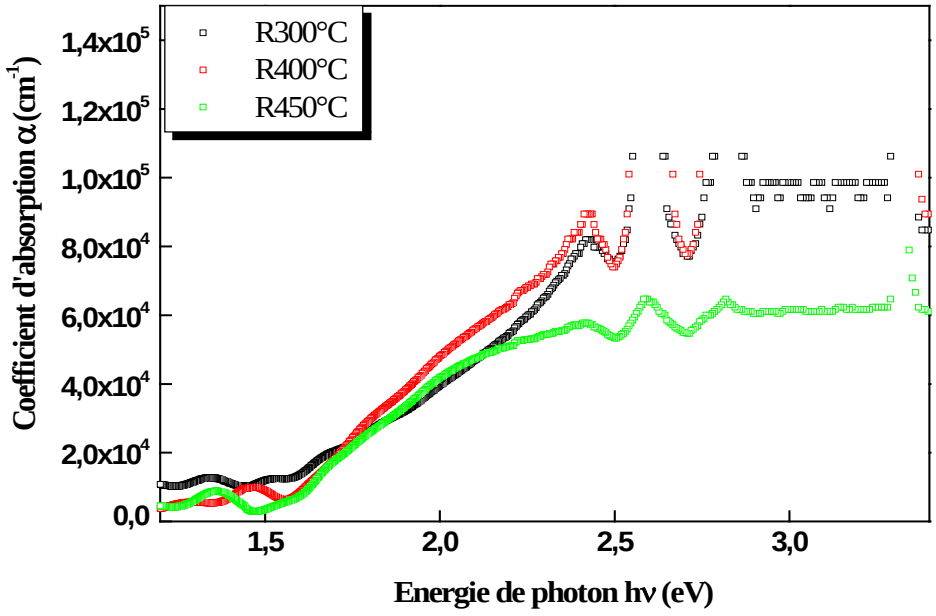


Figure III-15: *L'évolution du coefficient d'absorption de* $CuGaSe_2$ *pour différentes températures de recuits.*

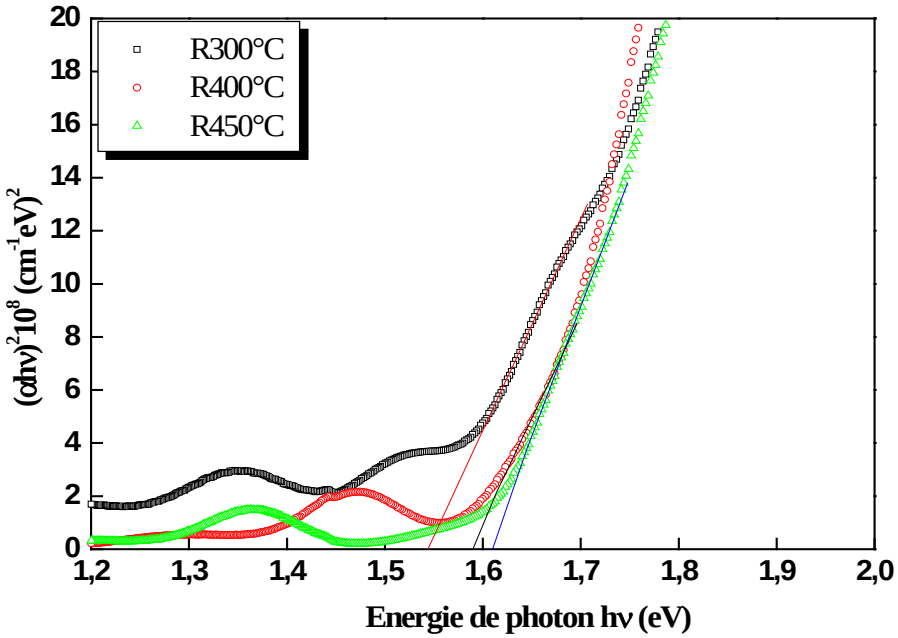


Figure III-16: *Détermination de l'énergie de gap de* $CuGaSe_2$ *pour différentes températures de recuits*

III-3-4 Détermination de la seconde transition

Le disélénure de cuivre et de gallium est connu par sa bande interdite directe et son absorption liée à l'énergie de gap par un coefficient de transition égale à 0,5.

Au vu des résultats obtenus, nous avons confirmé la nature de la transition des échantillons de $CuGaSe_2$ qui est directe permise, et par la suite nous nous sommes attelés à la détermination de la valeur de la bande interdite. L'extrapolation de la partie linéaire à la valeur zéro de l'absorption de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ représentée sur la figure III-17, nous a permis d'estimer la valeur de ce gap (E_A) qui est de l'ordre de 1.606 eV.

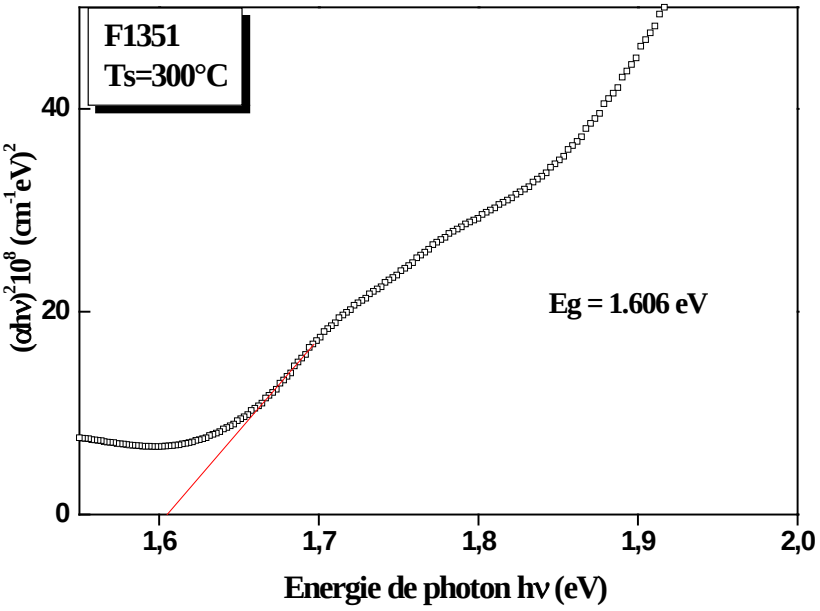


Figure III-17: *Détermination de l'énergie de gap d'une couche de $CuGaSe_2$.*

Dans la région $h\nu < 1.65$ eV, la partie non linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ peut être attribué à:

- L'absorption résiduelle (absorption contenant des états d'impuretés).
- L'interférence due à des réflexions multiples qui ont lieu à la surface ou en volume des couches.

