

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة.

Année 2011

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

*Etude du composé $CuInS_2$ de la famille des
chalcopyrites $Cu-III-VI_2$ pour la conversion
photovoltaïque*

Option :

Matériaux

Par :

Wassila REZAIKI

DIRECTEUR DE THESE : Abdelaziz AMARA Pr. Univ. Annaba
CO-DIRECTEUR DE THESE : Abdelaziz DRICI Pr. Univ. Annaba

Devant le Jury :

PRESIDENT : Mohamed GUERIOUNE Pr. Univ. Annaba
EXAMINATEURS : Mounir KANZARI Pr. ENIT, Tunis
Amara OTMANI Pr. Univ. Skikda
Lakhdar BECHIRI Pr. Univ. Annaba

Wassila REZAIKI

***Etude du composé $CuInS_2$ de la famille des chalcopyrites Cu -III-VI₂
pour la conversion photovoltaïque***

Directeur de thèse : **Pr. A. AMARA**
Co-Directeur de thèse : **Pr. A. DRICI**

Univ. Badji Mokhtar - Annaba
Univ. Badji Mokhtar - Annaba

Le 02 Juillet 2011, à Annaba

Le travail présenté consiste en l'élaboration du matériau de la famille chalcopyrite $CuInS_2$, sous différentes formes, dans le but de l'utiliser comme couche absorbante dans le domaine de la fabrication des cellules solaires. On sait, maintenant, que le rendement d'une cellule photovoltaïque dépend du gap, du coefficient d'absorption, la structure, la composition chimique, le type de conduction et du mode de préparation de la couche absorbante.

Cette thèse a pour objet d'utiliser la technique **GLAD** (**Glancing Angle Deposition**), qui nous a permis de regarder l'effet de deux facteurs importants lors de la croissance des couches minces, à savoir l'inclinaison et la rotation du substrat. Les caractérisations ont montré que les matériaux obtenus étaient viables pour la conversion photovoltaïque.

D'autre part, nous avons discuté la variation de la mobilité des trous du $CuInS_2$ en fonction de la température en prenant en considération différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge qui dominent le transport dans le $CuInS_2$ monocristallin. L'étude de la conductivité d'une couche mince $CuInS_2$ obtenue par coévaporation a montré que la conduction est gouvernée par le processus de sauts à distance variable (**VRH**) à basse température (Modèle de **Mott**), alors qu'elle est dominée par l'émission thermoïonique des porteurs à haute température. Ainsi une étude du spectre de la photoluminescence, nous a permis l'identification des défauts impliqués dans le processus d'émission dans le ternaire $CuInS_2$.

Mots clés : $CuInS_2$, Semi conducteur, Elaboration, Absorption, Conductivité, Mobilité de Hall, Photoluminescence.

Spécialité : **Matériaux**

Univ. - Annaba, Fac. Sciences, Dép. Physique, Lab. LEREC, BP. 12 (23200) - Annaba

Dédicaces

*Au nom de Dieu le clément, le miséricordieux. Avec tant d'amour, je dédie ce
modeste travail,*

A la mémoire de mon père,

A ma très chère mère,

A mes chères sœurs,

A mes chers frères,

A toute ma famille,

Et à toutes les personnes qui me souhaitent le bonheur et le succès dans ma vie...

Annaba, le 06.05.2011

Wassila

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail de thèse au Laboratoire **LEREC** (Laboratoire d'Etude et de Recherche des **Etats Condensés**), Département de Physique, Université Badji Mokhtar - Annaba. Je tiens à remercier le directeur, Monsieur Le Professeur **Mohamed GUERJOUNE** de m'avoir accueillie au sein de celui-ci, et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Professeur **Abdelaziz AMARA**, pour avoir suivi ce travail, pour sa disponibilité et pour les nombreuses fructueuses discussions que nous avons partagées.

Mes sincères remerciements s'adressent également à mon co-directeur de thèse Monsieur le Professeur **Abdelaziz DRICI**, de la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour tous ses encouragements.

Je suis extrêmement honorée que Monsieur **Mounir KANZARI**, Professeur au laboratoire **LPMS** de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (Tunisie), ait accepté d'examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour ses remarques scientifiques très enrichissantes. Aussi, je le remercie vivement pour sa gentillesse et pour avoir suivi mes travaux de recherche avec intérêt et enthousiasme et s'être intéressé à mes différentes venues à Tunis. Je lui dois tous mes remerciements et mes respects.

Je dois tout aussi remercier Monsieur **Amara OTMANI**, Professeur à l'Université de Skikda, d'avoir bien accepté d'examiner le travail de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Lakhdar BECHIRI**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Une partie de ce travail a été réalisée au **Laboratoire de Photovoltaïque et Matériaux Semi conducteurs (LPMS)**, **Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (ENIT)**. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **Bahri REZIG**, de m'avoir accueillie avec bienveillance dans son laboratoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Ferid CHAFFAR AKKARJ** Maître assistant à l'Université de Sfax pour sa confiance et l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche durant mes séjours à Tunis. Je le remercie aussi pour ses remarques avisées et pour avoir bien voulu tout partager avec moi. Que toute sa famille trouve ici ma gratitude et mon profond respect.

Je ne saurais comment remercier Mademoiselle **Azza SINAOU**, pour tous ses services, son bon sens et sa disponibilité.

Je remercie vivement Monsieur **Maher LANDOLSI** et Mme **Fatima GUADJATJ**, techniciens au laboratoire **LPMS** pour les analyses par spectrophotomètre ainsi que pour l'accueil, leurs disponibilités et leurs amitiés. Je dois exprimer aussi toute ma reconnaissance à tous les chercheurs du laboratoire **LPMS**.

Je remercie aussi Professeur **Jean Claude BERNEDE**, **Laboratoire des Matériaux Photovoltaïques (LAMP)**, Université de Nantes, d'avoir permis d'effectuer les mesures électriques sur mes échantillons.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à **Mohieddine ABDELLAOUJ**, Professeur à l'Institut National de Recherche et Analyses Physicochimiques (**INRAP**), ainsi qu'à Monsieur **Moomen MARZOUKJ** technicien, pour les mesures de diffraction des rayons X et les micrographies **MEB**. Un grand merci à Mme **Hinda** pour son amitié et toutes les facilités administratives qu'elle m'a apportées.

Mes sincères reconnaissances s'adressent à tous les chercheurs du laboratoire **LEREC** pour leurs soutiens, leurs encouragements.

Au delà du cadre scientifique de cette thèse, j'adresse d'infinis remerciements à tous les membres de ma famille pour avoir eu confiance en moi. Merci de m'avoir toujours soutenu, supporté, encouragé et aidé durant ce long parcours des études.

Pour terminer, ce sont plus que des remerciements que j'adresse à **Ma très chère Mère...**

Merci pour tous

Résumé

Le travail présenté consiste en l'élaboration du matériau de la famille chalcopyrite $CuInS_2$, sous différentes formes, dans le but de l'utiliser comme couche absorbante dans le domaine de la fabrication des cellules solaires. On sait, maintenant, que le rendement d'une cellule photovoltaïque dépend du gap, du coefficient d'absorption, la structure, la composition chimique, le type de conduction et du mode de préparation de la couche absorbante.

Cette thèse a pour objet d'utiliser la technique **GLAD** (*Glancing Angle Deposition*), qui nous a permis de regarder l'effet de deux facteurs importants lors de la croissance des couches minces, à savoir l'inclinaison et la rotation du substrat. Les caractérisations ont montré que les matériaux obtenus étaient viables pour la conversion photovoltaïque.

D'autre part, nous avons discuté la variation de la mobilité des trous du $CuInS_2$ en fonction de la température en prenant en considération différents mécanismes de diffusion des porteurs de charge qui dominent le transport dans le $CuInS_2$ monocristallin. L'étude de la conductivité d'une couche mince $CuInS_2$ obtenue par coévaporation a montré que la conduction est gouvernée par le processus de sauts à distance variable (*VRH*) à basse température (Modèle de *Mott*), alors qu'elle est dominée par l'émission thermoïonique des porteurs à haute température. Ainsi une étude du spectre de la photoluminescence, nous a permis l'identification des défauts impliqués dans le processus d'émission dans le ternaire $CuInS_2$.

Mots clés : $CuInS_2$, Semi conducteur, Elaboration, Absorption, Conductivité, Mobilité de Hall, Photoluminescence.

Abstract

The present work focuses on the synthesis of $CuInS_2$ belonging to the chalcopyrite-like structure family in order to be used as absorbing layer in the fabrication of solar cells. It is now established that solar cell efficiency is related to the gap, the absorption coefficient, the structure, chemical composition, conduction type and method of synthesis of the absorbing layer as well.

Glancing Angle Deposition technique (*GLAD*) is exploited to investigate the effect of two factors during the growth process namely oblique deposition and substrate rotation. Characterizations have shown that the obtained materials are suitable for photovoltaic conversion.

On the other hand, contributions from various scattering mechanisms are considered to fit the mobility experimental data of single crystals. Some material parameters are consequently derived. It is also revealed that grain boundaries scattering processes govern the electrical transport of the charge carriers in polycrystalline $CuInS_2$ thin films, both at high and low temperatures. The analysis of the observed low-temperature photoluminescence has allowed the identification of some intrinsic defects involved in the emission process.

Keywords : $CuInS_2$, Semiconductor, Elaboration, Absorption, conductivity, Hall mobility, Photoluminescence.

يتضمن العمل المقدم تحضير مادة $CuInS_2$ الذي هو من عائلة "الكالكوبيريت"، على أشكال مختلفة، لغرض استعماله في الخلايا الشمسية كطبقة ممتصة للضوء. نعلم الآن، أن مردود الخلية الفوتوفلطائية يتعلق بشريط الطاقات الممنوع، معامل الامتصاص، البنية، التركيبة الكيميائية، نوع الناقلية و طريقة تحضير الطبقات الممتصة.

الهدف من هذا العمل هو استعمال طريقة *GLAD*، التي سمحت لنا بمعاينة تأثير عاملين أساسيين خلال تحضير الطبقات الرقيقة. هذان العاملان هما ميل و دوران الحامل. مميزات هذه الطبقات هي دلالة على أن هذه المواد يمكن استعمالها في تحويل الطاقة الضوئية.

من ناحية أخرى، لقد ناقشنا تغيرات حركية ثقوب مادة $CuInS_2$ بدلالة تغيرات درجة الحرارة مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف ميكانيزمات انتشار حامي الشحنات التي تسيطر على النقل في $CuInS_2$ وحيد البنية. دراسة ناقلية الطبقات الرقيقة $CuInS_2$ بطريقة التبخير بينت أن عملية قفز الشحنات هي المهيمنة سواء كان هذا عند درجات الحرارة الدنيا أو العليا منها. و من جهة أخرى، سمح لنا طيف الإشعاع الحراري بالتعرف على أنواع الشوائب المتواجدة عند شريط الطاقات الممنوع.

الكلمات المفتاحية: $CuInS_2$ ، نصف ناقل، تحضير، الامتصاص، الناقلية، حركية هول، الإشعاع الحراري.

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE *01*

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

<i>Introduction</i>	<i>06</i>
<i>I. Les énergies renouvelables : cas de l'électricité photovoltaïque</i>	<i>06</i>
I. 1. Brève histoire des photopiles	<i>07</i>
I. 2. L'électricité photovoltaïque, les différentes voies technologiques	<i>08</i>
<i>II. Les cellules photovoltaïques</i>	<i>10</i>
II. 1. Architecture et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	<i>11</i>
II. 2. Les cellules dites "Classiques"	<i>14</i>
II. 2. 1. Cas des cellules à homojonction	<i>14</i>
II. 2. 2. Cas des cellules solaires à hétérojonction	<i>14</i>
II.3. Limitation du rendement	<i>15</i>
II.4. Grandeurs caractéristiques	<i>16</i>
<i>III. Propriétés d'un bon matériau photosensible</i>	<i>17</i>
<i>IV. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque</i>	<i>18</i>
IV. 1. Avantages	<i>18</i>
IV. 2. Inconvénients	<i>18</i>
<i>V. Secteurs d'applications du système photovoltaïque</i>	<i>19</i>
<i>VI. Méthode de synthèse du matériau</i>	<i>19</i>
VI. 1. Monocristaux	<i>19</i>
VI. 2. Couches minces	<i>19</i>
<i>VII. La technique GLAD (Glancing Angle Deposition)</i>	<i>20</i>
VII.1. Description de la technique <i>GLAD</i>	<i>20</i>

VII. 1. 1. Quelques architectures produites	23
VII. 1. 2. Un exemple de propriétés optiques	24
VII. 2. Dépôt à angle oblique sans rotation	24
VII. 2. Dépôt à angle oblique avec rotation du substrat	27
VIII. Choix du matériau et technique d'élaboration	28
IX. Les matériaux ternaires chalcopyrites	28
IX. 1. Généralités sur les éléments de base	28
IX. 2. Structure cristalline de $CuInS_2$	29
IX. 3. Propriétés physiques du matériau chalcopyrite $CuInS_2$	32
IX. 3. 1. Propriétés électroniques et optiques	32
IX. 3. 2. Propriétés électriques	34
X. 4. Caractéristiques intéressantes du $CuInS_2$	36

CHAPITRE II: Procédures Expérimentales

<u>Partie 1.</u>	39
<i>I. Evaporation thermique sous vide</i>	39
I. 1. La pression	39
I. 2. La vitesse de la croissance	40
I. 3. Le substrat	40
<i>II. Description du montage d'évaporation</i>	40
II. 1. Chambre à vide	41
II. 2. Groupe de pompage	41
II. 3. Mesures des pressions	41
II. 4. Source d'évaporation	42
II. 5. Dispositif de rotation du substrat	43
II. 6. Dispositif de chauffage	44
<i>III. Procédures expérimentales</i>	45
III. 1. Synthèse de la poudre $CuInS_2$	45
III. 2. Préparation du substrat	47
III. 3. Fixation du substrat	47
III. 4. Introduction de la poudre, création du vide et chauffage du substrat	48
<i>IV. Techniques de caractérisation</i>	48
IV. 1. Caractérisations structurales	48
IV. 1. 1. Description de l'appareillage	48

IV. 1. 2. Principe de fonctionnement	49
IV. 2. Caractérisations morphologiques	51
IV. 2. 1. Description de l'appareillage	51
IV. 2. 2. Principe de fonctionnement	51
IV. 3. Caractérisations optiques	53
IV. 3. 1. Description de l'appareillage	53
<u>Partie 2.</u>	55
<i>I. Technique de préparation des monocristaux de CuInS₂</i>	55
<i>II. Technique de coévaporation des couches minces de CuInS₂</i>	56
<i>III. Techniques de caractérisation</i>	57
III. 1. Caractérisation électrique	57
III. 2. Caractérisation optique « Mesure de la photoluminescence »	59
 <i><u>CHAPITRE III : Propriétés des couches minces obtenues par la technique GLAD</u></i> 	
<u>Partie 1. Propriétés Structurales</u>	62
<i>I. Diffraction des rayons X de la poudre</i>	63
<i>II. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés</i>	63
<i>III. Couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation</i>	68
<u>Partie 2. Propriétés Morphologiques</u>	70
<i>I. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés</i>	71
<i>II. Couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation</i>	72
II. 1. Etats de surface des couches	72
<i>III. Analyse chimique</i>	72
⊗ Zone (I) : loin des particules	73
⊗ Zone (II) : Au niveau des particules	74
<u>Partie 3. Propriétés Optiques</u>	76
<i>I. Méthode de calcul des constantes optiques</i>	77
⊗ Zone de forte absorption	77
⊗ Zone de faible absorption	79
<i>II. Résultats et discussions</i>	82