Dans la région hν > 1,65 eV, la double dégénérescence observée résulte de l'existence d'une valeur supplémentaire de transition directe en plus de la valeur du gap fondamental. Cette dégénérescence est due à la transition entre le minimum de la bande de conduction et les niveaux d'énergie de la bande de valence sous l'influence de l'interaction spin-orbite et le champ cristallin. La figure III-18 montre l'évolution de α = f(hν) des coefficients d'absorption obtenus expérimentalement ainsi que α_{cal} calculé à partir de la relation [20]:

$$\alpha_{cal} = \alpha_{exp} - \frac{A}{h\nu}(h\nu - E_{g\,exp})^{1/2}$$

La valeur A et E_{gexp} est déterminée à partir de la pente du graphe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

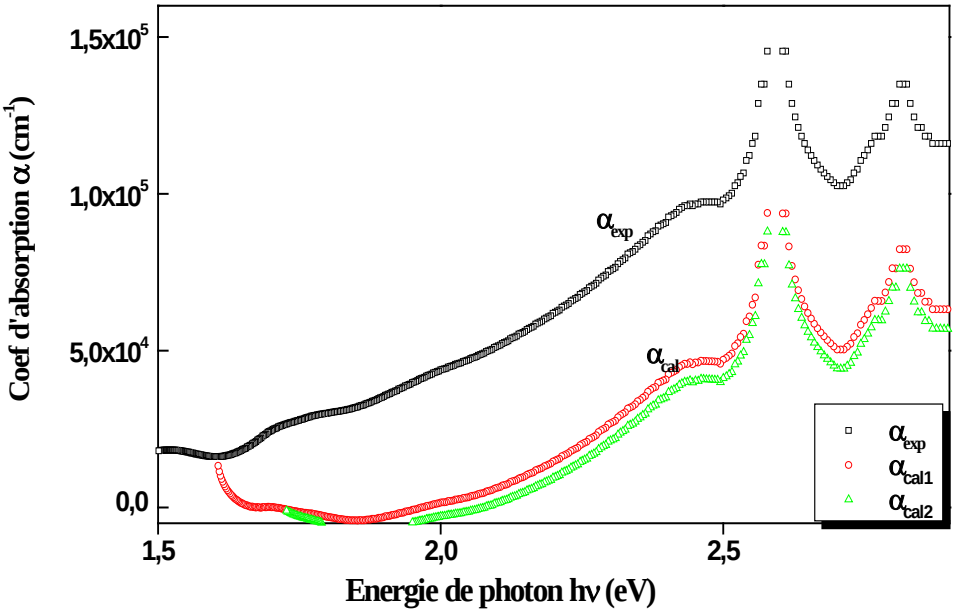


Figure III-18: *Comparaison entre α expérimentale et α calculé*

La valeur de α_{cal} trouvée est inférieure à la valeur expérimentale, ce qui indique la présence d'un mécanisme supplémentaire à identifier. L'écart observé entre les deux valeurs de α confirme l'existence d'un autre type d'absorption. La figure III-19 représente la courbe de $(\alpha_{cal}h\nu)^2$ en fonction de hν. Dans la région hν >1,68eV, la courbe suit une ligne droite et l'interception de l'axe des énergies avec la partie linéaire de la courbe nous permet d'extraire une valeur de 1,726 eV pour la seconde transition (E_B).

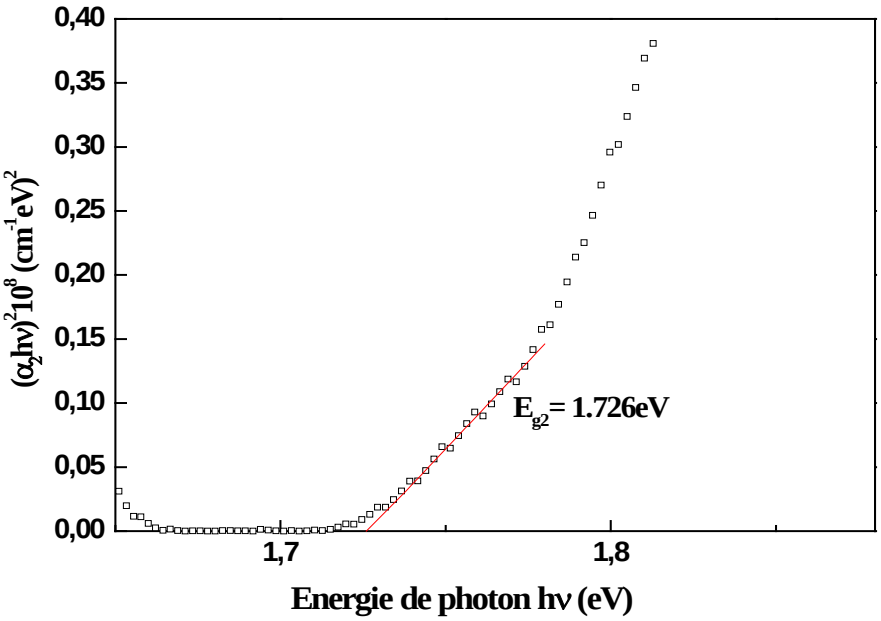
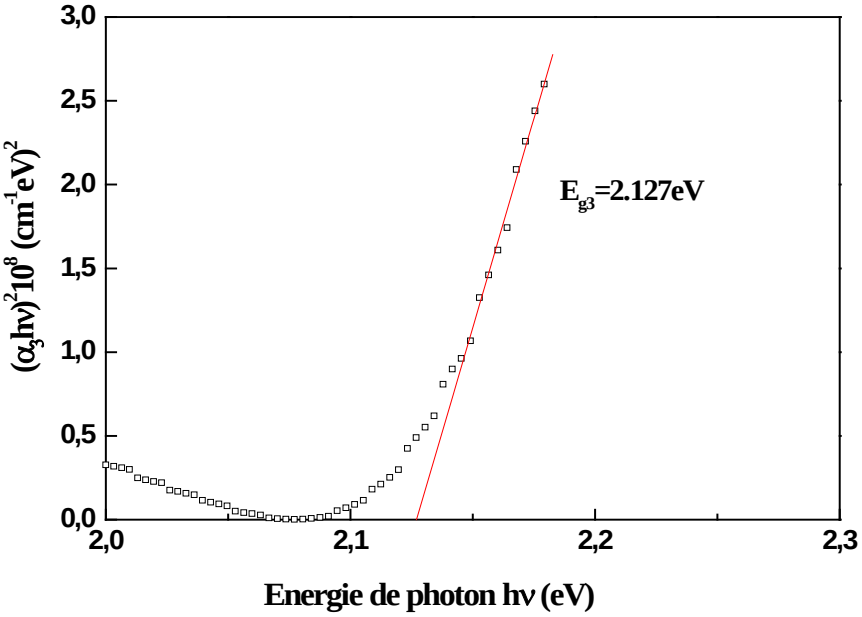


Figure III-19: *Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g2}*



FigureIII-20: *Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de E_{g3}*

Le valeur de A est extraite de la courbe $(\alpha_{cal}h\nu)^2 = f(h\nu)$ de la même manière que ce qui a été fait pour la valeur de l'énergie. En suivant le même cheminement, on obtient une valeur d'énergie de la troisième transition (E_C) E_{g3}= 2,127eV (figure III-20). Les valeurs des énergies de transition trouvées sont utilisées pour évaluer les paramètres de «crystal field» et de l'interaction «spin-orbit» en utilisant le modèle quasi-cubique. Ce modèle donne la différence entre les énergies de transition $E_1 = E_B - E_A$ et $E_2 = E_B - E_C$ [21, 22] grâce à l'expression [23, 24]:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2}\left(\Delta_{so} + \Delta_{cf}\right) \pm \frac{1}{2}\left[\left(\Delta_{so} + \Delta_{cf}\right)^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf}\right]^{0,5}$$

A partir de E_1= 0,12 eV et E_2 = 0,401 eV, les paramètres de «spin-orbit» et du champ cristallin «crystal field» de l'échantillon $CuGaSe_2$, obtenus sont Δ_{so} = 0,463 eV et Δ_{cf} = 0,057eV.

Ces valeurs sont proches à celles trouvées théoriquement [25, 26]: Δ_{so} = 0,43 eV et Δ_{cf} = 0,05 eV.

III-3-5 Propriétés électriques des couches de $CuGaSe_2$

III-3-5-1 Conductivité électrique

Les couches à étudier sont déposées, par évaporation flash à la température Ts = 285 °C sur de substrats en verre recouverts de deux couches (Cr et Ag). La conductivité des couches est déduite des mesures de la résistance par la technique de deux pointes.

Le type de porteurs de charge des échantillons a été déterminé par la méthode de la pointe chaude. On a trouvé que tous les films sont de type p. La conductivité à température ambiante (300 K) varie d'un échantillon à un autre telle que :

$$0{,}2\ (\Omega cm)^{-1} \leq \sigma\ (\Omega cm)^{-1} \geq 1{,}1(\Omega cm)^{-1}$$

La conductivité dans les semi conducteurs en couches minces polycristallines dépend souvent des joints de grains. Durant le processus de croissance, une désorientation entre les cristallites voisins forme ces joints de grains qui sons des zones à grande densité de défauts. Ils présentent une grande activité électrique.

La figure III-21 représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température réciproque $\mathrm{Ln}(\sigma) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ pour les échantillons F1653 et F1661. L'allure des courbes est similaire où on distingue trois régions quasi-linéaires.

Dans le domaine (T > 320 K) la conductivité augmente rapidement avec la température alors qu'elle augmente plus lentement dans le domaine des basses températures (T < 320 K).

La régression linéaire de ces courbes suggère que la conductivité est thermiquement activée et peut être décrite par l'expression [27, 29]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-\Delta E}{KT}\right]$$

σ_0 : facteur préexponentiel.

K : constante de Boltzmann.

ΔE : énergie d'activation.

Les valeurs des énergies d'activation obtenues pour les échantillons analysés sont regroupées dans le tableau III-4 pour les différents domaines de température. Les valeurs de ΔE déterminées dans le domaine des hautes températures sont plus grandes par rapport à celles obtenues à basses températures.

	T > 320K		170K < T < 320K		T < 170K	
échantillon	E_a (eV)	σ_0 $(\Omega cm)^{-1}$	E_a (eV)	σ_0 $(\Omega cm)^{-1}$	E_a (eV)	σ_0 $(\Omega cm)^{-1}$
F1653	0,4	$17,4.10^5$	0,034	11,02	0,015	2,8
F1661	0,638	4.10^8	0,049	2,05	0,017	0,19

Tableau III-4: *Energie d'activation et les σ_0 obtenus dans les différents domaines de température.*

- aux températures élevées (T > 320 K), les énergies d'activations sont ΔE = 0,4 eV et ΔE = 0,638 eV
- dans le domaine des basses températures ((T < 320 K), deux domaines sont visibles. Le premier (région des températures moyennes) présente une énergie d'activation de ΔE = 0,034 eV pour et ΔE = 0,049 eV et le deuxième présente les énergies d'activation suivantes : ΔE = 0,015 eV et ΔE = 0,017 eV

A partir de cette observation nous pouvons déduire que le transport des charges dans les couches minces de $CuGaSe_2$ est contrôlé par deux mécanismes distincts selon les domaines de températures, c'est pourquoi nous allons étudier séparément la conductivité dans chaque domaine.

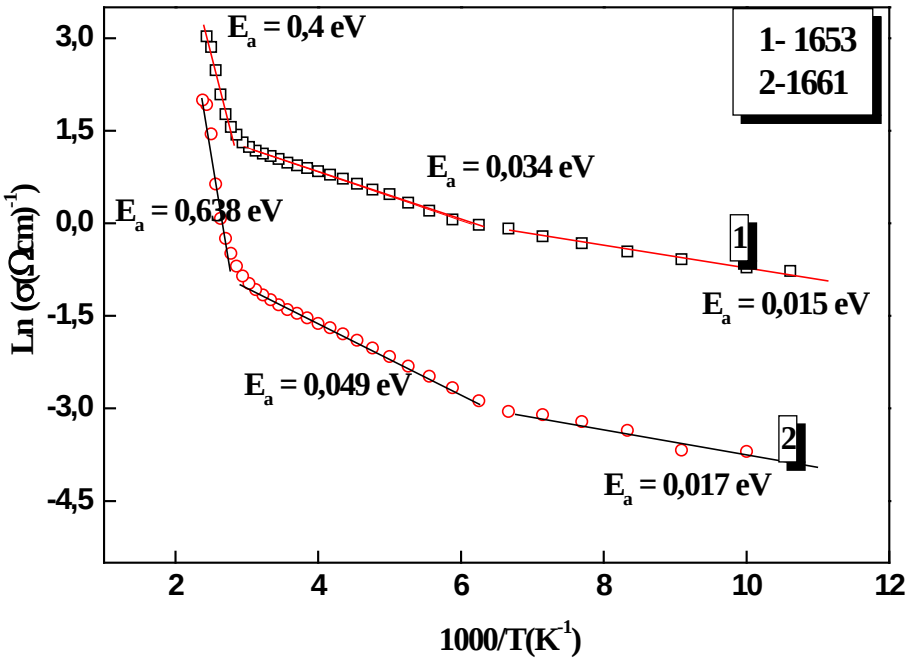


Figure III-21: *Variation de la conductivité en fonction de la température réciproque des couches F1653 et F1661 de $CuGaSe_2$.*

a Domaine des hautes températures

En effet, les défauts dans les joints de grain jouent le rôle des pièges pour les porteurs des charges [30]. Ces régions seront à grande densité ce qui conduit à la formation d'une barrière de potentiel de hauteur Φ_j. Ces barrières associées aux joints de grain dominent la mobilité des porteurs, elles empêchent leurs passages entre les grains, par conséquent, elles contrôlent la conductivité électrique. J.Y.W. Seto [31] a montré dans son modèle développé pour les joints de grain que la conductivité est reliée à la hauteur de la barrière de potentiel [32] par l'expression:

$$\sigma T^{-1} = C_0 \exp\left(-\frac{q\Phi_j}{KT}\right)$$

q : charge électrique.

Φ_j : hauteur de la barrière de potentiel.

C_0 : constante préexponentielle [33]: $C_0 = \frac{4\pi\gamma^2 q^2 m^* K}{Lh^3}$

La variation de σT^{-1} en fonction de la température réciproque, pour les deux échantillons F1653 et F1661, dans le domaine des hautes températures (T > 320 K) est représentée dans la figure III-22. La linéarité de la courbe pour les deux couches nous permet de déterminer les énergies d'activation correspondraient à la hauteur de la barrière de potentiel intergranulaire Φ_j déduit de la pente expérimentale $P = \frac{q\phi_j}{KT}$.