II. 1. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés	82
II. 1. 1. Spectres de transmission et de réflexion	82
II. 1. 2. Epaisseurs et indices de réfraction	83
II. 1. 3. Coefficient d'absorption	89
II. 1. 4. Coefficient d'extinction $k(\lambda)$	90
II. 1. 5. Transitions optiques	91
II. 1. 6. Mesure des rugosités des surfaces des couches	95
II. 2. Couches minces déposées sur des substrats inclinés et en rotation	96
II. 2. 1. Spectres de transmission et de réflexion	96
II. 2. 2. Epaisseurs et indices de réfraction	98
II. 2. 3. Coefficient d'absorption	98
II. 2. 4. Coefficient d'extinction	99
II. 2. 5. Transitions optiques directes permises	100
II. 2. 6. Mesure des rugosités des surfaces des couches	100

CHAPITRE IV : Propriétés électriques et optiques de monocristaux et de couches minces CuInS_2

<i>I. Etude des propriétés électriques des monocristaux CuInS_2</i>	103
I. 1. Effet Hall dans le CuInS_2 monocristallin	103
I. 1. 1. Effet Hall dans le CuInS_2	103
I. 1. 2. Mobilité du CuInS_2	104
<i>II. Etude des propriétés électriques des couches minces</i>	108
II. 1. Conductivité électrique de la couche mince CuInS_2	109
II. 1. 1. Conduction dans le domaine des basses températures (20-150 K)	112
II. 1. 2. Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K)	115
<i>III. La photoluminescence du CuInS_2</i>	116
<i>IV. Conclusion</i>	120

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **121**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **123**

Liste des Figures

Chapitre I

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	<i>Production mondiale de cellule en MW_c par technologie en 2007.</i>	9
I.2	<i>Irradiation solaire.</i>	11
I.3	<i>Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.</i>	12
I.4	<i>Schéma de la structure de bandes d'un semi conducteur.</i>	13
I.5	<i>Migration des porteurs après excitation.</i>	14
I.6	<i>Caractéristiques courant-tension sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.</i>	16
I.7	<i>Schéma de processus de la technique GLAD.</i>	21
I.8	<i>(a) Croissance orientée de colonnes sur un substrat. Les particules incidentes arrivent selon un angle α par rapport à la normale au substrat. Une compétition de croissance a lieu entre colonnes suite à l'effet d'ombrage créée par les colonnes elles-mêmes. (b) Angle d'incidence α et vitesse de rotation ϕ sont les deux paramètres clés de la technique GLAD.</i>	22
I.9	<i>Image des sections verticales de quelques nanostructures en silicium obtenues par la technique GLAD vues au MEB: (a) Nanocolonnes (angle d'incidence grand et rotation rapide du substrat). (b) Nanohélices (rotation lente du substrat).</i>	23
I.10	<i>Quelques architectures produites par la technique GLAD°: a) Chrome incliné; b) Chrome en zigzag; c) MgF₂ en spirale.</i>	23
I.11	<i>(a) Représentation schématique d'un filtre optique produit par un film</i>	24

	<i>colonnaire où le diamètre des colonnes varie périodiquement sur l'épaisseur du film. La densité et donc l'indice de réfraction varient périodiquement sur toute l'épaisseur du film.</i> <i>(b) Transmission optique dans le domaine visible d'un film en dioxyde de titane.</i>	
I.12	<i>Schéma d'angles d'incidence α du flux de vapeur et d'orientation β du film mesurés à partir de la normale au substrat.</i>	25
I.13	<i>Variation d'angle d'inclinaison des colonnes en fonction d'angle d'incidence de flux de vapeur donnée par la relation de Tait.</i>	26
I.14	<i>Effet de l'inclinaison du substrat sur la porosité du film.</i>	27
I.15	<i>Couches minces de Cr déposées sous un angle oblique élevé sur des substrats stationnaires.</i>	27
I.16	<i>Structure chalcopyrite (b) déduite de celle de la sphalérite (a) représentée ici en maille double.</i>	31
I.17	<i>Liaison entre les atomes S-Cu et S-In (a), Cu-S (b) et In-S (c).</i>	31
I.18	<i>Structure de bande d'énergie du CuInS_2, avec l'indication des contributions orbitales atomiques.</i>	33
I.19	<i>Un schématique diagramme de phase ternaire Cu-In-S représentant les défauts et le type de conduction autour de CuInS_2.</i>	35

Chapitre II

Figure	Titre	Page
II.1	<i>Schéma de l'évaporateur thermique sous vide.</i>	41
II.2	<i>Dispositif de la technique GLAD.</i>	43
II.3	<i>Courbe d'étalonnage.</i>	44
II.4	<i>Variation de la température du substrat en fonction de la tension d'alimentation des lampes de chauffage.</i>	45
II.5	<i>Tube scellé sous vide.</i>	46
II.6	<i>Profil de température de la synthèse du CuInS_2.</i>	47
II.7	<i>Diffractomètre de type X'Pert PRO-Panalytical.</i>	49
II.8	<i>Diffraction des rayons X.</i>	50
II.9	<i>Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage MEB couplé à système d'analyse EDAX.</i>	52

II.10	<i>Microscope Electronique à Balayage FEI QUANTA 200.</i>	53
II.11	<i>Spectrophotomètre Shimadzu UV 3100S.</i>	54
II.12	<i>Schéma représente l'enceinte d'évaporation et ses accessoires.</i>	57
II.13	<i>Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.</i>	59
II.14	<i>Schéma synoptique de la mesure de l'effet Hall.</i>	59
II.15	<i>Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.</i>	60

Chapitre III

Figure	Titre	Page
III.1	<i>Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de CuInS₂.</i>	63
III.2	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe d'inclinaison 00°.</i>	64
III.3	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 20°.</i>	64
III.4	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 40°.</i>	65
III.5	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 60°.</i>	65
III.6	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 80°.</i>	66
III.7	<i>Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat incliné de 80° muni d'un mouvement de rotation.</i>	68
III.8	<i>Morphologie de surface des couches minces de CuInS₂ déposées sur des substrats fixes et inclinés : (a) 00°, (b) 20°, (c) 40°, (d) 60°, (e) 80°.</i>	71
III.9	<i>Etat de surface d'une couche mince de CuInS₂ déposée sur un substrat fixe ($\phi = 0$ tr/mn) et incliné de 80°.</i>	72
III.10	<i>Etat de surface d'une couche mince de CuInS₂ déposée sur un substrat incliné de 80° et en rotation ($\phi = 12.5$ tr/mn).</i>	72
III.11	<i>Zones désignées pour l'analyse chimique.</i>	73
III.12	<i>Analyse chimique de la zone (I) de la couche de CuInS₂.</i>	73
III.13	<i>Analyse chimique de la zone (II) de la couche de CuInS₂.</i>	74
III.14	<i>Analyse chimique de la zone (I) de la couche de CuInS₂ ($\alpha = 80^\circ$, $\phi = 00$)</i>	75

	<i>tr/mn).</i>	
III.15	<i>Les deux configurations pour la mesure de la transmission.</i>	77
III.16	<i>Schéma de la structure de base pour le calcul des constantes optiques.</i>	78
III.17	<i>Parcours d'un faisceau lumineux sur un système à face parallèle.</i>	80
III.18	<i>Variation de la transmission T des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode GLAD) en fonction de la longueur d'onde λ.</i>	83
III.19	<i>Variation de la réflexion R des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode GLAD) en fonction de la longueur d'onde λ.</i>	83
III.20	<i>Variation de l'indice de réfraction n_c des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.</i>	85
III.21	<i>Variation de l'épaisseur des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.</i>	85
III.22	<i>Variation de l'épaisseur théorique et expérimentale des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.</i>	86
III.23	<i>Variation de l'épaisseur de la couche.</i>	87
III.24	<i>Différentes positions pour la mesure de la transmission.</i>	87
III.25	<i>Spectres de transmission T des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés en fonction de la longueur d'onde λ, pour différentes positions P_i.</i>	88
III.26	<i>Profils des épaisseurs des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés en fonction de la position P_i.</i>	89
III.27	<i>Variation du coefficient d'absorption α des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, pour plusieurs angles d'incidence.</i>	90
III.28	<i>Variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ des couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats fixes et inclinés de 00°, 20°, 40°, 60° et 80°.</i>	91
III.29	<i>Courbe représentant la fonction $(d(\ln \alpha)/d(h\nu)) = f(h\nu)$, obtenue sur une couche élaborée sur un substrat fixe et incliné de 00°.</i>	92
III.30	<i>Variation de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $\ln(h\nu - E_g)$ pour une couche élaborée sur un substrat fixe et d'inclinaison nulle.</i>	93
III.31	<i>Transition directes permises des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés de 00°, 20°, 40°, 60° et 80°.</i>	94
III.32	<i>Variation de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$ pour les différents angles d'incidence.</i>	96

III.33	<i>Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) des couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation en fonction de la longueur d'onde λ, pour l'angle d'incidence 80°.</i>	97
III.34	<i>Comparaison des spectres de transmission (a) et des spectres de réflexion (b) des couches déposées sur des substrats inclinés avec et sans rotation pour l'angle d'incidence 80°.</i>	97
III.35	<i>Spectres de transmission et de réflexion des couches minces déposées sur des substrats inclinés de 80° et en rotation mesurés pour différentes configurations (positions).</i>	98
III.36	<i>Comparaison des coefficients d'absorption α des couches déposées sur des substrats inclinés avec et sans rotation en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, pour l'angle d'incidence 80°.</i>	99
III.37	<i>Variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ des couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats inclinés de 80° avec et sans rotation.</i>	99
III.38	<i>Transitions directes permises des couches minces déposées sur des substrats inclinés de 80° avec et sans rotation</i>	100
III.39	<i>Variation de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$, pour l'angle d'incidence 80° des substrats avec et sans rotation.</i>	101

Chapitre IV

Figure	Titre	Page
IV.1	<i>Variation de la densité électronique en fonction de l'inverse de la température, pour un monocristal de CuInS_2.</i>	103
IV.2	<i>Evolution de la mobilité des trous μ, en échelle logarithmique, en fonction de la température dans le CuInS_2 monocristallin. Les courbes en lignes continues trouvées à partir de l'analyse théorique.</i>	108
IV.3	<i>Variation expérimentale de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince CuInS_2.</i>	111
IV.4	<i>Variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1/T^{1/4}$ du CuInS_2.</i>	114
IV.5	<i>Variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ du CuInS_2.</i>	116
IV.6	<i>Spectre d'émission de photoluminescence de CuInS_2 à 4.2 K.</i>	117
IV.7	<i>Modèle des niveaux de défauts dans la bande interdite du CuInS_2.</i>	120

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau	Titre	Page
I.1	<i>Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In et S.</i>	29
I.2	<i>Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires à base de cuivre Cu-III-VI₂ observée à la température ambiante.</i>	30
I.3	<i>Les défauts et leurs énergies de formation dans le CuInS₂.</i>	34
I.4	<i>Résumé des propriétés de transport électrique, telles que la résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité de Hall des monocristaux et des couches minces de CuInS₂.</i>	36
I.5	<i>Rendements théoriques et réels des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites.</i>	37

Chapitre II

Tableau	Titre	Page
II.1	<i>Caractéristiques des métaux réfractaires des creusets.</i>	43

Chapitre III

Tableau	Titre	Page
III.1	<i>Les paramètres cristallins.</i>	67
III.2	<i>Valeurs des épaisseurs et des indices de réfraction des couches minces de CuInS₂ élaborées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode GLAD).</i>	84
III.3	<i>Valeurs des transitions directes permises pour différents angles d'incidence.</i>	93

III.4	<i>Valeurs de la rugosité des couches minces élaborées sur des substrats fixes et inclinés.</i>	96
--------------	---	-----------

Chapitre IV

Tableau	Titre	Page
IV.1	<i>Paramètres d'ajustement de la mobilité des trous dans le CuInS_2 monocristallin.</i>	107
IV.2	<i>Paramètres de Mott du mode de conduction par sauts à distance variable (VRH) dans le CuInS_2.</i>	115

Introduction Générale

L'épuisement progressif des réserves naturelles en énergies fossiles (Pétrole, charbon et gaz naturel) associé aux besoins énergétiques croissants des populations humaines, notamment dans les pays émergents, conduit à une augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation de ces énergies. En outre, leur utilisation massive et quasi-exclusive à l'échelle planétaire engendre des problèmes environnementaux aigus et toujours plus nombreux (Pollution de l'air, des océans, des nappes phréatiques, effet de serre, etc...) affectant les conditions de vie et la santé des populations, principalement citadines. La prise de conscience au niveau international de ces problèmes a donné naissance au protocole de *Kyoto* qui se fixe pour but de diminuer de 8 % la production mondiale de gaz à effet de serre par rapport à 1990. Il semble donc indispensable de diversifier les sources d'énergie et plus particulièrement de développer les énergies renouvelables.

La recherche de sources d'énergie renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle étant donné l'épuisement progressif des réserves d'énergies fossiles, l'augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation, et les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de celles-ci. Le soleil constitue une source d'énergie gigantesque et intarissable, fournissant globalement 72 000 Gtep par an, soit environ 6 000 fois la consommation énergétique mondiale actuelle. Par exemple, il faudrait couvrir environ 0.1 % de la surface terrestre avec des cellules solaires ayant un rendement de 10 % pour satisfaire nos besoins actuels et résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète [1]. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour, la plus coûteuse et la moins utilisée, d'où la nécessité de mener des recherches sur de nouveaux matériaux moins chers et mettant en jeu des techniques de mise en œuvre peu onéreuses.

L'électricité photovoltaïque représente une énergie inépuisable, parce que directement générée à partir du soleil. Son développement est une réponse nécessaire aux questions énergétiques actuelles. Dans ce but, l'installation des modules photovoltaïques fait l'objet de soutiens financiers de la part des pouvoirs publics. Depuis une quinzaine d'année, l'industrie photovoltaïque connaît une croissance annuelle moyenne de 30 %. Mais bien qu'en croissance exponentielle, le secteur industriel photovoltaïque dépend des aides financières publiques, qui stoppent son essor. La réduction du prix du watt photovoltaïque est la condition sine qua non à l'élaboration d'un secteur économique photovoltaïque viable et indépendant de toutes subventions.

Les thèmes de recherche dans ce domaine n'ont donc qu'un objectif : réduire le coût de l'électricité photovoltaïque. Par conséquent, les programmes de recherche s'orientent dans deux directions complémentaires : l'augmentation du rendement de conversion et la diminution des coûts de production.

L'énergie solaire constitué par la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique par l'effet photovoltaïque, qui a été découvert en 1839 par *Antoine Becquerel [2]*. Comparé aux sources non renouvelables, l'effet photovoltaïque présente beaucoup plus d'avantage : sa source est entièrement sure, gratuite, inépuisable et non polluante, c'est-à-dire sans faire de changement dans l'environnement lors de la génération de l'électricité. Dès qu'elle est éclairée, une cellule photovoltaïque, appelée également photopile, génère un courant électrique continu à ses bornes, sous une tension électrique. Son principe de fonctionnement est simple : il consiste à convertir l'énergie cinétique des photons en énergie électrique.

Pour qu'il y ait conversion de l'énergie solaire en électricité, il faut que trois phénomènes aient lieu de manière quasi-simultanée :

- ⊗ L'absorption du maximum possible de photons.
- ⊗ La transformation de l'énergie ainsi absorbée en charges électriques libres.
- ⊗ La collecte sans perte de ces charges dans un circuit extérieur.

Il s'agit par la suite de séparer cette paire électron-trou en entraînant les deux porteurs de charges opposées vers des électrodes conductrices avant qu'il n'y ait le phénomène de

recombinaison. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) généré le plus souvent par la jonction de deux semi conducteurs de nature et de type différents (hétérojonctions) ou par la barrière entre un métal et un semi conducteur. Une autre solution plus courante consiste à créer ce champ électrique à l'interface de deux zones d'un même semi conducteur dont les concentrations en électrons libres sont différentes. On appelle cette zone homojonction ou jonction de type *p-n*.

Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi conducteurs qui possèdent un gap suffisant pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1 eV et 5 eV. Parmi les matériaux actuellement utilisés, le Silicium, sous toutes ces formes [3], est incontestablement le plus répandu et le plus compétitif. Cependant, les matériaux en couches minces polycristallines tels que le Tellure de Cadmium (*CdTe*) [4] et les matériaux semi conducteurs de type chalcopyrite, sont parmi les candidats prometteurs pour la conversion photovoltaïque, ainsi que les alliages de *CuIn_xGa_{1-x}Se₂* [5]. Les composés ternaires et quaternaires qui peuvent jouer le rôle d'absorbeurs sont principalement *CuGaSe₂*, *CuInSe₂*, *CuInS₂*, *Cu(In, Al)Se₂* et *Cu(In, Ga)Se₂*.

Par rapport à d'autres chalcopyrites comme le *CuInSe₂*, le *CuInS₂* est plus favorable à la conversion photovoltaïque. En substituant le sélénium problématique par le soufre non toxique, *CuInS₂* est plus écologique que *CuInSe₂*. La tension de circuit ouvert des cellules solaires à base de *CuInS₂* est théoriquement plus élevée que celle des cellules à base de *CuInSe₂* et *Cu(InGa)Se₂*. Son photo-courant est plus faible, ce qui est avantageux pour la connexion en série de multicellules dans un module. En principe le *CuInS₂* a le rendement le plus élevé parmi les cellules solaires à base de chalcopyrites [6, 7], en raison de sa bande interdite (1.5 eV) qui est presque en accord idéal avec le spectre solaire. Cependant, le rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de *CuInS₂* est jusque là limité par sa tension en circuit ouvert qui est très inférieur à sa valeur théorique. Le meilleur rendement obtenu à ce jour dans les cellules solaires à base de *CuInS₂* polycristallins est de 12.7 % [8, 9], nettement inférieur à celui des cellules à base de *CuInSe₂* (14.8 %) [10] et *Cu(InGa)Se₂* (18.8 %) [11]. Afin d'améliorer d'avantage les rendements des cellules solaires "une meilleure compréhension de l'absorbeur est essentiel". Le *CuInSe₂* a été largement étudié depuis plus de deux décennies, alors que le *CuInS₂*, en particulier sous forme de couche mince, vient juste d'attirer l'attention récemment. Une connaissance limitée mais une importance potentielle nous a motivé à concentrer notre effort pour l'étude du *CuInS₂*.

Jusqu'à présent, un certain nombre de méthodes ont été réalisées pour produire des couches minces de $CuInS_2$, y compris un procédé thermique rapide [9], l'évaporation thermique [12], coévaporation à partir de plusieurs sources [13], sulfuration des précurseurs métalliques [14], le dépôt chimique en phase vapeur [15], pulvérisation cathodique [16], l'électrodéposition [17], et la pyrolyse par spray [18],.... Une nouvelle technique innovante et qui s'avère plus compétitive attire de plus en plus l'attention des chercheurs dans le monde : il s'agit de la technique de déposition sous angles obliques avec ou sans rotation du substrat, connue en anglais par la technique **GLAD** (**G**lancing **A**ngle **D**eposition). Elle consiste à déposer un matériau sur un substrat incliné fixe ou muni d'un mouvement de rotation contrôlé. Les paramètres de déposition tels que l'angle d'inclinaison, la vitesse de rotation permettent de produire différentes nanostructures contrôlées.

Dès le début de notre étude, nous nous sommes tournés vers l'étude des propriétés physiques des monocristaux et des couches minces utilisés dans le domaine des cellules photovoltaïques. Nous avons choisi, comme matériau absorbant dans les cellules photovoltaïques, un semi conducteur appartenant à la famille ternaire chalcopyrite connue par ses propriétés photovoltaïques. Le présent travail se partage en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces du matériau ternaire $CuInS_2$. Les couches sont évaporées par la technique **GLAD** sur des substrats inclinés fixes et en rotation. Une étude comparative des propriétés physiques citées précédemment est l'objet principal de ce travail. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés électriques telles que la résistivité, la mobilité de *Hall*, la concentration des porteurs de charge, ainsi que la photoluminescence de notre matériau $CuInS_2$. Les couches minces sont obtenues par coévaporation à partir de trois sources. Les monocristaux ont été obtenus par la méthode de transport en phase gazeuse où l'iode est utilisé comme agent de transport. Le matériau massif a été préparé par la méthode de fusion directe.

Cette thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre constitue une mise au point bibliographique sur l'effet photovoltaïque, il s'attache à souligner le rôle de l'électricité photovoltaïque dans la production d'énergie des prochaines années et à présenter les différentes approches

technologiques capables de répondre à l'enjeu de la réduction des coûts de production des cellules photovoltaïques. Après nous présentons une étude bibliographique de la technique **GLAD** (*Glancing Angle Deposition*). On présente son principe et ses applications potentielles. On présente aussi les caractéristiques du matériau appartenant à la famille chalcopyrite qui est le ternaire $CuInS_2$.

Le deuxième chapitre est totalement consacré à l'étude expérimentale, à savoir la technique de synthèse du composé $CuInS_2$, ainsi que la description de la méthode d'évaporation thermique et celle de la coévaporation. Nous évoquons aussi l'élaboration des monocristaux par la méthode de transport en phase gazeuse. Finalement, nous présentons les techniques de caractérisations utilisées pour analyser nos échantillons.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces obtenues par la technique **GLAD** sur des substrats en verre. Pour cela, les échantillons réalisés sont analysés par la technique de diffraction des rayons X et le Microscope Electronique à Balayage pour montrer les propriétés structurales et morphologiques des couches déposées. Les propriétés optiques telles le coefficient d'absorption et l'énergie du gap sont étudiés à partir de leurs spectres de transmission et de réflexion. Une comparaison entre les couches minces déposées sur des substrats inclinés et en rotation s'avère intéressante pour montrer l'effet de la rotation.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats des caractérisations électriques et optiques des monocristaux et ainsi que ceux obtenus sur des couches minces.

Enfin, nous présentons une conclusion exhaustive des résultats obtenus sur notre matériau $CuInS_2$.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

Les enjeux énergétiques sont au cœur des préoccupations de nos sociétés et des pouvoirs publics. La raréfaction progressive des énergies fossiles nous force à changer nos habitudes de consommation. Nous dressons un rapide aperçu de la situation actuelle de la consommation d'énergie : quelles ressources, pour quels usages, pour qui ? Parmi les énergies renouvelables, l'électricité d'origine photovoltaïque est une composante à fort potentiel. Nous rappelons le principe de la conversion photovoltaïque et introduisons la filière technologique, en se focalisant sur les applications couches minces. Ces dernières sont bien placées pour remplir l'objectif des coûts des modules photovoltaïques, indispensable à leur expansion à un large public.

I. Les énergies renouvelables : cas de l'électricité photovoltaïque :

L'épuisement attendu des énergies fossiles nous force à rechercher des sources d'énergie renouvelables. Certaines de ces énergies, comme l'énergie solaire et éolienne, sont intermittentes car dépendantes de l'ensoleillement pour la première ou du vent pour la seconde. Notre développement ne peut donc être basé sur une seule source d'énergie, comme il a été question durant le XX^{ième} siècle et jusqu'à maintenant avec les hydrocarbures. La notion de mixt énergétique fait son apparition. L'équation énergétique des prochaines années tiendra compte d'un approvisionnement de contributions diverses notamment, de la biomasse, de l'éolien, du photovoltaïque, de la géothermie, de l'hydroélectricité...etc.

La conversion photovoltaïque a un potentiel important grâce à la quantité d'énergie immense du rayonnement solaire qui parvient sur la planète : chaque année le sol reçoit 5 000 fois la consommation énergétique de la planète. Avec une puissance moyenne d'environ 850 W.m^{-2} , l'apport énergétique est dilué et plutôt bien réparti à la surface du globe. Les installations de conversion photovoltaïques peuvent être centralisées sous forme de champs de modules photovoltaïques ou bien délocalisées sur chaque toit d'habitation.

La longue durée de vie des modules, leur fiabilité et le peu d'entretien nécessaire font de l'électricité photovoltaïque une source d'énergie incontournable pour notre siècle. De nombreuses filières technologiques se développent pour rendre financièrement compétitive cet apport d'énergie.

I. 1. Brève histoire des photopiles :

Le physicien français *Antoine Becquerel* (1788-1878) [1] décrit le premier effet photovoltaïque en 1839. Il constata les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongées dans une solution électrolytique acide. Puis, dans les années 1870, *Hertz* et *Smith* [2] étudièrent la génération de petites quantités d'électricité par l'illumination de certains solides tels que le Sélénium. Avec des rendements de l'ordre de 1 %, le Sélénium fut rapidement adopté par les photographes comme luxmètre. En 1877, *Adams* et *Day* (Royaume Uni) [3] mirent en évidence l'effet photovoltaïque du Sélénium, et en 1883, *Fritts* [4] (Etats-Unis d'Amérique) conçut le premier système photovoltaïque à base de Sélénium. *Einstein* en expliqua le mécanisme en 1912, mais cela resta une curiosité scientifique de laboratoire jusqu'à les années 50.

Plus aucune découverte notable ne fut réalisée dans le domaine jusqu'à l'observation accidentelle de la production d'électricité à partir de diodes à jonction *p-n* par des chercheurs de *Bell Telephone Laboratories* (BTL - Etats-Unis d'Amérique) en 1954. Dans l'année qui suivit, *Chapin*, *Fuller* et *Pearson*, chercheurs au BTL, mirent au point une cellule à base de Silicium avec un rendement de conversion énergétique de 6 %, marquant ainsi véritablement la naissance de la photopile solaire [5]. Peu de temps après, un groupe au *Wright Patterson Air Force Base* (Etats-Unis d'Amérique) publia un rendement de 6 % pour une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ [6], et un groupe du *RCA Lab* (Etats-Unis d'Amérique) rapporta un rendement de 6 % avec une cellule à jonction *p-n* à base d'Arséniure de Gallium *GaAs* [7].

Par la suite, le développement des techniques utilisées dans l'industrie des semi conducteurs permit d'améliorer la qualité des matériaux utilisés, les méthodes de fabrication et

l'organisation des piles photovoltaïques. Cette recherche fut stimulée par la naissance de l'industrie spatiale qui rechercha des solutions nouvelles pour alimenter les satellites. Ainsi, dès 1959, les Américains lancèrent le satellite « *Vanguard 2* », dont le système radio était alimenté par des piles photovoltaïques. Dès lors, de nombreux laboratoires s'intéressèrent à cette nouvelle technologie. Par exemple, *Rodot* et *Valdman* développèrent la première cellule photovoltaïque réalisée en France en 1961 au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) [8].

Jusqu'au milieu des années 1970, les coûts des photopiles étaient vraiment trop élevés pour que leur utilisation soit économiquement rentable sur terre. Ce n'est que depuis le second choc pétrolier (1979) qu'un intérêt véritable s'est rapidement propagé à travers le monde pour les applications énergétiques terrestres des photopiles.

En 1980, une cellule à base de Cu_2S/CdS dépasse les 10 % de rendement. En 1985, un nouveau palier est franchi, à l'Université de *New South Wales (UNSW - Australie)* avec une cellule au Silicium [9] ayant un rendement supérieur à 20 %. La barre des 30 % sera franchie en 1994 avec une cellule à base de $GaInP/GaAs$ [10]. En 1998, au *National Renewable Energy Laboratory (NREL - Etats-Unis d'Amérique)* une cellule à base de $Cu(In, Ga)Se_2$ atteint 19 % de rendement [11].

Cependant, l'efficacité de ces systèmes repose sur des matériaux de haute pureté et sur la filière de la microélectronique, ce qui explique leur coût élevé. C'est la raison pour laquelle de nouveaux concepts ont été développés ces vingt dernières années à partir de nouveaux matériaux nanostructurés organiques et/ou hybrides organique-inorganique.

Les cellules inorganiques sont actuellement les plus performantes mais elles sont inadaptées (coût, poids, ...) à certaines applications telles que les supports souples pour certains appareils « Jetables » de grande consommation (téléphone portable, calculatrice ...). Bien que les rendements soient encore modestes, les nouvelles approches suscitent donc un intérêt grandissant et représentent un domaine de recherche de plus en plus développé.

I. 2. L'électricité photovoltaïque, Les différentes voies technologiques :

La conversion photovoltaïque a lieu dans divers matériaux semi conducteurs. Tous n'ont pas les mêmes propriétés d'absorption du spectre solaire et leur coût est très différent. Ils donnent lieu à de nombreuses filières de développement qui trouvent des applications dans le spatial, l'habitat ou sur des objets divers tels que montres et calculatrices.

Le graphique de la figure **I.1** montre la répartition de la production de cellules suivant les différentes filières.

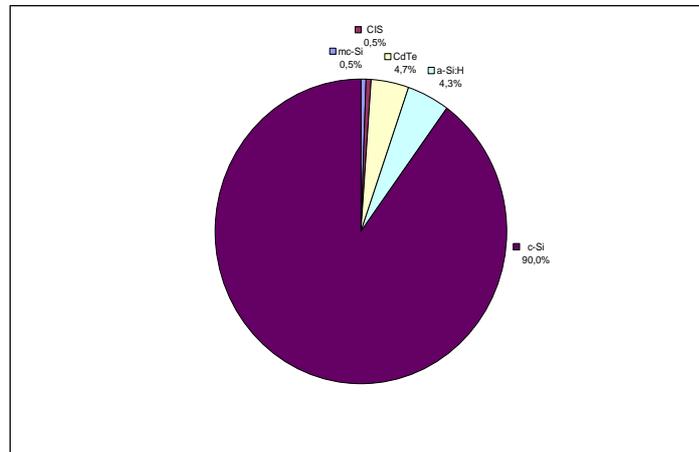


Figure I.1 : Production mondiale de cellule en MW_c par technologie en 2007 [12].

Le silicium cristallin et multi cristallin représentent l'écrasante majorité du marché des cellules photovoltaïques. Le silicium est un matériau abondant à la surface du globe et non toxique ; de plus, grâce au développement de l'industrie microélectronique, les propriétés et les procédés de transformation du silicium sont assez bien connus : oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés isolantes et passivantes, dopage au phosphore ou au bore. Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à $1.1 eV$. Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct. Néanmoins, le rendement d'une cellule bénéficiant des meilleures technologies disponible atteint 24.7% [13]. La mise en forme du silicium se décline sous formes variées qui sont sources de filières technologiques différentes : substrats monocristallins ou polycristallins de puretés variables, tirage en ruban, croissance par épitaxie, silicium amorphe recristallisé, poudre frittée.

Le silicium amorphe hydrogéné ($a-Si:H$) est un matériau déposé à basse température qui permet l'utilisation de substrats bas coûts (verre). Sa bande interdite de $1.7 eV$ est mieux adaptée au spectre solaire et augmente son pouvoir d'absorption par rapport au silicium cristallin. Des structures à jonctions multiples complexes sont nécessaires pour obtenir des rendements supérieurs à 10% . Cependant, le principal problème des cellules en silicium amorphe est leur dégradation au cours du temps, dégradation consécutive à la libération de l'hydrogène. Une cellule à triple jonctions, incluant du germanium, réalisée par *United Solar* atteint un rendement non stabilisé de 15.2% [14].

Les matériaux *III-V*, *II-VI* et leurs alliages à base de cuivre, indium, gallium, arséniure, sélénium, soufre, tellure et cadmium possèdent de très bonnes propriétés optiques pour la conversion photovoltaïque. Quelques microns suffisent pour absorber l'essentiel du spectre solaire utile. Cependant, la présence de métaux lourds néfastes à l'environnement limite l'expansion de cette technologie. En laboratoire, des rendements de 19 % ont été atteints [13].

Il existe également des cellules à multijonctions et à haut rendement onéreuses. Ces dernières sont réservées à des applications spatiales ou sous concentration. Des efforts de recherche sont menés pour éviter l'usage du cadmium.