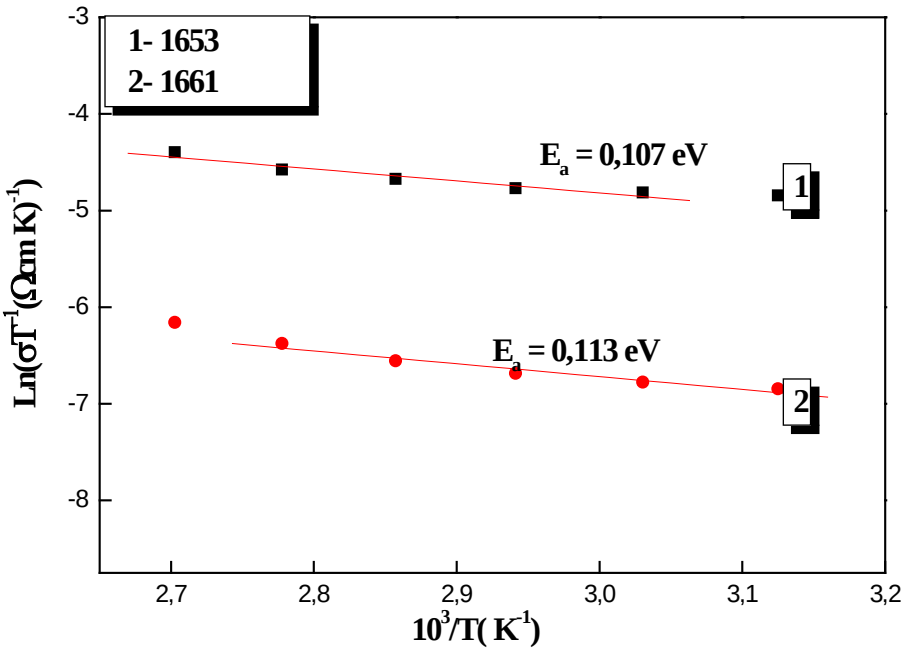


Figure III-22: *Dépendance de Ln (σT^{-1}) avec la température réciproque dans les deux couches de $CuGaSe_2$.*

Les valeurs deΦ_j obtenues sont légèrement supérieurs à celles trouvées par S. Siebentritt qui a reporté une valeur de 100 meV [34].

A partir de l'expression qui détermine la constante préexponentielle C_0 nous pouvons calculer la la taille des grains de nos échantillons.

$$\gamma = \sqrt{\frac{C_0 L h^3}{4\pi q^2 m^* K}}$$

Les valeurs de Φ_j et de γ obtenues pour les deux couches de $CuGaSe_2$ sont regroupées dans le tableau III-5.

Echantillon	Φ_j (meV)	γ (µm)
F1653	107	19,3
F1661	113	8,5

Tableau III-5: *Paramètre de caractérisant le mécanisme de conduction à hautes températures.*

b Domaine des basses températures

Les énergies d'activation déterminées pour ce domaine de température sont faibles par rapport à celles des hautes températures. Ce type de comportement est couramment rencontré dans la littérature [35,37].Ces valeurs d'énergie ne peuvent être retenues comme des barrières de potentiel comme dans le cas précédent; elles pourraient attribuées aux niveaux d'énergies introduits dans la bande interdite par l'influence des défauts. Donc l'origine du processus de conduction qui pourrait rendre compte de la variation de la conductivité σ en fonction de la température réciproque dans ce domaine doit être le processus du saut à portée variable (Variable Range Hopping). Ce processus est caractérisé par une faible variation de σ avec la température.
La figure III- montre la courbe de variation de ln σ en fonction de $T^{-1/4}$ qui représente une région linéaire de telle manière que la conductivité peut être décrit par la loi de Mott [38, 39].

$$\sigma T^{1/2} = C \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$

Avec: C constante et T_0 est une température caractéristique liée au désordre dans le matériau.

La valeur de T_0 nous renseignent sur l'homogénéité et le désordre régnant dans nos échantillons, elle est calculée à partir de la pente A de la droite expérimentale $\ln \sigma T^{1/2} = f(T^{-1/4})$ la figure III-23, elle est égale à A^4.

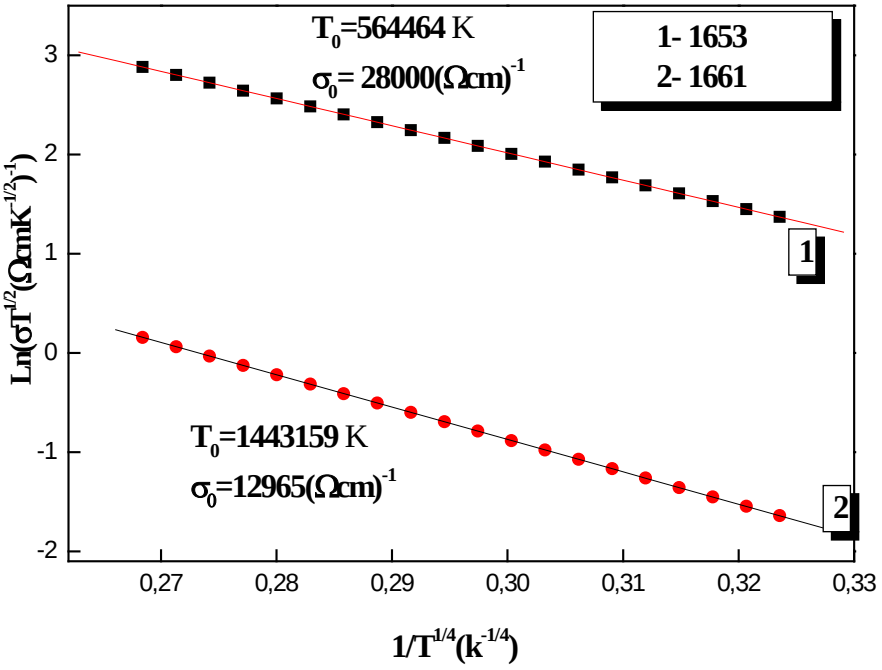


Figure III-23: *Variation de Ln ($\sigma T^{1/2}$) en fonction de $T^{-1/4}$pour les deux échantillons de $CuGaSe_2$.*

Pour confirmer que le processus est d'origine « variable range hopping » on doit estimer la valeur de $\frac{T_0}{T}$ qui est une condition de validité de ce mécanisme et doit être supérieure à l'unité. Ce rapport pour les semi conducteurs amorphes où ce processus est bien connu, est compris entre 10^4 et 10^8 [40]. En effet pour nos échantillons les rapports $\frac{T_0}{T}$ sont toujours largement supérieurs à l'unité pour des valeurs de T_0 de $5{,}65.10^5$ pour F1653 et de $1{,}45.10^6$ pour F1661.

Les valeurs des constantes préexponentielles sont 28000 $(\Omega cm)^{-1}$ et 12965 $(\Omega cm)^{-1}$ respectivement pour F1653 et F1661.

L e problème qui nous reste à clarifier concernant la conduction aux basses températures est de déterminer la nature des défauts créant les états d'énergie dans la bande interdite. Nous pouvons attribuer la formation de ces niveaux énergétiques aux défauts intrinsèques résultants d'un écart par rapport à la molécularité et à la stoechiométrie.

Pour nos échantillons les énergies d'activation trouvées ne sont pas reproductibles et varient d'un échantillon à un autre. Cette différence rend l'attribution de ces énergies à un tel défaut est très difficile et dont l'identification nécessite d'autres techniques de caractérisation.

En effet quand la température est élevée (T > 320 K), les électrons qui sont excités remplissent la bande de conduction et assurent le transport par l'émission thermoïonique à travers les barrières de potentiel. Quand aux basses températures (T < 320 K) et sous l'effet des pertes d'énergie (refroidissement) les électrons quittent la bande de conduction pour remplir les états de la bande de défauts ce qui permet aux porteurs des charges de déplacer d'un grain à l'autre dans la bande interdite par transition entre les états localisés sans vaincre la barrière de potentiel.

Les résultats obtenus pour nos échantillons nous permettent de conclure que la différence entre leurs paramètres calculés peut être attribuée à une différence en composition influencée par la position occupé par chacun de ces échantillon sur le porte substrats.

Conclusion Générale

CONCLUSION

Dans ce mémoire de Magister, nous avons montré que la combinaison du dépôt par évaporation flash et d'un recuit est appropriée pour la préparation de couches minces de $CuGaSe_2$. La caractérisation physico-chimique a permis d'apporter plusieurs contributions à l'étude du $CuGaSe_2$ en couche mince. D'abord, nous avons mis en évidence une ségrégation du $Cu_{2-x}Se$ à la surface des couches à l'aide d'analyse EDS. Ce résultat était attendu puisque des analyses semblables sur des échantillons massifs de $CuGaSe_2$ avaient abouti à cette conclusion.

À I'aide d'observation par MEB, nous avons remarqué la présence de cristallites à la surface des couches recuites. La composition de ces cristallites n'a pas pu être évaluée avec précision, mais l'EDS semble indiquer qu'elles sont plus riches en Cu que le reste de la couche. La croissance de ces cristallites avec la température de recuit a aussi été démontrée. II serait intéressant, voire même nécessaire, d'étudier l'influence que pourraient avoir ces cristallites sur les propriétés électrochimiques des couches minces de $CuGaSe_2$. L'analyse morphologique des dépôts a permis de relever des problèmes d'adhérence à d'expansion thermique entre le $CuGaSe_2$ a le substrat de verre. Nous avons observé que, même après des traitements thermiques à faibles températures, des bulles et des fissurations apparaissent dans les couches. Ceci résulte en une dégradation importante et irréversible de la couche mince lorsqu'elle est traitée à des températures plus élevées que 450°C.

Une contribution importante de ce mémoire est l'étude de l’effet de la composition, température des substrats et le recuit sur les propriétés physiques.

L’analyse par RX a montré que la cristallisation s’améliore avec la température de substrat et le recuit.

Le gap optique augmente en fonction de la température de recuit et diminue avec la température de substrats.

L’étude de la conductivité électrique en fonction de la température des couches de $CuGaSe_2$, a donné suivant les domaines de températures étudiés des énergies d’activation différentes.

Annexe

1 Caractérisation du matériau

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi

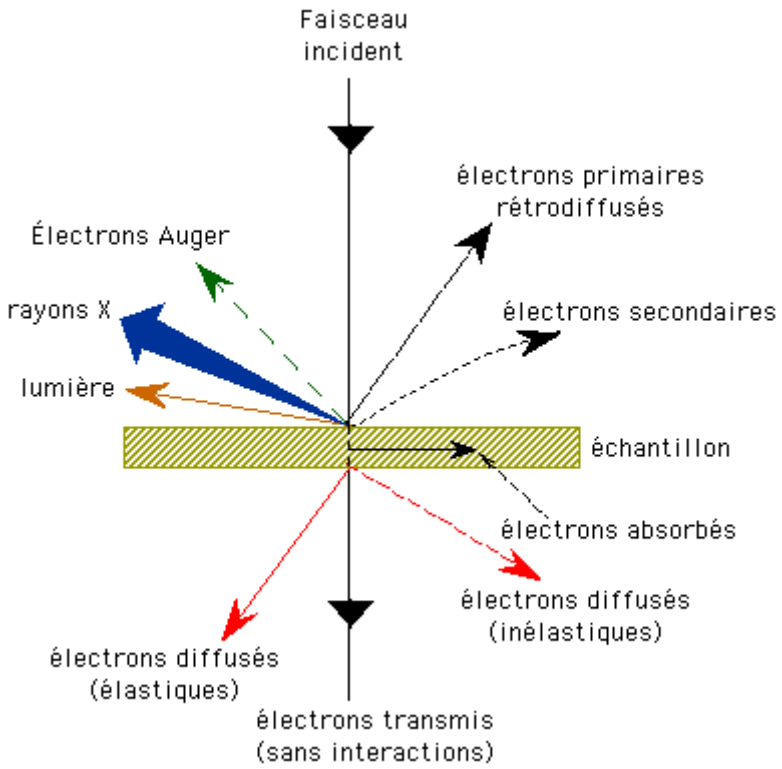


Figure 1: *Radiations produites de l'interaction rayonnement matière.*

1-1 Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provocant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

1-2 Les électrons rétro diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

1-3 Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.
Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

❖ Exemple des fiches JCPDS utilisées pour la détermination des phases

Sur la figure A-2 on représente les fiches JCPDS utilisées. A titre d'exemple, la fiche JCPDS du $CuGaSe_2$ donnée est repérée par son numéro, 31-0456. On peut y trouver l'intensité des pics de diffraction (I) des différents plans repérés par leurs indices de Miller (h, k et l). A chaque ligne correspond un angle de diffraction 2θ ou, comme sur l'exemple donné, une distance inter réticulaire propre à la famille de plans considérée (notée d).

Des renseignements complémentaires y apparaissent: le groupe d'espace auquel appartient le matériau ($I\bar{4}2d$), la nature de la maille élémentaire (tétragonale), les différents paramètres de maille (a et c), le volume du motif élémentaire ainsi que le nombre d'atomes (Z) qu'il contient.

31-0456

CuGaSe2

Copper Gallium Selenide

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: Int.: Calculated I/Icor.:

Ref: Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid

Sys.: Tetragonal S.G.: I$\bar{4}$2d (122)

a: 5.614 b: c: 11.022 A: C: 1.9633

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Mandel, L. et al., J. Appl. Crystallogr., 10, 130 (1977)

Dx: 5.568 Dm: SS/FOM: F_{26} = 19(.0119 , 114)

Peak height intensity. Cu Fe S2 type. PSC: tI16. Mwt: 291.19. Volume[CD]: 347.38.

Wavelength= 1.5418

2θ	Int	h	k	l	d(A)
27.703	100	1	1	2	3.22
45.705	21	2	2	0	1.985
46.148	40	2	0	4	1.967
54.285	23	3	1	2	1.6898
55.087	11	1	1	6	1.6671
66.661	5	4	0	0	1.4030
68.061	3	0	0	8	1.3775
73.629	4	3	3	2	1.2865
74.288	7	4	1	3	1.2767
84.878	10	4	2	4	1.1424
85.864	5	2	2	8	1.1318
91.154	4	5	1	2	1.0794
91.788	2	3	3	6	1.0736
93.109	2	1	1	10	1.0618
101.923	2	4	4	0	.9925
103.270	3	4	0	8	.9832
108.749	3	5	3	2	.9484
109.429	3	5	1	6	.9444
110.825	3	3	1	10	.9364
120.552	3	6	2	0	.8877
120.961	3	6	0	4	.8859
124.024	2	2	0	12	.87
129.397	2	5	3	6	.8527

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

Figure 2-a: Fiche JCPDS du $CuGaSe_2$.

06-0680

Cu2-xSe

Copper Selenide

Berzelianite

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: 5.72

Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:

Ref: Earley, Am. Mineral., 35, 337 (1950)

Sys.: Cubic S.G.: F$\bar{4}$3m (216)

a: 5.739 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.906 Dm: 6.650 SS/FOM: F_{13} = 9(0.089 , 17)

Color: Black
Specimen from Skrikerum, Sweden. For the formula, x=~0.15. Weak reflections due to umangite omitted. PSC: cF11.40. Mwt: 196.52. Volume[CD]: 189.02.