Ces différentes filières ne doivent pas être considérées comme concurrentes mais plutôt comme complémentaires. Les besoins énergétiques des appareils électroménagers, de l'habitat ou des engins spatiaux sont différents et ne requièrent pas le même type de cellules en termes de performance et de coût. Aujourd'hui toutes les filières connaissent un développement rapide.

II. Les cellules photovoltaïques :

Nous revenons très brièvement sur le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque et nous rappelons les points clés d'une technologie cellules et les principaux paramètres de caractérisation des cellules : rendement, résistance série, résistance parallèle, facteur de forme, réflectivité et rendement quantique.

Une cellule photovoltaïque, ou photopile, est un dispositif réalisant la conversion directe de rayonnements lumineux (d'origine solaire ou autre) en électricité. Le mot «*Photovoltaïque*» vient du grec «*Phôtos* » qui signifie «*Lumière* » et de «*Volta* », nom du célèbre physicien italien qui, en 1800, découvrit la pile électrique.

Enfin, le rendement de conversion photovoltaïque est le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce rendement est le plus souvent déterminé sous illumination simulée du spectre solaire de type *AM 1.5*. Cette désignation est une norme correspondant à une irradiation par le soleil au travers de l'atmosphère (*AM* : Air Mass) sous une incidence de 48° , d'une puissance de 100 mW.cm^{-2} . Il existe également deux autres types d'illumination simulée, décrits dans la bibliographie, les illuminations *AM 1* et *AM 0*,

correspondant respectivement à une irradiation sous incidence normale à travers l'atmosphère et sans passer au travers de l'atmosphère (Figure I.2).

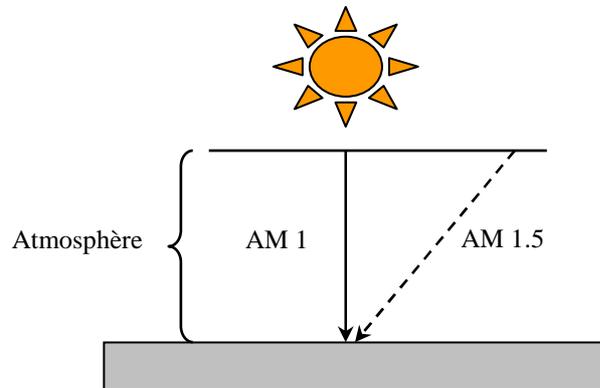


Figure I.2 : Irradiation solaire.

Il est possible de classer les cellules photovoltaïques en deux grandes familles, les cellules dites « classiques », à base de semi conducteurs simples, et les cellules basées sur de nouveaux concepts telles que les cellules tout organique et les cellules à base de semi conducteurs photosensibilisés.

II. 1. Architecture et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Le développement des cellules dites « classiques » a débuté au milieu des années 1950 lorsque *M. B. Prince*, *C. S. Fuller* et *G. L. Pearson*, chercheurs de *Bell Telephone Laboratories* (Etats-Unis d'Amérique) découvrirent accidentellement la production d'électricité à partir de diodes à jonction *p-n* (Figure I.3) [5].

Ces diodes sont constituées d'une juxtaposition de deux zones, l'une comportant un fort excès d'électrons libres - partie *n* - et l'autre comportant un fort défaut d'électron libres (ou excès de trous) – partie *p*. La jonction *p-n* engendre un champ électrique dans la zone de charge d'espace à l'interface des deux zones *n* et *p*.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones *n* et *p* et dans la zone de charge d'espace. Ces porteurs ont un comportement différent suivant la région où ils sont générés :

- Dans la zone n ou p , les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge sont « envoyés » par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photon-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n , les trous vers la région p . on aura un photo-courant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photo-courant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

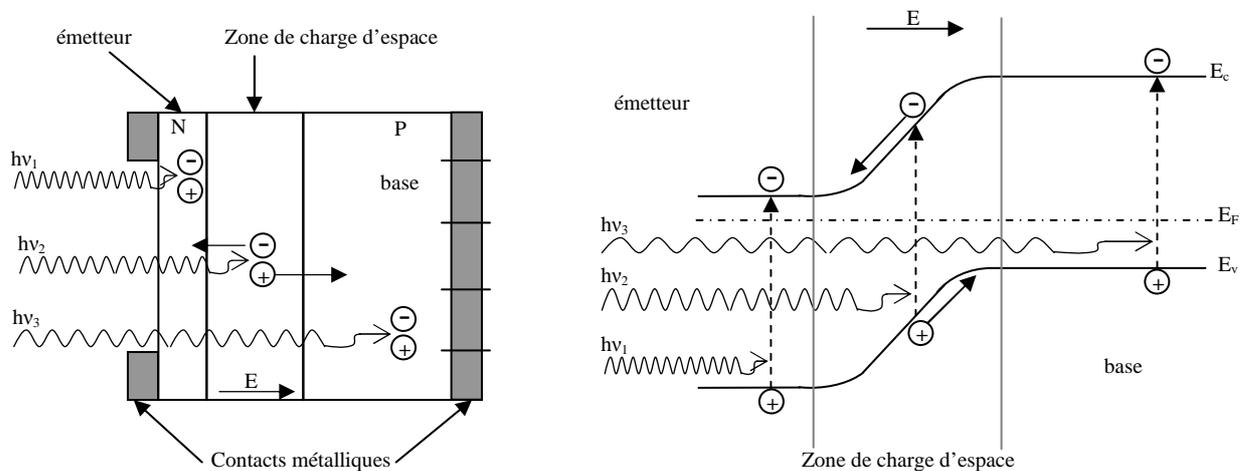


Figure I.3 : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.

L'aptitude d'une photopile à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique dépend essentiellement des caractéristiques du ou des semi conducteurs dont elle est constituée. En effet, la conversion photovoltaïque met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés :

- ✓ L'absorption de la lumière visible (photons d'énergie comprise entre 1.5 et $3 eV$) par le matériau.
- ✓ Le transfert d'énergie (sous forme d'énergie potentielle et non thermique) des photons aux charges électriques,
- ✓ La collecte des charges par un circuit électrique externe avant désexcitation (recombinaison électron - trou).

On ne peut donc utiliser que des matériaux ayant à la fois les propriétés optiques et électriques spécifiques pour réaliser la conversion photovoltaïque.

La théorie des « Bandes » permet d'expliquer simplement l'effet photovoltaïque et d'évaluer l'aptitude de chaque matériau à réaliser la conversion de l'énergie solaire en électricité. En effet, l'organisation périodique des atomes dans un solide conduit à une structure de bandes d'énergie, résultant du recouvrement orbitalaire des orbitales atomiques individuelles des atomes constituant le solide. Dans un semi conducteur (Figure I.4), la bande la plus haute occupée, nommée bande de valence *BV*, est remplie d'électrons, tandis que la plus basse vacante, appelée bande de conduction *BC*, est vide. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ou « gap » du matériau (E_g).

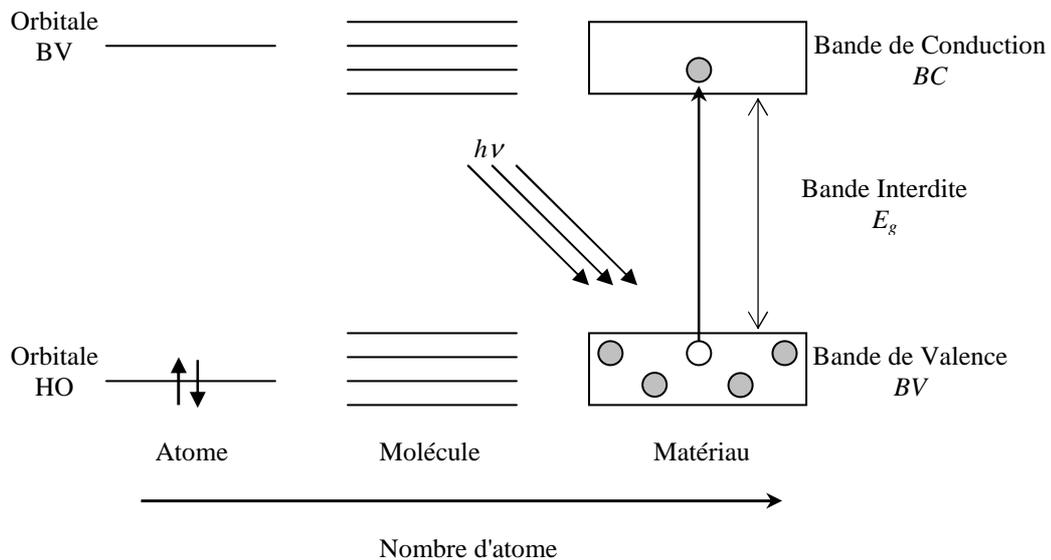


Figure I.4 : Schéma de la structure de bandes d'un semi conducteur.

Des photons dont l'énergie est supérieure au gap E_g peuvent alors exciter des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce processus conduit à l'apparition simultanée d'un état vide (ou « trou », porteur p) dans la bande de valence, et d'un état rempli (ou « électron », porteur n) dans la bande de conduction. Sous l'influence d'un champ électrique extérieur, ces porteurs peuvent migrer vers un circuit extérieur, générant ainsi un courant électrique. De même, dans la bande de valence, un électron voisin du « trou » peut remplacer l'électron manquant, déplaçant du même coup ce trou. Ce dernier est alors capable

de se déplacer de proche en proche vers le circuit extérieur avant recombinaison (formation d'une paire électron - trou) (Figure I.5).

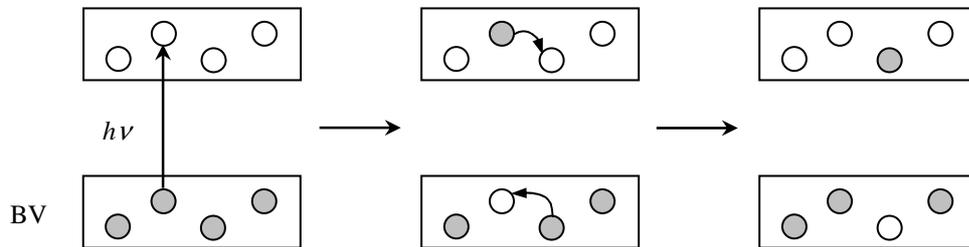


Figure I.5 : Migration des porteurs après excitation.

II. 2. Les cellules dite "Classiques" :

Les cellules « classiques » utilisant des semi conducteurs absorbant dans le visible, sont divisées en deux sous groupes, d'une part les cellules à homojonction, et d'autre part, les cellules à hétérojonction.

II. 2. 1. Cas des cellules à homojonction :

Dans ce cas, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi conducteur, tel que le Silicium, divisé en deux zones, une zone dopée n , riche en électrons, et une zone dopée p , déficitaire en électrons. Les cellules à homojonction à base de Silicium sont les cellules commerciales les plus répandues actuellement, avec environ 90 % du marché mondial. Il existe néanmoins d'autres semi conducteurs, tels que le Sélénium ou l'oxyde cuivreux (Cu_2O), qui peuvent être utilisés dans ce type de cellules solaires.

II. 2. 2. Cas des cellules solaires à hétérojonction :

La conversion d'énergie est basée dans ce cas sur l'absorption des photons par deux types de semi conducteur, l'un de type n et l'autre de type p . C'est par exemple, le cas des cellules $CdTe/CdS$, où le tellure de cadmium joue le rôle de semi conducteur de type p et le sulfure de cadmium le rôle de semi conducteur de type n . Les inconvénients de ce type de cellule à base de cadmium sont la toxicité de ce dernier et les problèmes techniques rencontrés lors du dopage p du $CdTe$.

Les cellules de type $CuIn(Se,S)_2/CdS$ (appelée couramment *CIS*) constituent un autre exemple avec d'excellentes propriétés d'absorption mais avec une bande interdite un peu faible (1.02 eV pour le $CuInSe_2$, 1.53 eV pour le $CuInS_2$). Celle-ci peut cependant être élargie par ajout d'autres éléments pour conduire à des cellules de type $Cu(In,Ga)(Se,S)_2/CdS$ (appelée couramment *CIGS*). Mais il existe toujours le problème de toxicité dû à l'utilisation de cadmium.

II. 3. Limitation du rendement :

Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque ont été, jusqu'à présent, obtenus avec des cellules dites « classiques ». C'est pour cela qu'elles occupent plus de 95 % du marché. L'inconvénient majeur de ce type de cellules a longtemps été leur coût de production élevé. Par exemple, dans le cas des cellules à base de silicium, on utilise le silicium provenant de l'industrie électronique, nécessitant plusieurs étapes de purification coûteuses en énergie et ayant un faible rendement de matière. C'est pour pallier à ces défauts que des efforts constants sont menés pour développer des cellules photovoltaïques moins coûteuses et plus stables.

La conversion énergétique de la lumière par la cellule photovoltaïque n'est pas totale. Il existe différentes causes menant à des pertes de rendements. Ces limites sont le fait des matériaux utilisés mais aussi des techniques d'élaboration mises en œuvre.

On peut classer ces pertes comme suit :

- Perte énergétique par non absorption du rayonnement :
 - Pour les photons d'énergie inférieure au gap.
 - Pour les photons d'énergie très largement supérieure au gap.
 - Par réflexion.
 - Par transmission.
- Perte de puissance électrique due au procédé de fabrication de la cellule :
 - Par recombinaison des porteurs en surface et dans le volume.
 - Par le taux d'ombre de la surface d'exposition.
 - Par la valeur des résistances série et parallèle, et donc du facteur de forme.

II. 4. Grandeurs caractéristiques :

Le courant débité par la cellule photovoltaïque, sous éclairement, est la somme du courant d'obscurité de la diode et du courant photogénéré ; il s'écrit :

$$I(V) = I_{obsc}(V) - I_{ph} \quad (I.1)$$

Avec : I_{ph} : courant photogénéré et I_{obsc} : courant d'obscurité.

Ainsi, il existe deux courants opposés au sein de la cellule : le courant I_{ph} , obtenu par éclairement, contribue au courant inverse de la diode et le courant d'obscurité I_{obsc} direct, résulte de la polarisation du composant.

Les caractéristiques sous obscurité et sous éclairement sont représentées sur la figure I.6.

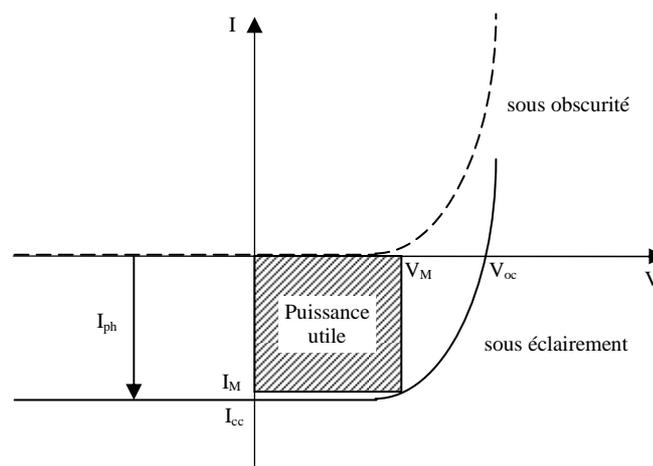


Figure I.6 : Caractéristiques courant-tension sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.

A partir des caractéristiques $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres suivants :

- Le courant de court circuit (obtenu pour $V=0$) : I_{cc} , ou la densité de courant en mAcm^{-2} .
- La tension de circuit ouvert (obtenue pour $I=0$) : V_{oc} .
- Le courant I_{max} et la tension V_{max} , tels que la puissance ($V_{max} \times I_{max}$) soit maximale.
- Le facteur de forme FF :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I.2)$$

Il rend compte des effets des résistances série et parallèle. Des valeurs proches de 0.80 sont très convenables.