2θ	d(A)	Int	h	K	l
26.771	3.33	90	1	1	1
31.052	2.88	10	2	0	0
44.637	2.03	100	2	2	0
52.957	1.729	80	3	1	1
65.039	1.434	30	4	0	0
71.655	1.317	20	3	3	1
82.345	1.171	40	4	2	2
88.477	1.105	20	5	1	1
98.974	1.014	10	4	4	0
105.417	.96	10	5	3	1
116.208	.90	20	6	2	0
123.290	.87	10	5	3	3
137.195	.82	5	4	4	4

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

Figure 2-b: Fiche JCPDS du $Cu_{2-x}Se$.

29-0575

Cu2Se

Copper Selenide

Bellidoite

Rad.: λ: Filter: Ni Beta d-sp: Debye-S. 114.6

Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:

Ref: De Montreuil, L., Econ. Geol., 70, 384 (1975)

Sys.: Tetragonal S.G.: $P4_2/n$ (86)

a: 11.52 b: c: 11.74 A: C: 1.0191

α: β: γ: Z: 32 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.027 Dm: SS/FOM: F_{21} = (0.069 , 472)

Color: Cream-white in reflected light
Specimen from Habri, Tisnov, Moravia, Czechoslovakia.
Microprobe analysis (wt.%): Cu 61.5, Se 38.0. Cu2 Se type. PSC: tP96. Mwt: 206.05. Volume[CD]: 1558.02.

d(A)	2θ	Int	h	k	l
6.80	13.00	30	1	1	1
3.50	25.427	10	3	1	1
3.38	26.346	80	2	2	2
2.81	31.819	5	3	2	2
2.49	36.040	5	3	2	3
2.32	38.783	10	4	0	3
2.26	39.855	50	5	1	0
2.06	43.915	100	4	0	4
1.992	45.497	5	3	3	4
1.910	47.568	5	1	1	6
1.873	48.567	5	5	3	2
1.763	51.814	70	5	3	3
1.517	61.030	10	7	0	3
1.468	63.298	5	0	0	8
1.440	64.677	5	8	0	0
1.340	70.176	10	8	3	1
1.305	72.350	5	7	5	2
1.188	80.840	10	4	0	9
1.124	86.519	10	9	0	5
1.03	96.808	5	10	1	5
.98	102.599	5	8	5	7

ICDD® © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

Figure 2-c: Fiche JCPDS du Cu_2Se

2 Transition dans les semi conducteurs

2-1 Semi-conducteur à gap direct

Quand un électron fait la transition à partir de la bande de valence à la bande de conduction, un photon est absorbé et ceci s'appelle l'absorption fondamentale. Le photon qui est absorbé a tout à fait une grande énergie ($E = h\nu$), ($p = h/\lambda$), où h est la constante de Planck, ν est la fréquence et λ est la longueur d'onde. Le diagramme d'énergie de la figure A-2-a indique le processus d'absorption formé pour un semi-conducteur gap direct. La différence d'énergie entre l'état initial d'énergie E_i et l'état final E_f est égale à l'énergie du photon d'origine :

$$E_f - E_i = h\nu$$

2-2 Semi-conducteur à gap indirect

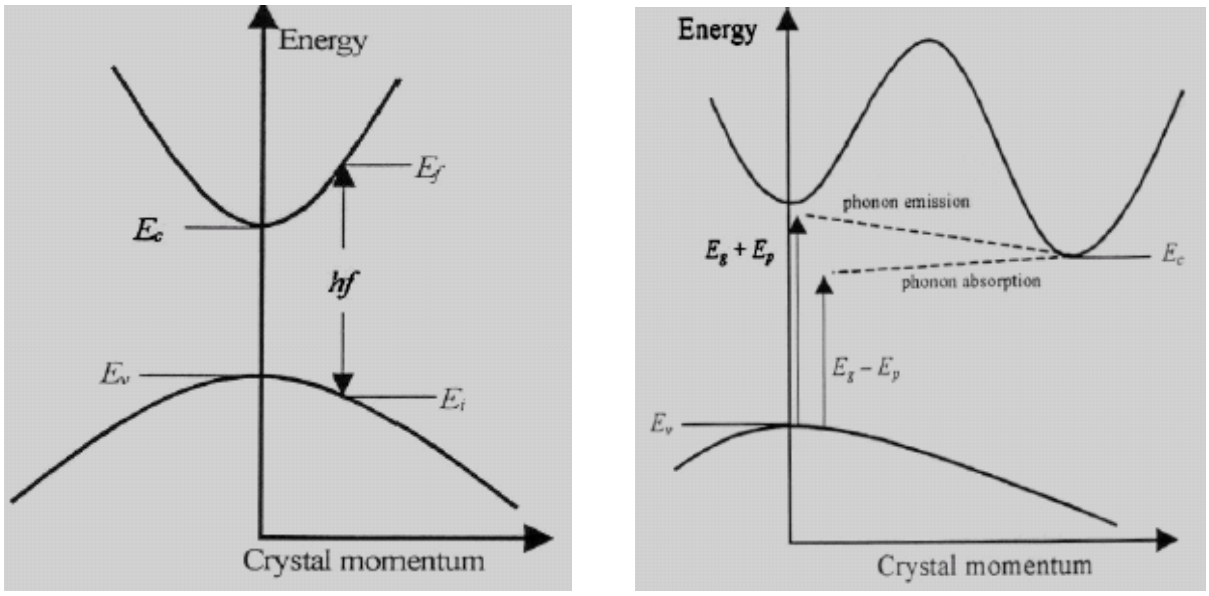
Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, l'énergie minimum dans la bande de conduction et l'énergie maximum dans la bande de valence se produisent à différentes valeurs du vecteur d'onde, comme représenté par la figure A-2-b.

Les transitions peuvent, cependant, se produire avec un minimum d'énergie par un processus en deux étapes émettant non seulement des photons et des électrons, mais également un phonon. Dans ce cas, il faut satisfaite la conservation de l'énergie du 'crystal mumintum'. Ceci n'est possible que si un photon l'énergie hν (q) et de vecteur d'onde $\vec{q}$ participe à la transition en fournissant le'crystal mumintum' qui manque.

Alors la transition est possible avec une énergie de photon suffisante pour exciter un électron dans la bande de conduction et créer un photon.

$$h\nu = E_g + h\nu\,(q)$$

Depuis ce processus, la probabilité de la lumière absorbée par ce processus est beaucoup moins que dans le cas du semi conducteur à gap direct.



a) Transition directe **b) Transition indirecte**

Figure A-3 : *Transition dans les semi conducteurs.*

Références du chapitre I

[1] D. M. Chapin, C. S. Folle rand G. L. Pearson, J. App. Phys 25, (1954) 656.

[2] N. Romeo, A.Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, v. Canevari and D. Leone, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997)2351.

[3] A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Laugier. 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 1752

[4] S. Nishiwaki, A. Ennaoui, S. Schuler, S.Siebentritt, M. Ch. Lux-Steiner, Thin. Solid. Films, 431-432 (2003) 296-300.

[5] K. Mittchell, C. Berspacher, J.Ermer and D.Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic specialist Conference, Las Vegas, 1384 ,1988.

[6] D. E. Carlson, C. R. Wronsky, Appl. Phys. Latter, 26 (1976) 602.

[7] A. M. Al-Dhafiri, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 1827.

[8] P. R Griffin, J. Barnes, K. W. J. Barnham, I. Ballard, M. Cabodi, M. Mazzer, J. S. Roberts, R. Grey, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 1732.

[9] C. Algora del Valle and V. Diaz Luque, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 1724.