- Le rendement de conversion η :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FFV_{oc} I_{cc}}{P_i S} \quad (I.3)$$

Avec P_i , puissance de l'éclairement reçue par unité de surface (1000 W.m^{-2} dans les conditions normalisées) et S , Surface de la cellule photovoltaïque.

- Les résistances série R_s , qui quantifient les pertes de courant dans les métallisations, au niveau des contacts et du substrat. Une valeur correcte est de $0.5 \Omega.cm^2$.
- La résistance parallèle R_p , qui met en évidence les courants de fuite au niveau de la jonction pn . Des valeurs élevées préférables, supérieures à $10\,000 \Omega.cm^2$.

En outre les propriétés spectrales des cellules sont obtenues par les mesures de réflectivité et de rendement quantique.

La réflectivité quantifie pour chaque longueur d'onde la fraction de photons réfléchi par la surface de la cellule. On utilise une couche anti-reflet et la texturation de la surface pour minimiser la réflectivité.

Le rendement quantique, compris entre 0 et 1, est le ratio du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents. On distingue le rendement quantique externe (RQE) et interne (RQI). Dans le premier cas, tous les photons incidents sont pris en compte alors que dans le second cas, seuls les photons absorbés sont comptabilisés. Des valeurs proches de 1 sont préférables.

III. Propriétés d'un bon matériau photosensible :

En vue de convertir l'énergie solaire en électricité les semi conducteurs choisis devront conduire à un bon rendement et à faible coût. En optimisant les facteurs suivants :

- ⊗ Aptitude du matériau à être préparé en grandes surfaces économiquement.
- ⊗ Optimisation de l'absorption des photons.

Il existe une largeur de bande optimale pour la bande interdite E_g du matériau afin de minimiser les pertes dues aux photons non absorbés ($h\nu < E_g$) et ceux trop énergétiques

$(h\nu) \gg E_g$). Cet optimum se situe à environ 1.5 eV pour une cellule fonctionnant à 300 K avec un rendement optimal de 28% (à 500 K : 1.9 eV et 15%).

⊗ Collection des porteurs de charge.

Elle dépend directement de la longueur de diffusion à laquelle sont liées les recombinaisons (pertes). Il est donc à cet égard souhaitable d'avoir un matériau faiblement dopé, cependant le nombre de porteurs étant lié au dopage il faudra adopter un compromis.

⊗ Possibilité de construire une structure collectrice efficace (jonction $p-n$ ou structure hétérogène) et de réaliser des contacts ohmiques de faible résistance.

⊗ Fiabilité du matériau et de la structure dans le temps

IV. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque :

IV. 1. Avantages :

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages.

- ⚡ Premièrement, Source d'énergie: inépuisable, gratuite. Donc réduction de la facture énergétique.
- ⚡ D'abord, une haute fiabilité - elle ne comporte pas de pièces mobiles - qui la rend particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- ⚡ Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milli Watt au Méga Watt.
- ⚡ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- ⚡ Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

IV. 2. Inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients.

- ⚡ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- ⚡ Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%).

- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs *Diesel* que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

V. Secteurs d'applications du système photovoltaïque :

- Domaine spatial.
- Habitation isolée.
- Industrie isolée.
- Centrale de puissance.
- Résidence urbaine.
- Biens de consommation.
- Domaine spatial.

VI. Méthodes de synthèse du matériau :

VI. 1. Monocristaux :

Les techniques les plus employées pour l'obtention des monocristaux sont la méthode verticale de *Bridgman* [15], le refroidissement horizontal en ampoule scellée [16, 17] et la méthode du creuset ouvert sous pression [18]. Des précautions sont nécessaires, dans le cas de la technique de l'ampoule scellée, la formation du composé binaire In_2Se_3 étant très exothermique. Après un maintien de plusieurs heures à la température de fusion du matériau, les lingots sont refroidis lentement in situ ($2\text{ }^{\circ}C/heure$) de manière à éviter la formation de tensions. Les lingots ainsi préparés ne présentent aucune adhérence avec l'ampoule et contiennent peu de porosités.

VI. 2. Couches minces :

Depuis plus de vingt ans, le développement des techniques de dépôt physiques (*PVD*) ou chimique (*CVD*) sous vide, suite aux besoins croissants de l'industrie, a conduit à leur utilisation dans un très grand nombre de domaines mais plus particulièrement en microélectronique (Films conducteurs, isolants ou semi conducteurs). Un revêtement *PVD* ou *CVD* de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du cœur (substrat) et du ou des matériaux à déposer (Couches minces). Ce revêtement apporte une ou plusieurs propriétés

physico-chimiques supplémentaires au substrat. Et si ce dernier est de faible valeur ajoutée, on pourra réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques désirées.

VII. La technique GLAD (Glancing Angle Deposition) :

En 1958 [19], Young et Kowal ont fabriqué la première couche mince à structure hélicoïdale caractérisée par une bianisotropie moyenne. En utilisant la technique de déposition physique avec une source d'évaporation unique, ils sont arrivés à déposer une couche mince de structure colonnaire inclinée, le substrat étant en rotation autour d'un axe normal au substrat. Mais ils n'ont pas mis en évidence la nature de la structure du film réalisé. En 1960 [20, 21], des couches minces préparées par la technique de déposition à angle oblique et sans rotation du substrat ont montré des propriétés magnétiques intéressantes pour des applications commerciales.

En 1989, Motohiro et Taga [22] ont réalisé diverses couches minces en céramique par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons (Electron Beam Evaporation). Ils ont étudié les propriétés de biréfringence des différentes formes réalisées (colonnes inclinées, forme en zigzag...).

La viabilité de la technique a été démontrée pour la première fois par Robbie [23] qui a utilisé la microscopie électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM). Par suite, plusieurs recherches dans le monde sont menées pour améliorer cette technique, étudier les propriétés optiques [22, 24-30], mécaniques [31-33], magnétiques [34-36], structurales [37, 38] et électriques [39] des différentes nanostructures et pour évaluer leurs applications éventuelles pour la réalisation des cristaux photoniques [40, 41], des émetteurs [42, 43], des barrières thermiques [44, 45]...

La technique **GLAD** et une technique simple, elle permet en une seule étape d'obtenir la nanostructure désirée. En revanche, les techniques traditionnelles comme la lithographie, nécessitent plusieurs étapes : par exemple, pour fabriquer une structure colonnaire, il faut passer par six étapes successives de déposition, de lithographie et de gravure.

VII. 1. Description de la technique GLAD :

La technique **GLAD** de l'anglais (**G**lancing **A**ngle **D**eposition) consiste à déposer un matériau quelconque sur un substrat incliné et muni d'un mouvement de rotation contrôlé. La figure **I.7** illustre cette technique.

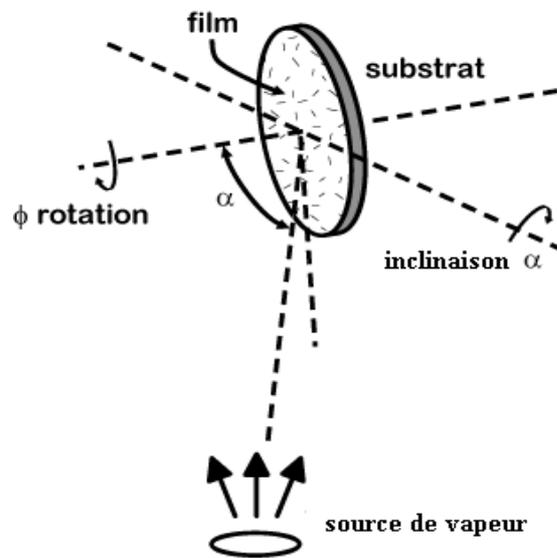


Figure I.7 : Schéma de processus de la technique **GLAD**.

La caractéristique essentielle de cette méthode de déposition est le phénomène d'ombrage atomique. Quand le flux du matériau à déposer tombe sous un angle oblique par rapport à la normale du substrat, une structure poreuse se forme. Il se crée alors un effet d'ombrage et on assiste à une croissance inclinée des grains de forme colonnaire (Figure **I.8.a**). En effet, les premières particules incidentes arrivant à la surface du substrat se déposent sur les régions apparentes interceptées formant des germes initiaux de nucléation pour la croissance de la couche. Ainsi, si les atomes arrivent selon un angle α par rapport à la normale au substrat, les colonnes vont croître selon un angle β inférieur à α .

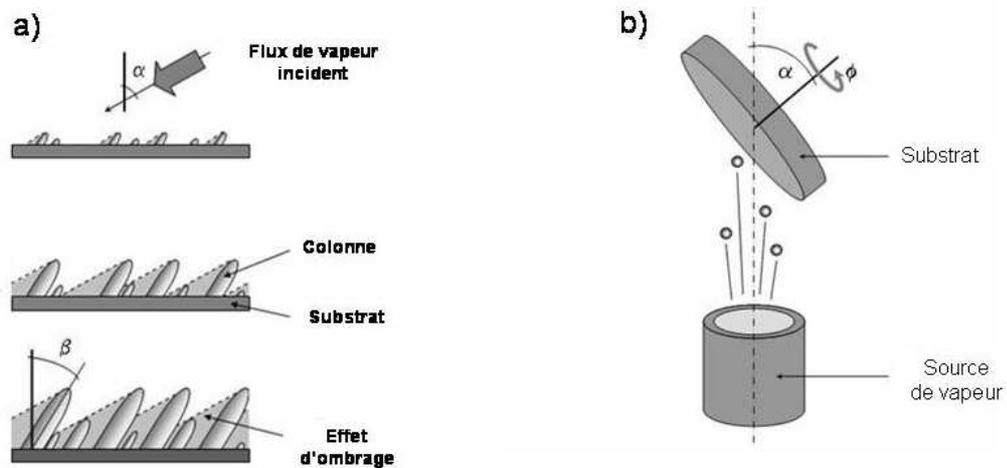


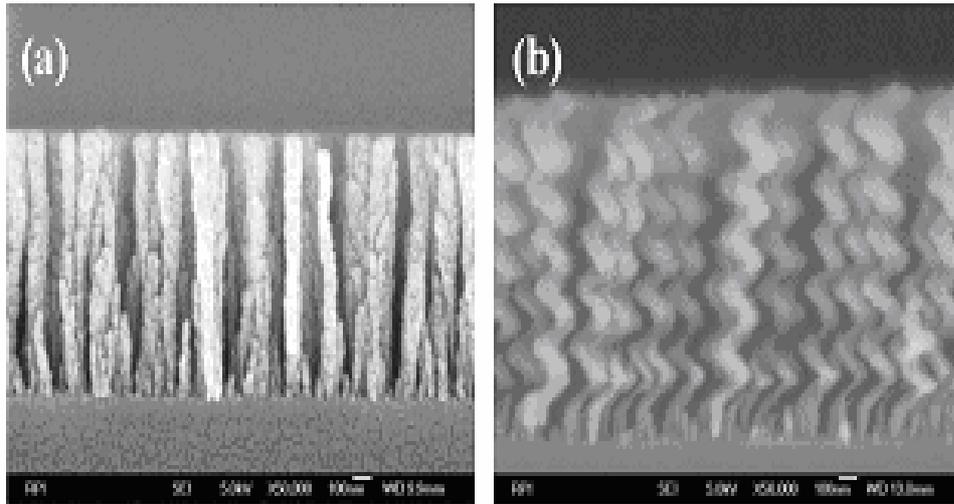
Figure I.8°: a) Croissance orientée de colonnes sur un substrat. Les particules incidentes arrivent selon un angle α par rapport à la normale au substrat. Une compétition de croissance a lieu entre colonnes suite à l'effet d'ombrage créé par les colonnes elles-mêmes.

b) Angle d'incidence α et vitesse de rotation ϕ sont les deux paramètres clés de la technique **GLAD**.

Sous un angle d'incidence supérieur à 70° , le phénomène d'ombrage atomique devient accentué, par conséquent, un film poreux de colonnes isolées et inclinées se forme.

Plusieurs nanostructures peuvent être réalisées par la technique **GLAD** en contrôlant l'angle de déposition, le taux de déposition, la vitesse de rotation du substrat, les paramètres spécifiques au matériau telle que la surface de diffusion.

La figure **I.9** montre différentes géométries tridimensionnelles fabriquées récemment [24] par la technique **GLAD**.



(a) Nanocolonnes (angle d'incidence grand et rotation rapide du substrat).

(b) Nanohélices (rotation lente du substrat).

Figure I.9 : Image des sections verticales de quelques nanostructures en silicium obtenues par la technique **GLAD** vues au MEB [24].

VII. 1. 1. Quelques architectures produites :

La technique **GLAD** permet donc de contrôler l'architecture de films minces à des échelles micro et nanométriques. Les structures produites sont : **a)** colonnaires inclinées en maintenant les angles α et ϕ constants; **b)** en zigzag en alternant l'angle d'incidence du flux de particules de $+\alpha$ à $-\alpha$ tout en gardant ϕ constant; **c)** spiralées ou hélicoïdales grâce à une rotation continue selon ϕ à angle d'incidence α constant (Figure **I.10**).

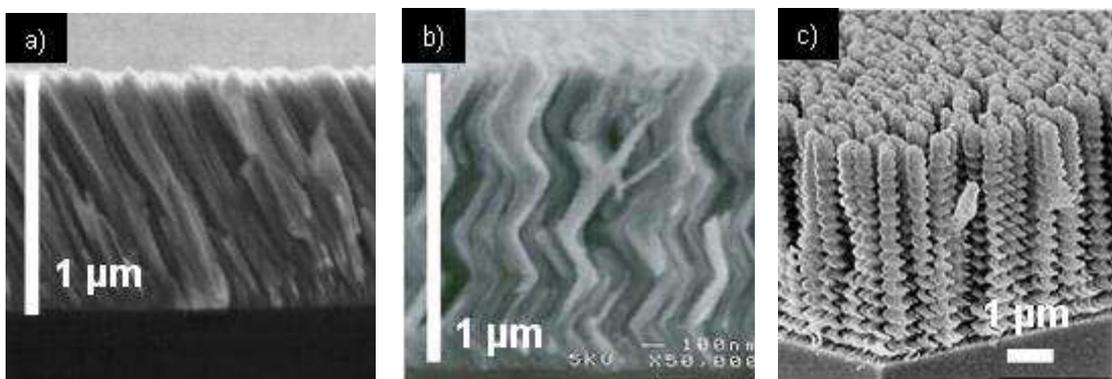


Figure I.10°: Quelques architectures produites par la technique **GLAD**°: **a)** Chrome incliné [46]; **b)** Chrome en zigzag [47]; **c)** MgF_2 en spirale [48].

VII. 1. 2. Un exemple de propriétés optiques*

Des filtres optiques peuvent être réalisés par la technique *GLAD*. Certains auteurs se sont intéressés à élaborer des filtres présentant des profils d'indice périodiques en fonction de l'épaisseur du film [49]. Leur fabrication est basée sur une oscillation périodique de l'angle d'incidence α du flux de vapeur lors de la phase de dépôt. Dans le même temps, la vitesse de rotation du substrat ϕ est suffisamment rapide (*Nombre de tours/h* élevé) pour produire une structure colonnaire dans laquelle le diamètre des colonnes varie aussi périodiquement (Figure *I.11.a*).

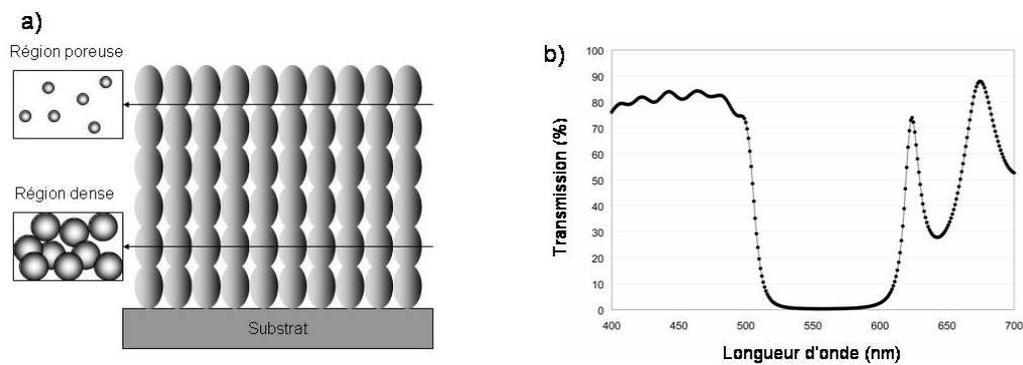


Figure I.11 : a) Représentation schématique d'un filtre optique produit par un film colonnaire où le diamètre des colonnes varie périodiquement sur l'épaisseur du film. La densité et donc l'indice de réfraction varient périodiquement sur toute l'épaisseur du film.

b) Transmission optique dans le domaine visible d'un film en dioxyde de titane.

L'architecture colonnaire ainsi créée est une alternance périodique de régions denses et poreuses (Figure *I.11.a*). Au final, le système produit constitue un filtre optique « Rugate », caractérisé par une variation sinusoïdale de l'indice de réfraction à travers la couche. La transmission optique du filtre dans le domaine visible (Figure *I.11.b*) présente alors une bande d'absorption dans la gamme 500 à 625 nm. En jouant sur le profil d'indice de réfraction, la nature du matériau déposé, l'angle d'incidence α et la vitesse de rotation ϕ , la position et la largeur de la bande absorbante peuvent être facilement modifiées.

VII. 2. Déposition à angle oblique sans rotation :

Quand un film est déposé sur un substrat stationnaire et incliné, le flux arrive à la surface sous incidence non normale, une microstructure colonnaire inclinée est produite.

L'inclinaison des colonnes (β) dépend de plusieurs facteurs y compris le matériau et les conditions de déposition telles que la température du substrat et du film déposé, la distribution angulaire du flux et la composition et la pression du gaz (Figure **I.12**).

On admet qu'il existe une relation fixe entre l'angle de flux et l'angle d'inclinaison des colonnes. Cette relation est complexe et encore non comprise. Cependant, différents modèles sont proposés pour exprimer cette relation. La règle de la demi tangente $\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha$ est une relation simple valable aux angles d'incidences proches de la normale au substrat.

En se basant sur une analyse géométrique, *Tait* [50] a proposé une relation donnant des résultats précis pour des angles largement obliques :

$$\beta = \alpha - \arcsin \left[1 - \frac{\cos(\alpha)}{2} \right] \quad (\text{I.4})$$

Pour fabriquer un film mince avec angle de colonne spécifique, on choisit simplement l'angle désiré (β) et on lit sur le graphe de *Tait* l'angle de flux (α) nécessaire (Figure **I.13**).

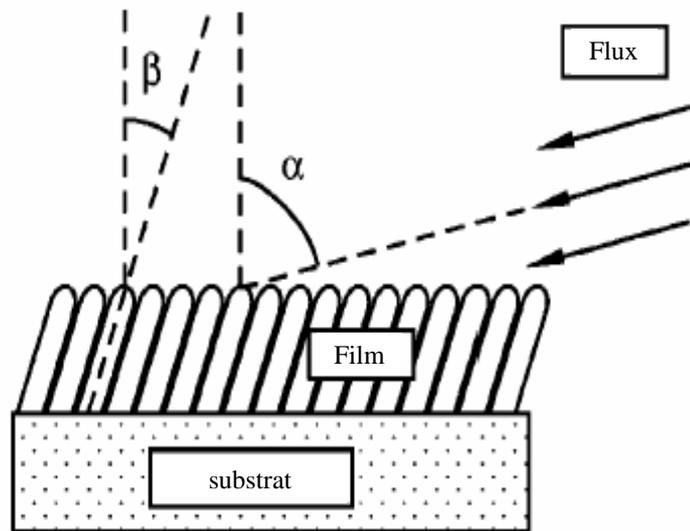


Figure I.12 : Schéma d'angles d'incidence α du flux de vapeur et d'orientation β du film mesurés à partir de la normale au substrat.

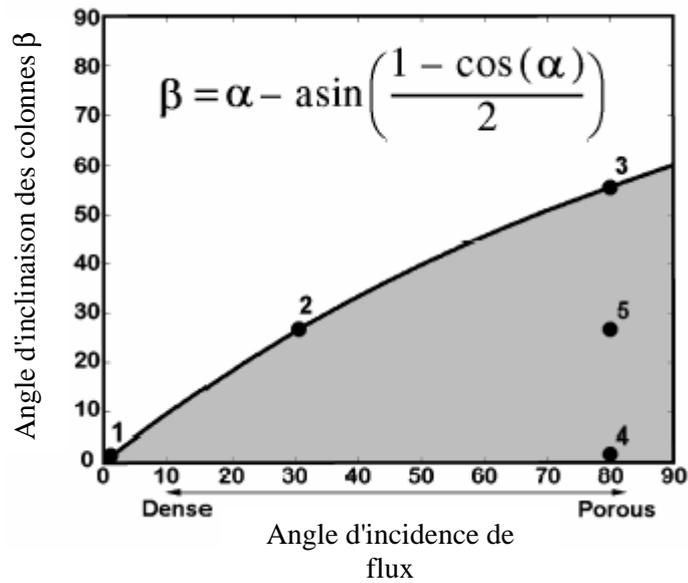


Figure I.13 : Variation d'angle d'inclinaison des colonnes en fonction d'angle d'incidence de flux de vapeur donnée par la relation de Tait.

Cette dépendance directe entre l'angle de flux et l'angle des colonnes d'une part, et la porosité du film d'autre part restreint la diversité des microstructures obtenues. Par exemple, on ne peut pas obtenir un film (représenté par le point 4 sur la figure I.13) avec une structure de colonnes verticales ($\beta = 0$) dont la porosité est celle d'un film déposé à un angle de flux $\alpha = 80^\circ$. De même, le point 5, qui représente un film avec angle de colonnes égal à 26° et une porosité d'un film déposé à un angle de flux à 80° qui n'est pas réalisable.

Avec un substrat stationnaire, on ne peut pas contrôler l'inclinaison des colonnes sans influencer la densité du film.

Plus l'angle d'incidence est grand, plus la densité du film diminue, sa porosité augmente et l'inclinaison des colonnes augmente. La figure I.14 illustre cet effet.

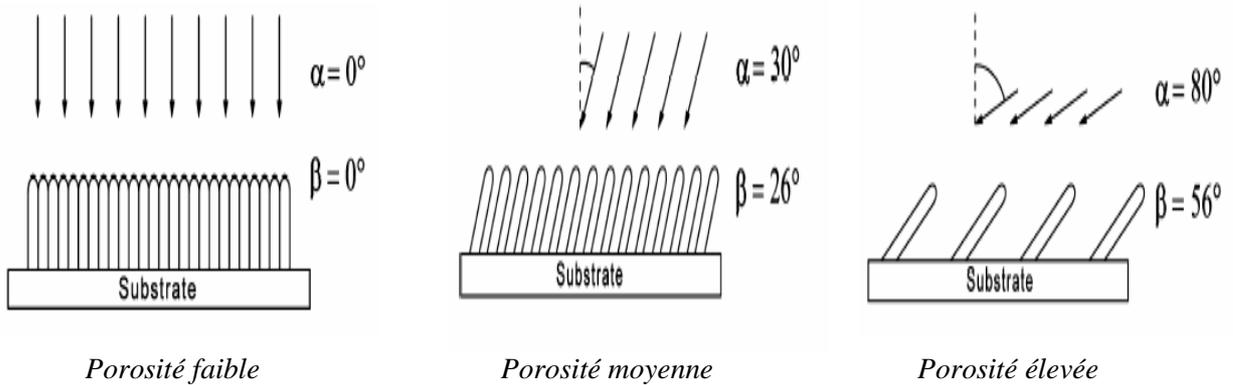


Figure I.14 : Effet de l'inclinaison du substrat sur la porosité du film.

A titre d'exemple, nous montrons sur la figure **I.15** des couches minces de chrome déposées sous un angle oblique élevé.

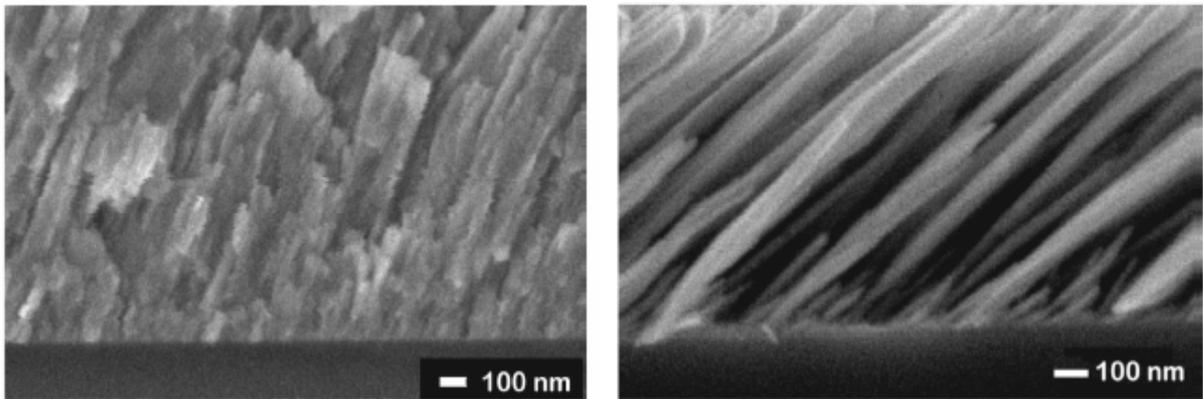


Figure I.15 : Couches minces de Cr déposées sous un angle oblique élevé sur des substrats stationnaires [50*].

VII. 3. Déposition à angle oblique avec rotation du substrat :

La vitesse de rotation du substrat détermine la nature de la microstructure obtenue. Si on utilise une vitesse faible, on obtient une microstructure hélicoïdale. Avec une rotation rapide, la nature hélicoïdale disparaît et on obtient des colonnes verticales. En fait, en faisant tourner le substrat rapidement, le flux du matériau semble arriver de toutes les directions azimutales avec proportions égales et sous une incidence oblique constante. Le film résultant possède une microstructure colonnaire verticale ($\beta=0$) quelque soit l'angle d'incidence du flux [51].

Pour mieux contrôler l'inclinaison des colonnes indépendamment de la densité du film, c'est-à-dire indépendamment de l'angle d'incidence, plusieurs méthodes se basant sur le mouvement contrôlé de la rotation du substrat sont proposées.

VIII. Choix du matériau et technique d'élaboration :

Dans le système de conversion photovoltaïque, l'optimisation du rendement énergétique fixe la nature du matériau car l'énergie lumineuse convertible en énergie électrique dépend des valeurs de la bande interdite du semi conducteur. Par exemple le silicium (1.1 eV), le CuInS_2 (1.5 eV) et le CuInSe_2 (1.04 eV) donnent des rendements de conversion se trouvant dans la zone optimale. Toutefois, le choix définitif du matériau (absorbeur) pour la réalisation de composants photovoltaïques dépend :

- ✿ De la nature de la structure de bande qui doit être directe.
- ✿ Du gap entre 1.1 et 1.7 eV .
- ✿ Du degré de toxicité du matériau.
- ✿ De la technologie d'élaboration, de la reproductibilité des dépôts et du pouvoir de réalisation de grandes surfaces stables.
- ✿ Du rendement de conversion photovoltaïque.

Le matériau satisfaisant toutes ces exigences n'est pas encore trouvé mais de nombreux semi conducteurs peuvent toutefois être choisis.

IX. Les matériaux ternaires chalcopyrites :

Les matériaux semi conducteurs chalcopyrites de la famille $I\text{-III-VI}_2$ ont une largeur de bande interdite ("gap" direct) compris entre 1.0 et 1.6 eV qui permet une forte absorption des radiations solaires dans le visible. Des rendements de conversion records, supérieurs à 18% , ont été obtenus récemment sur des cellules de petites surfaces.

IX. 1. Généralités sur les éléments de base :

Dans le tableau **I.1**, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cuivre (Cu), Indium (In) et Soufre (S), utilisés dans la synthèse du matériau CuInS_2 :

Paramètres	Cu	In	S
Masse atomique (g/mole)	63.546	114.818	32.066
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Ne] 3s ² 3p ⁴
Densité à 300 K (g/cm ³)	8.96	7.31	2.06
Température de fusion (°C)	1083.4	156.61	119.6
Température d'ébullition (°C)	2595	2080	444.67
Conductivité :			
Electrique ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	59.6x10 ⁶	11.6x10 ⁶	0.5x10 ¹⁵
Thermique (W/mK)	401	81.6	0.269
Potentiel d'ionisation (I ^{re}) (eV)	7.726	5.786	10.360
Electronégativité	1.9	1.78	2.58
Rayons atomique (pm)	127.8	155 - 162.6	103.5 - 109

Tableau I.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In et S.

IX. 2. Structure cristalline de CuInS₂:

Le CuInS₂ est un semi conducteur qui peut cristalliser dans deux structures : la structure chalcopirite ou la structure sphalérite [52].

Les chalcopirites ternaires I-III-VI₂ (I=Cu, Ag; III=Al, Ga, In, Tl; et VI=S, Se, Te), forment un grand groupe de semi conducteurs caractérisé par des propriétés structurales, chimiques et électroniques importantes. Leur structure cristalline $\bar{1}42d$ (8 atomes par maille unitaire primitive) est étroitement liée à celle des analogues binaires du réseau Zinc Blende [53].

La sphalérite est également connue sous le nom de Zinc Blende de même ses propriétés sont conforme à celles du Zinc Blende.

Les propriétés uniques des chalcopirites sont liées fondamentalement à trois différences structurales par rapport à la structure de Zinc Blende (Voir figure I.16 et I.17).

Premièrement, l'existence de deux genres de cations (I et III), entraîne l'existence de deux types de liaisons chimique de base, I-VI et III-VI, en général de longueurs différentes $R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$.

Deuxièmement, chaque anion VI est lié à 2 cations I et 2 cations III, inversement chaque cation est lié à 4 anions en formant un tétraèdre. La différence de la nature des interactions cation - cation (I-III), cation - anion (I-VI) et (III-VI) fait apparaître un rapport de

distorsion $\eta = c/2a$, avec a paramètre de maille selon l'axe perpendiculaire à z et c paramètre de maille suivant z .

Troisièmement : les anions sont décalés d'un facteur u par rapport à leur site idéal dans le tétraèdre [54].

La symétrie réduite, due à deux genres de cations, mène à une maille élémentaire de huit atomes dans la structure chalcopyrite comparée à une cellule élémentaire de deux atomes dans la structure de zinc blende.

Dans le cas spécifique de $CuInS_2$, la liaison de $Cu-S$ a une longueur de 0.2335 nm , alors que la liaison $In-S$ est de 0.2464 nm [55]. Les atomes de soufre s'éloignent des atomes d'indium vers les atomes de cuivre ayant pour conséquence une maille étirée avec un paramètre de distorsion $\eta = c/2a = 1.0065$, lié à un paramètre de déplacement d'anion $u = 0.214$ [56].

Les propriétés électroniques et structurales des chalcopyrites sont régies par les degrés de liberté additionnels structuraux (η , u) et chimiques ($I \neq III$) par rapport à leurs analogues binaires [54].

Des propriétés structurales et optiques de quelques matériaux chalcopyrite à base de cuivre sont comparées dans le tableau I.2.