[10] G. J. Conibeer, D. A. Wood, K. D. Rogers and D. W. Lane, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997)2075.

[11] N. Kohara and Al., Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, (1997)1274.

[12] J. H. Schon, V . Alberts, E. Bucher, Thin. Solid. Films 301 (1997) 115-121.

[13] H. W. Schock, 12th Europein Photovoltaic Solar EnergyConference, Amsterdam, (1994)944-947.

[14] O. Schenker, M. Klenk, E. Bucher, 16th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference Glasgow, (2000)

[16] Jacobo Álvarez García, thèse de Doctorat, Université de Barcelone (2002)

[17] K. K. Banger, J. A. Hollingsworth, J. D. Harris, W.E. Buhro, A. F. Hepp, and J. Cowen, NASA/TM—2002-211496.

[18] L. Mandel, R. D. Tomlinson und M. J. Hampshire, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 130.

[19] E. I. Rogacheva, Cryst. Res. Technol, 31 (1996) S, 1-10.

[20] R. R. Philips, B. Pradeep and T. Shripathi, Phys. Stat. Sol (b) 242, N5 (2005) 1027-1035.

[21] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita, c. Ravi, Phys. Stat. Sol (b) 213, 349 (1999).

[22] International Tables of Xray Crystallography (1952) 1. Birmingham, Kynock Press.

[23] I. V. Bodnar, I. T. Bodnar und A. A. Vaipolin, Cryst. Res. Technol. 19 (1984) 1553.

[24] J. M. Merino, J. L. Martin de Vidales, S. Mahanty, R. Diaz, and F. Rueda, J. Appl. Phys. 80, (1996) 5610.

[25] R. Noufi, R. Aton, C.Herrington,and S. Deb, Appl. Phys. Lett. 45, (1984) 668.

[26] G. W. El Haj Moussa, M. Ajaka, M. El Tahchi, E. Eid and C. Llinares, Phys. Stat. Sol (a) 202. (2005) 469-475.

[27] R.. R.. Philip and B. Pradeep, Thin Solid Films 472 (1–2), 136 (2004).

[28] A. A. L. AL-Bassam, Phys (B) 266 (1999) 192-197.

[29] H. Neumann, R. Tomlinson, Solar Cells 28, (1990) 301.

[30] H. Matsuskita, A. Katsmi, T. Takizawa, Journal of Crystal Growth 237-239, (2002) 1986-1992.

[31] M. L. Fearheiley, Solar Cells 16 (1986).

[32] J. C. Mikkelsen, Journal of Electronic Materials 10 (3) (1981) 541.

[33] S. B. Zhang, Su_Huai. Wei and Alex Zunger, Physical. Review B57, 16 (1998), 9642-9656.

[34] C.-H. Chang, Su-Huai Wei, J. W. Johnson, S. B. Zhang, N. Leyarovska, Grant Bunker, and T. J. Anderson, Physical Review B 68, 054108(2003).

[35] A. Nelsoon, G. S. Horner, K. Sinha, and M. H. Bode, Appl. Phys. Lett 64 (1994) 3600.

[36] N. S. Orlova, I. V. Bodnar, T. L. Kushner, E. A. Kudritskaya, Crys. Res. Technol, 37 (2002) 6 (540-550).

[37] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schainove, Phy. Rev. B 7, (1973) 4485

[38] H. Neumann, Solar Cells 16, (1986) 317-333.

[39] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok, I. V. Bodnar, Yu. V. Rud, G. A. Medvedkin, Thin. Solide. Films 250 (1994) 33-36.

[40] A. Zunger, S. B. Zhang und S.-H. Wei, 26th IEEE PV Specialists Conference, Anaheim, USA, 1997, (IEEE, New York, 1997), S. 313.

[41] J. E. Kluin and H. J. Moller, 11th E.C Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992).

[42] G. Dagan, F. Abou El-foutouh, D. J. Dunlavy, R. J. Matson and D. Cahen, Chem. Mater. 2 (1990), 286-293.

[43] Andreas Bauknecht, thèse de doctorat, Université de Berlin, (1999)

[44] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 18 (7) (1983) 901.

[45] H. Neumann, persönliche Mitteilung, (1999).

[46] D. Albin, R. Noufi, J. Tuttle and J. Goral, J. Appl. Phys 46 (10), (1988), p 4903-4908.

[47] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmit, Thin Solid Films, 496 (2006) 364 – 370.

[48] J. I. Pankov, Optical process in semiconductors, Dover publication, New York 1976.

[49] J. Tuttle, D. S. Albin, J. P. Goraland and R. Noufi, IEEE (1999) 748-754.

[50] A. N. Y. Samaan, R. Vaidhyathan and R. Noufi, Solar Cells 16, (1986) 317-333.

[51] T. Weiss, M. Birkkolz, M. Saad, S. Bleyhl, M. Kunst, A. Jager-Waldau, M. Ch.Lux-Steiner, Journal of Crystal Grouwth, 198-199 (1999) 1190-1195.

[52] J. H. Schon, E. Bucher, Thin Solid Films, 387 (2001) 23-25.

[53] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Arushanov, G. A. Thomas and E. Bucher, J. Phys. Condens.Matter 12 (2000) 4603-4611.

[54] S. M. Wasim, G. Sanchez Porras, Phys. Stat. Sol. (a) 79 (1983) k 65.

[55]C. Guillen, J. Herrero, J. Appl. Phys. 71 (1992) 5479.

[56] J. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan, Kh. M. Mannan, Optical Materials 14, (2000) 329-336.

[57] M. Rusu, P. Gashin, A. Simashkevich, Solar. Energy. Materials & Solar. Cells 70 (2001), 175.

[58] M. Léon, R. Diaz, F. Rueda and M. Berggal, Solar Energy Materials and Solar Cells 26, (1992) 295-307.

[59] R. Swanepoel, j. p hys, E: Sen, Instirum 16, (1983)

[60] E. Marquez, J. B. Ramirez-Mabo, P. Jimérez-Garay, R. Swanepoel, Thin. Solid. Films 254 (1995) 83-91.

[61] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, E. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R. W. Martin, Thin. Solid. Films 451-452, (2004) 133-136.

[62] C. Rincon, R. Marquez, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 1865-1873.

[63] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, 20th IEEE, (1988)

[64] J. H. Schon, K. Friemelt, H. Riazi-Najad, Ch. Kloc, E. Bucher, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 2514.

[65] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok, I. A. Vicrorov, Thin. Solide. Films 293 (1997) 75-77.

[66] A. Albin, R .Noufi, J. Tuttle,41st Meeting American Ceramic Sosiety Coast Region (1989).

[67] I. Martil, Vacuum. Journal.42, (1991) 570.

[68] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok, A. A. Kutas, Thin. Solid. Films. 240

(1994) 114-115.

[69] C. Guillén and J. Herrero, Solar. Energy. Materials & Solar. Cells 23 (1991) 31-45.

[70] B. A. Mansour, S. A. ABD-EL-Hady, A. ABD-EL-Alli, I. K. EL-Zawawi, Fizika A 12 (2003) 275.

[71] R. Echverria, M.Nieves, G. Marcano, Phys. Stat. Sol. (b) 220, 285 (2000).

[72] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975)

[73] B. Tell and P. M. Bridenbaugh, Phys. Rev. B 12 (8) (1975) 3330.

[74] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafumi, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons and A.Yamada, J. Appl. Phys. 83 (7) (1998) 3678.