<i>Composé ternaire</i>	<i>a=b (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	<i>η</i>	<i>u</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>CuInS₂</i>	<i>0.5523</i>	<i>1.1118</i>	<i>1.0065</i>	<i>0.214</i>	<i>1.53</i>
<i>CuInSe₂</i>	<i>0.5784</i>	<i>1.1614</i>	<i>1.004</i>	<i>0.224</i>	<i>1.04</i>
<i>CuGaSe₂</i>	<i>0.5614</i>	<i>1.1032</i>	<i>0.9825</i>	<i>0.250</i>	<i>1.68</i>
<i>CuAlSe₂</i>	<i>0.5602</i>	<i>1.0946</i>	<i>0.977</i>	<i>0.269</i>	<i>2.71</i>
<i>CuGaS₂</i>	<i>0.5356</i>	<i>1.0433</i>	<i>0.974</i>	<i>0.275</i>	<i>2.43</i>
<i>CuAlS₂</i>	<i>0.5334</i>	<i>1.0444</i>	<i>0.979</i>	<i>0.275</i>	<i>3.49</i>

Tableau I.2 : Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires à base de cuivre Cu-III-VI₂ observée à la température ambiante [54, 57].

Nous distinguons deux groupes de ternaires chalcopyrites : ceux de faibles largeurs de bandes interdites (gap) tels que $CuInS_2$, $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ matériaux absorbeur dans les dispositifs solaires et ceux de larges bandes interdites comme $CuAlSe_2$, $CuGaS_2$ et $CuAlS_2$ qui

sont des matériaux transparent dans le domaine visible utilisés comme fenêtre optiques dans les dispositifs solaires. *Goryunova et al [58]* sont les premiers à s'intéresser aux propriétés optiques et les effets laser de ces composés [59].

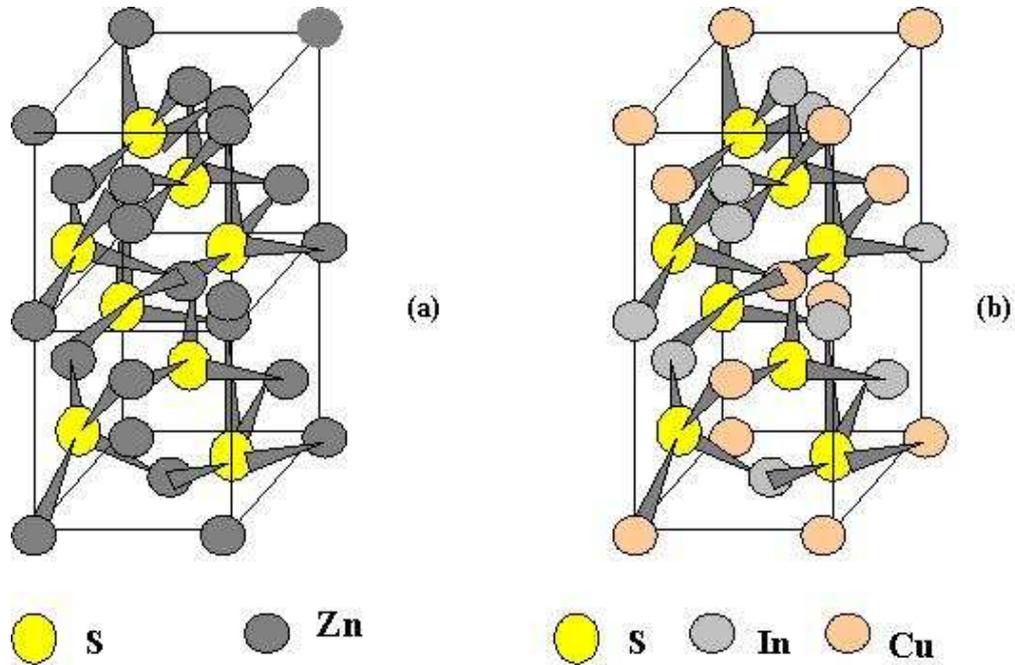


Figure I.16 : Structure chalcopyrite (b) déduite de celle de la sphalérite (a) représentée ici en maille double.

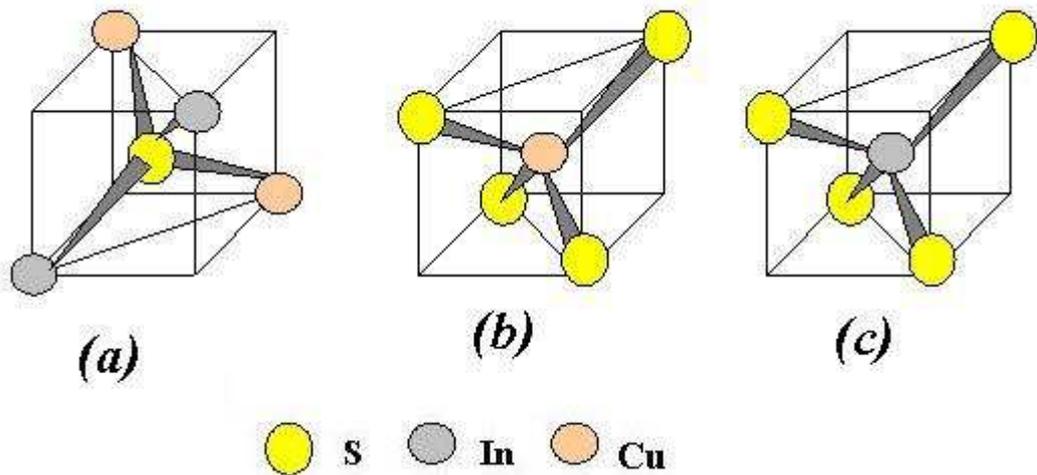


Figure I. 17 : Liaison entre les atomes S-Cu et S-In (a), Cu-S (b) et In-S (c).

IX. 3. Propriétés physiques du matériau chalcopyrite $CuInS_2$:

IX. 3. 1. Propriétés électroniques et optiques :

Les structures électroniques de bande des chalcopyrites ternaires à base de cuivre plus particulièrement le $CuInS_2$ ont été théoriquement étudiées par *Jaffe et Zunger* [54, 57]. Le calcul de l'énergie de gap des chalcopyrites à base de cuivre $Cu-III-VI_2$ est imposé essentiellement par deux facteurs.

- ✘ Le premier est un facteur purement structural, provoqué par la distorsion tétragonale $\eta = c/2a \neq 1$, et un déplacement d'anion des sites tétraédrique idéales, $u \neq 1/4$. Ces paramètres, en particulier u déterminent l'énergie de gap du système. Même une légère augmentation à partir de sa valeur idéale Zinc Blende entraîne une polarisation ionique substantielle des liaisons provoquant une augmentation remarquable de l'énergie de gap. L'effet de ce facteur est montré dans le tableau **I.2** où u et l'énergie de gap de six composés $Cu-III-VI_2$ typiques sont représentés.
- ✘ Le second facteur est un facteur électronique. Une grande influence de la configuration électronique du cuivre ($3d$) sur la bande de valence, a été établie pour les chalcopyrites $Cu-III-VI_2$. Ces états ($3d$) forment une hybridation avec les états des éléments du groupe VI . En effet, vu que l'état électronique d se trouve dans la moitié supérieure de la bande de valence, il est responsable, en partie, de la réduction de l'énergie de gap.

Une structure de bande schématique de $CuInS_2$ est représentée sur la figure **I.18**, avec la notation des contributions orbitales atomiques. La bande de valence est séparée en deux parties, la partie supérieure atteint $5 eV$ et celle du bas est située autour de $7 eV$. Les orbitales ($3d$) du cuivre et ($3p$) du soufre de la liaison $Cu-S$ contribuent à la partie supérieure de la bande de valence, alors que les orbitales ($3p$) de soufre et ($4p$) d'indium de la liaison $In-S$ forment la partie basse de la bande de valence. Autour de $12 eV$, une bande est formée à partir des états ($3s$) de soufre et une bande étroite est aussi engendrée près de $17 eV$ des orbitales ($4d$) de l'indium. Toutefois, la bande de conduction est formée à partir des orbitales ($3p$) de soufre et ($5s$) d'indium [11]. Ce calcul théorique de la structure de bande de $CuInS_2$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie de la photoémission des Rayons X et de la structure de bande de valence [60, 61]. Dans ce calcul, cependant on sous-estime la valeur de la bande interdite par rapport à celle calculée expérimentalement.

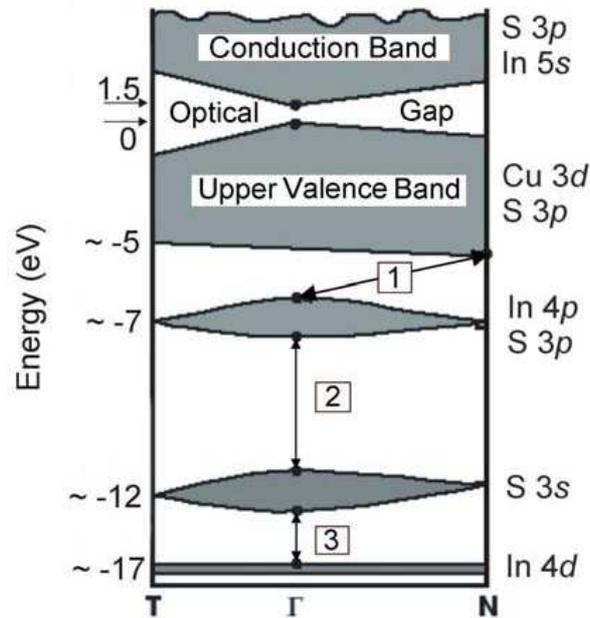


Figure I.18 : Structure de bande d'énergie du CuInS_2 , avec l'indication des contributions orbitales atomiques [11].

Le CuInS_2 est un semi conducteur de gap direct. Des énergies de gap de 1.55 et 1.53 eV ont été trouvées respectivement, pour les cristaux massifs à basse température (2 K) et à température ambiante. Pour les couches minces de CuInS_2 préparées par diverses techniques, une variation de l'énergie de gap entre 1.38 et 1.55 eV a été rapportée [62-68]. Comme il est prévu pour les semi conducteurs, l'énergie de gap des couches minces de CuInS_2 diminue avec l'augmentation de la température et peut être représentée dans le domaine des températures (77-300) K par la relation :

$$E_g = E_{g0} - \frac{\beta T^2}{(T + \alpha)} \quad (\text{I.5})$$

Où :

E_{g0} : Energie de gap initiale ($E_{g0} = 1.62 \text{ eV}$), α et β sont des constantes, $\alpha = 231.54 \text{ K}$, $\beta = 4.3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ [68].

Au seuil d'absorption fondamentale, le CuInS_2 possède un coefficient d'absorption entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} . Il peut alors absorber la lumière incidente avec des photons ayant des énergies supérieures à la bande interdite.

D'autre part, Tuttle *et al.* [69] ont montré que les propriétés optiques des matériaux sont influencées par les écarts à la stoechiométrie.

IX. 3. 2. Propriétés électriques :

Plusieurs études sur les propriétés électriques des cristaux de $CuInS_2$ ainsi que des couches minces de $CuInS_2$ ont été rapportés [70-75]. A la différence de ses analogues binaires II-VI qui sont normalement de type n , le $CuInS_2$ peut être soit de type p , soit de type n et cela dépend de sa composition c'est-à-dire de la déviation de sa stoechiométrie et de sa moléularité.

Pour les monocristaux de $CuInS_2$ un comportement p est observé ($\rho \approx 1-5\Omega cm, \mu \approx 15-20 cm^2/Vs$) pour un recuit sous atmosphère de soufre, tandis qu'un type n caractérisé par ($\rho \approx 1\Omega cm, \mu \approx 100-200 cm^2/Vs$) est observé suite à un recuit dans l'indium ou $(Cu + In)$ avec un minimum de pression de soufre [70, 71]. De même pour les couches minces de $CuInS_2$ un comportement p ($\rho \approx 0.01-500\Omega cm, \mu \approx 0.025-95 cm^2/Vs$) est obtenu pour un excès de soufre alors qu'un déficit en soufre et un excès d'indium engendre un comportement n ($\rho \approx 0.01-4.9 \times 10^4 \Omega cm, \mu \approx 0.032-240 cm^2/Vs$) [75].

<i>Nature de défaut</i>	<i>Affectation de défaut</i>	<i>Energie d'ionisation (eV)</i>	<i>Références</i>
<i>Accepteur</i>	V_{Cu}	0.10	[76-79]
<i>Accepteur</i>	V_{In}	0.15	[71, 80-83]
<i>Donneur</i>	V_S (ou In_{Cu})	0.035	[77, 81-84]
<i>Donneur</i>	In_i (ou In_{Cu})	0.072	[81, 82]
<i>Donneur</i>	In_{Cu}	0.145 (0.16)	[76, 77, 85]

Tableau I.3 : Les défauts et leurs énergies de formation dans le $CuInS_2$.

Le comportement observé du type de conduction de $CuInS_2$ peut être compris sur la base des énergies de formation des défauts et le diagramme de phase du ternaire $Cu-In-S$. Les niveaux des défauts donneurs et accepteurs de $CuInS_2$ sont résumés dans le tableau I.3. Un schéma de diagramme de phase ternaire $Cu-In-S$ indiquant le type de porteurs majoritaires dans la région $CuInS_2$ stoechiométrique déduit du système $Cu-In-Se$ [86] est présenté sur la figure I.19. Les couches minces riches en soufre contenant aussi bien des lacunes de cuivre et

d'indium devront être de type p . Les couches riches en indium et présentant un défaut de soufre devrait être dominée aussi bien par des défauts d'antisite donneur (Indium sur un site de cuivre) que par des lacunes de soufre (aussi donneur). Ainsi la conduction observée est de type n . Les couches minces riches en cuivre renfermant du soufre près de la ligne d'attache pseudobinaire présentant des défauts d'antisite de type accepteur (Cuivre sur un site d'indium) ainsi que des lacunes d'indium manifestant une conduction prédominante de type p . D'autre part, les couches riches en indium avec un contenu en soufre près de la ligne d'attache pseudobinaire présentent des défauts d'antisite donneur (Indium sur un site de cuivre) et des lacunes de cuivre (accepteur). Ces deux défauts sont de charge opposée et le matériau peut avoir un caractère compensé intrinsèque de type n ou éventuellement de type p .

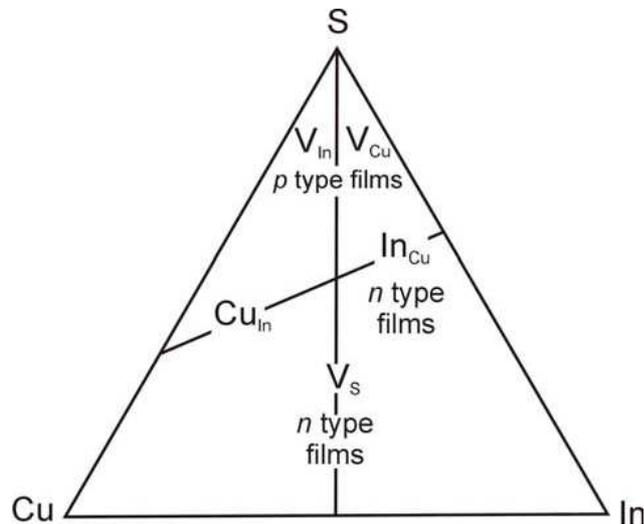


Figure I.19 : Un diagramme schématisé de phase ternaire Cu-In-S présentant les défauts et le type de conduction autour de $CuInS_2$ [86].

Dans le tableau I.4, nous présentons les propriétés de transport électrique (La résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité de Hall) des monocristaux et des couches minces de $CuInS_2$.

	monocristaux			Couches minces		
	ρ (Ωcm)	n,p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ (Ωcm)	n,p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
Type n	1	$3.7 \times 10^{12} - 3.5 \times 10^{17}$	100-200	$0.01 - 4.9 \times 10^4$	$4.0 \times 10^{12} - 10^{19}$	0.032-240
Type p	1-5	$5.2 \times 10^{15} - 1.0 \times 10^{17}$	15-20	0.01-500	$10^{13} - 10^{20}$	0.025-95

Tableau I.4 : Résumé des propriétés de transport électrique, telles que la résistivité, la concentration des porteurs, et la mobilité de Hall, des monocristaux et des couches minces de $CuInS_2$.