[75] G. Gordillo, C. Caldéron, W. Bolanos, E. Romero, Superficies y Vucio, 16(2), (2003)

[76] H. Sakata, H. Ogawa, Solar. Energy. Mater & Solar. Cells 63 (2000) 259.

[77] G. Sabviati, D. Senret, Thin. Solid. Films 104, 75-78 (1983).

[78] A. Rockett, R. W. Birkmire, J. Appl. Phys 70 (1991) 81.

[79] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, Applied. Suurface. Science 172, (2001) 61-67.

[80] J. M. Merino, M. Léon, F. Rueda R. Diaz, Thin. Solid. Films 361-362, (200) 22-27.

[81] A. A. S. Aki, A. Ashour, A. A. Ramadan, K. Abd-El-Hady, Vacuum 61 (2001) 75.

[82] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, Uk, 2000.

[83] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, Rommel Noufi, Solar Energy Materials & Solar Cells 59, (1999) 75-84.

[84] V. Alberts, J.H Schon, O. Schenker, and E. Bucher, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 533.

[85] V. Alberts, S. Zweigart, U. Ruhl and H. W. Schoc, 14th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 2113.

Références du chapitre II

[1] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts, E. Bucher, Thin Solid Films 387, (2001), 47-49.

[2] A.N.Y. Samaan, R. Vaidhyanathan and R. Noufi, Solar Cells, 16, (1986), 181-198.

[3] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, H.Sobotta, and B.Schumann, G.Kuhn, Thin. Solid. Films 61 (1979) 13-22.

[4] N. Romeo, V. Canevari, G. Sberglieri and A. Bosio, Solar Cells, 16, (1986), 155-164.

[5] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59, (1999), 299-307.

[6] A. Drici, Thèse de Magister, Université d'Annaba, (1993).

[7] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, Applied Surface Sciencce, 172, (2001), 61.

[8] R. Caballero, C. Guillén, Thin Solid Films, 403-404, (2002), 107.

[9] J .H. Schoen, E. Bucher, Solar Energy Materials& Solar Cells, 57, (1999), 229.

[10] A. A. Ashour, A. A. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, Thin Solid Films,467, (2004), 300.

[11] O. Schenker, M. Klenk, E. Bucher, 16th Europien Photovoltaic Solar Energy Conference, (2000), Glasgow, UK.

[12] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristalographie, Dunod, 1964.

[13] L.Alexander and H. P. Klug, J. Appl. Phys 21, 137 (1950).

[14] L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Boudoukha, L. Mahdjoubi, R. Madelon, G. Nouet, P.V.E.P.V.T , Rome, Italy, (2002).

[15] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 1015–1019

Références du chapitre II

[1] L. Mandel, R. D. Tomlinson und M. J. Hampshire, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 130.

[2] J. H. Schon, V. Alberts and E. Bucher, J. Appl. Phys 81 (6) (1997) 2799-2802.

[3] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts, U. Probst and E. Bucher, J. Phys. Appl 36.(2003) 2531-2537.

[4] Y. Bharath Kumar Reddy, V. Sundra, Semicond. Scie. Tech 19, (2004) 1015-1019.

[5] S. Chichibu. T. Shida, T. Irie. H. Nabanishi, J. Appl. Phys 84, (1) (1998) 222-225.

[6] S. Niki, R. Suzuka, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P. J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, I. Wada, J. Appl. Phys. 39, 1 (2000) 149-154.

[7] Fiche JCPDS 31-4056.

[8] M. V. Yakushev, a. v. Mudryi, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R. W. Martin, Thin. Solid. Films 451-452 (2004) 133-136.

[9] S. A. Abd- ELHady, b. a. Mason, M. A. EL-Hagare, Thin. Solid. Films, 248 (1994) 224-229.

[10] A. A. I. AL-Bassam, Physica B 266 (1999) 192-197.

[11] H. Neumann, W. Horig, E. Reccuis,and H. Sobotta, Thin. Solid. Films 61 (1979) 13-22.

[12] S. M. Wassim, C. Rincon, G. Martin, J. M. Delgada, Appl. Phys. Letters 77.01 (2000) 94.

[13] D. Albin, J. Tuttle, J. Goral, A. Masson and R. Noufi, IEEE (1988).

[14] L. Thouin, J. F. Guillemoles, S. Massaccessi, R. Ortega Borges, S. Sanchez, P. Cowache,D. Lincot and J. Vedel, Solid. State. Phenomena 37-38 (1994) 527-532.

[15] G. L. Gu, B. H. Tseng, H. L. H.wang, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64, (2003) 1901-1906.

[16] M. Rusu, P. Gashin, A. Simashkevich, Solar. Energy. Materials & Solar. Cells 70 (2001), 175.

[17] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Brenel, Solar. Energy. Materials & Solar. Cells 59 (1999) 299-307.

[18] A. Meeder, L. Weinhardt, R. Stresiner, C. H eske, E. Umbach, Journal of Physical & Chemistry of Solids 64 (2003) 1553-1557.

[19] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmit, Thin Solid Films, 496 (2006) 364 – 370.

[20] M. Léon, R. Diaz, F. Rueda and M. Berggal, Solar Energy Materials and Solar Cells 26, (1992) 295-307.

[21] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak, V. F. Gremenok, Material Letters 28 (1996) 1621-1626.

[22] B. A. Mansour, S. A. ABD-EL-Hady, A. Abd-EL-Alli, I. K. EL-Zawawi, Fizika A 12 (2003) 275.

[23] J. E. Rowe, J. L. Schay, Physical Review B 3, 2 (1971) 451.

[24] V. F. Gremenok, I. V. Bodnar, I. A. Victorov, D. D. Kryvalap, A. E. Hill, M. V. Yakushev, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson, 14th Europien photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997) 2161.

[25] J. L. Shay, B.Tell, H. M. Kasper and L. M. Shiavone, Phys. Rev B, 5 (1972) 5003.

[26] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok, I. V. Bodnar, Yu. V. Rud, G. A. Medvedkin, Thin. Solide. Films 250 (1994) 33-36.

[27] J. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan, Kh. M. Mannan, Optical Materials 14, (2000) 329-336.

[28] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, App. Surface. Science 172 (2001) 61-67.

[29] R.R. Philips, B. Pradeep, G. S. Okram, and V. Ganesan, Semicon. Scien. Tech 19 (2004) 798-806.

[30] S. Seibentritt, Thin. Solid. Films 480-481 (2005) 312-317.

[31] J. Y. W. Sato, J.Appl. Phys. 46 (1975) 5247.

[32] A. .Maasmi, Thèse de Magister, Université d'Annaba, (1992).

[33] A. Amara, Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, (2004).

[34] S. Seibentritt and S. Schuler, Journal of Phys & Chemi of Solids 64, (2003) 1621-1626.

[35] I. Martil, J. Appl. Phys 68, (1990) 189-194.

[36] J. H. Shon, Ch. Kloc, E. avushanov, G. A. Thomas and E. Bucher. Jour Phys. Condens. Matter 12 (2000) 4603-4611.

[37] I. Martil, J. Santamaria, E. Iborra, G. Gonzalez AND f. s. Quisada. J. Appl. Phys 62 (10) (1987).

[38] N. F. Mott, J. non-cryst. Solids 1, 1 (1968).

[39] O. Ka, Solid. State. Phenomena 37-38 (1994) 201-212.

[40] C. Guillen, J. Herrero, J. Appl. Phys 71, (1992) 5479.