X. 4. Caractéristiques intéressantes du $CuInS_2$:

Parmi les caractéristiques intéressantes du $CuInS_2$, nous citons :

- Un gap de 1.5 eV, valeur pour laquelle le rendement des photopiles solaires est optimum. De plus, ce gap est direct, donc un rendement quantique élevé.
- Un coefficient d'absorption qui avoisine $10^5 cm^{-1}$ dans le domaine du visible [87].
- La possibilité d'obtenir une bonne conductivité p ou n permet de fabriquer des homojonctions.
- La substitution de sélénium (Se) par le soufre (S) dans la technologie de $CuInSe_2$ permet de réduire le coût de fabrication [88].
- Le remplacement du sélénium (Se) par le soufre (S) permet d'augmenter le gap du matériau de 1.04 à 1.5 eV, ceci augmente la tension de circuit ouvert de la cellule.
- Un gap élevé favorise la réponse du dispositif à des températures élevées et améliore la réponse dans la gamme spectrale du bleu.
- Une bonne stabilité chimique.
- Ce matériau ne contient pas d'éléments toxiques, il n'a pas d'effets négatifs sur l'environnement [87].

Le **tableau I.5** montre les rendements théoriques et réels des cellules photovoltaïques à base de matériaux chalcopyrites.

<i>Matériaux</i>	<i>η théorique (%)</i>	<i>η réel (%)</i>
<i>CuInSe₂</i>	25	13.5
<i>Cu(In,Ga)Se₂</i>	27.5	18.8
<i>CuInS₂</i>	28.5	11.4
<i>CuGaSe₂</i>	26	8.7

Tableau I.5 : Rendements théoriques et réels des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites [89].

Chapitre II :

Procédures Expérimentales

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la procédure d'élaboration des couches minces de $CuInS_2$, par la technique *GLAD*. Puis, nous faisons une brève description des techniques expérimentales d'analyses utilisées pour l'étude de la caractérisation structurale, morphologique et optique des couches.

La seconde partie présente les différentes techniques expérimentales qui ont servi pour préparer les couches coévaporées et les monocristaux de $CuInS_2$, ainsi que leurs caractérisations électriques et optiques.

Partie 1.

La méthode *Glancing Angle Deposition (GLAD)* a été utilisée pour élaborer des couches minces du matériau $CuInS_2$ à partir de la poudre préalablement synthétisée, et évaporé sous vide.

I. Evaporation thermique sous vide :

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes : celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

La technique d'évaporation thermique est très simple, elle consiste à chauffer par effet *Joule* un matériau, une fois vaporisé, va se déposer sur des substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset.

En théorie, la condensation n'est possible que lorsque le substrat est plus froid que la source émettrice. Cette condensation n'est encore possible qu'au delà d'une température critique du substrat qui dépend du flux des vapeurs incidentes. En effet, les atomes déposés possèdent une durée de vie sur la surface du substrat après laquelle ils seront réévaporés. Lorsque cette durée est suffisante pour permettre à d'autres atomes de se condenser, l'énergie nécessaire à la réévaporation de ces derniers augmente. La croissance prend alors naissance autour des premiers germes d'atomes et s'améliore au fur et à mesure que l'évaporation dure. Néanmoins le processus de condensation dépend de plusieurs paramètres physiques associés à la méthode de fabrication.

I. 1. La pression :

En règle générale, d'après le diagramme pression-température des matériaux stables, le point de fusion se déplace vers les basses températures lorsque la pression diminue, ceci permet de volatiliser des corps à haut point de fusion difficile à atteindre à pression ordinaire.

I. 2. La vitesse de la croissance :

C'est un paramètre fondamental dans toutes les techniques de croissance, car il détermine à la fois la morphologie, la composition et le degré de contamination du dépôt. En effet, on montre que la tendance à la formation d'agglomérats au niveau du dépôt augmente lorsque la vitesse d'évaporation diminue. Réciproquement, sa texture est d'autant plus compacte que la vitesse augmente. La couche est d'autant plus pure et moins granuleuse que sa formation est rapide.

I. 3. Le substrat :

Les propriétés physico-chimiques (Coefficient de dilatation thermique, composition chimique) et topologiques (Etat de surface, rugosité, planéité du substrat) influencent considérablement les caractéristiques du dépôt, telles que l'adhérence, la composition et même la cinétique de sa croissance et l'orientation privilégiée de son réseau.

D'autre part, la température du substrat contrôle directement la mobilité des atomes condensés sur la couche en formation, et par conséquent, le taux de croissance de cette dernière, la taille des grains et sa texture. Un substrat refroidi favorise la formation des structures amorphes.

Enfin, il est évident que plus la distance séparant le substrat de la source est grande, plus le flux d'atomes arrivant au substrat sans collision est faible. Ainsi, la position du substrat influe sur les propriétés de la couche.

II. Description du montage d'évaporation :

Un appareil d'évaporation sous vide (Figure II.1) comprend les sous ensembles suivants :

- ❖ Chambre à vide.
- ❖ Groupe de pompage à vide de type « *ALCATEL* » dans lequel le vide primaire (10^{-3} Torr) est réalisé à l'aide d'une pompe de type « *ELNOR* ».
- ❖ Le vide secondaire s'obtient grâce à une pompe de diffusion d'huile munie d'un piège d'azote liquide.
- ❖ Appareils de mesures de vide.
- ❖ Sources d'évaporation.
- ❖ Dispositif de rotation du substrat.
- ❖ Dispositif de chauffage.



Figure II.1 : Schéma de l'évaporateur thermique sous vide.

II. 1. Chambre à vide :

Elle peut être soit une simple cloche en verre, soit une enceinte cubique en acier inoxydable.

II. 2. Groupe de pompage :

Les quantités de gaz à pomper pendant une évaporation sont importantes : le gaz émanant des parois de la chambre à vide qui vont dégazer à la suite de leur élévation de température et le gaz provenant de chauffage de la source d'évaporation. Il faut donc utiliser un groupe de pompage puissant, basé en général sur une pompe à diffusion de huile et reliée à la chambre à vide par un piège d'azote liquide. La pompe primaire doit être largement dimensionnée et impérativement équipée d'un filtre efficace dans la canalisation de prévidage qui la relie à la chambre à vide.

II. 3. Mesures des pressions :

Pour mesurer les pressions totales, il faut utiliser un système combiné avec deux jauges thermiques; l'une « Jauge ionique » pour mesurer la pression au refoulement de la pompe à diffusion, l'autre « Jauge penning » pour la pression dans la cloche pendant le

prévidage, afin de connaître à quel moment isoler la pompe primaire et ouvrir la pompe à diffusion.

Il est recommandé d'utiliser un petit analyseur de gaz résiduels (type spectromètre de masse) qui peut être monté directement sur la cloche afin de détecter immédiatement l'apparition de fuite dans le système.

II. 4. Source d'évaporation :

Les sources d'évaporation sont classées selon le mode de chauffage pour faire passer le solide ou le liquide à évaporer à la phase vapeur, c'est ainsi que l'on parle de source à effet de *Joule*, à bombardement électronique, à induction, à laser...

Il est très important de noter qu'il n'existe pas de source universelle, c'est-à-dire pouvant évaporer tout type de matériaux pour les raisons suivantes :

❖ Les interactions chimiques entre le matériau à évaporer et le matériau de la source donneraient des impuretés dans les couches déposées. Par exemple, si on évapore des matériaux réactifs tels que le Zirconium ou le Titane dans un creuset en monoxyde de Magnésium *MgO*, on aura des contaminations *Mg* et *O* au dépôt.

❖ Des réactions entre les sources métalliques telles que le Tungstène (*W*) ou le Tantale (*Ta*) peuvent produire avec certains matériaux à évaporer tels que le Titane. Dans certains cas, à hautes températures, deux métaux peuvent se dissoudre mutuellement, ce qui entraîne la cassure de la source.

Il existe une grande gamme de sources d'évaporation, mais dans cette étude on ne va s'intéresser qu'aux sources à résistances dites aussi à effet *Joule* : les formes les plus simples de ces sources sont les fils et les feuilles de matériaux réfractaires « Tungstène, Tantale et Molybdène ».

Dans le tableau **II.1**, on donne quelques propriétés de quelques matériaux à utiliser comme sources d'évaporation.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Tungstène (W)</i>	<i>Molybdène (Mo)</i>	<i>Tantale (Ta)</i>
<i>Point de fusion (°C)</i>	3380	2610	3000
<i>Résistance électrique ($10^{-6} \Omega/cm$)</i>			
⊗ à 20 °C	5.5	5.7	13.7
⊗ à 1000 °C	33	32	54
⊗ à 2000 °C	66	62	87
<i>Expansion thermique</i>			
⊗ de 0 à 1000 °C	0.5	0.5	0.7
⊗ de 0 à 2000 °C	1.1	1.2	1.5

Tableau II.1 : Caractéristiques des métaux réfractaires des creusets.

II. 5. Dispositif de rotation du substrat :

Pour mettre le substrat en rotation, on a utilisé un moteur asynchrone monophasé de vitesse 12.5 tr/min (0.208 tr/s). Le moteur utilisé lors de l'expérience est fixé sur un support approprié fabriqué en acier inoxydable (Figure II.2). Ce support peut pivoter de façon qu'on puisse faire varier l'inclinaison par rapport au flux des vapeurs. Dans cette étude, l'angle α est choisi égal à 0°, 20°, 40°, 60°, 80°.

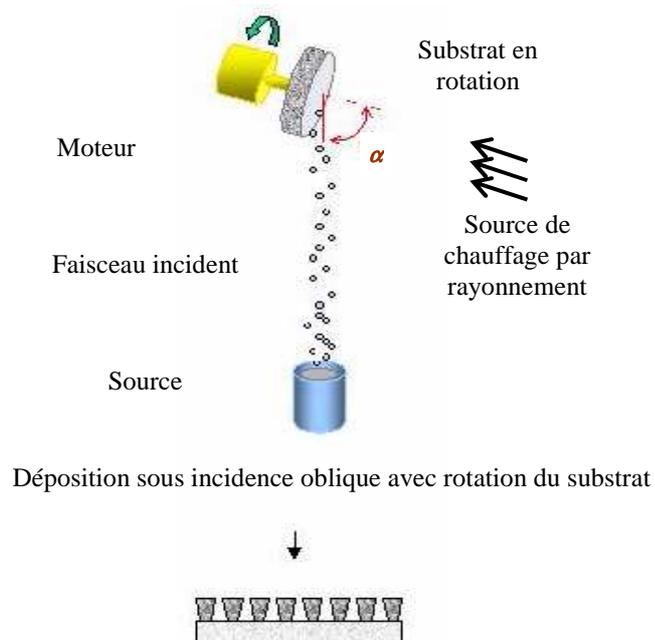


Figure II.2 : Dispositif de la technique GLAD.

II. 6. Dispositif de chauffage :

Pour chauffer le substrat, on a utilisé deux lampes halogènes de puissance 300 W disposées symétriquement de part et d'autre du substrat. Ces deux lampes sont fixées au dessous du substrat. La lumière rayonnée est concentrée sur le substrat par le biais de deux réflecteurs en V fabriqués en acier inoxydable qui résiste à des températures élevées. Une source de tension variable permet d'atteindre différentes températures.

Pour une tension constante, la température du substrat croit en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur constante : c'est l'équilibre thermique. On donne à la figure **II.3** les profils de température du substrat pour plusieurs tensions d'alimentation des lampes de chauffage.

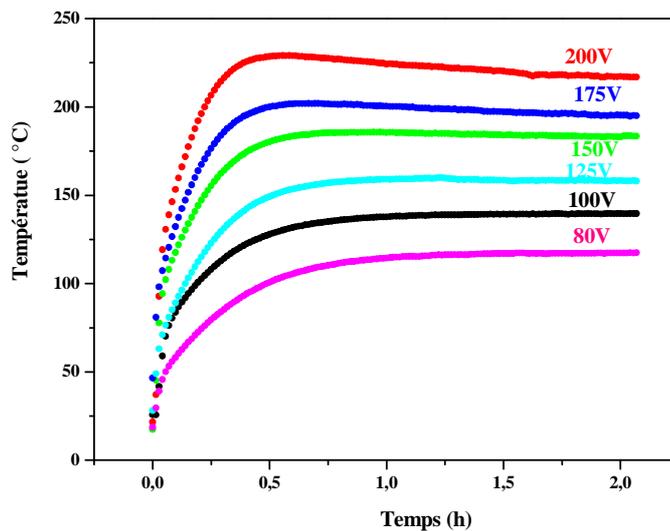


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage.

La figure **II.4** montre la variation de la température en fonction de la tension appliquée aux lampes de chauffage. Il est clair que cette variation d'allure linéaire peut servir avec une bonne approximation comme courbe d'étalonnage d'équation : $T = 0.8 * V + 56.6$.

En effet, dans cette étude les échantillons sont préparés à une température égale à 200 °C, c'est-à-dire une tension d'alimentation des lampes égale à 180 V.

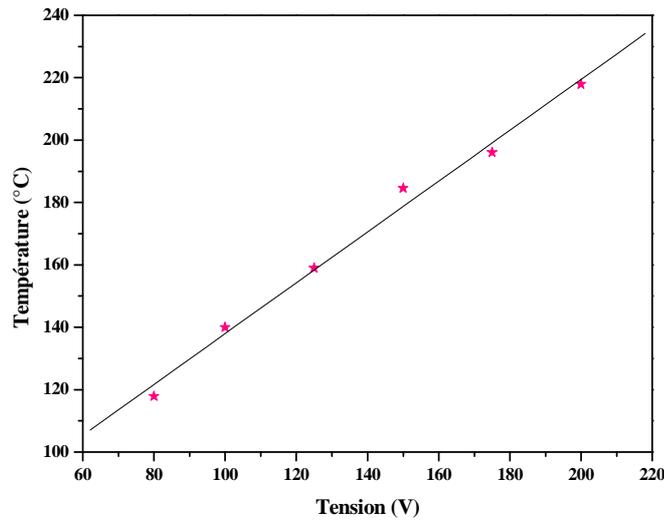


Figure II.4 : Variation de la température du substrat en fonction de la tension d'alimentation des lampes de chauffage.

III. Procédures expérimentales :

L'élaboration des couches minces du $CuInS_2$ par la technique **GLAD** passe par plusieurs étapes:

- ⊗ Synthèse de la poudre.
- ⊗ Préparation du substrat.
- ⊗ Fixation du substrat.
- ⊗ Introduction de la poudre dans l'évaporateur.
- ⊗ Création du vide.
- ⊗ Chauffage du substrat.

III. 1. Synthèse de la poudre $CuInS_2$:

Le matériau $CuInS_2$ massif est obtenu par synthèse d'un mélange stoechiométrique des éléments cuivre, indium et de soufre, tous de pureté supérieur à 5 N. Vu, l'oxydation facile du cuivre à l'air libre, celui-ci est au paravent décapé par électrolyse dans une solution d'acide phosphorique (750 cm^3 de H_3PO_4 et 250 cm^3 de H_2O) traversé par un courant de 1A pendant 10 minutes. Le mélange solide est alors scellé sous vide secondaire de 10^{-5} Torr dans un tube de quartz d'épaisseur 2 mm et de longueur 20 cm (Figure II.5). Ce tube est préalablement nettoyé par décapage chimique, à l'aide d'une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF),

ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'acétone et enfin séché dans une étuve à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant *30 minutes*. L'ensemble est scellé sous vide avant la mise au four.

Le tube disposé dans une position horizontale, est introduit dans un four programmable de type (*Nabertherm-Allemagne*) à six segments de température maximale $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettant une grande souplesse dans l'élaboration des profils thermiques.

La figure **II.6** indique le profil thermique adapté. A cause de la grande pression de vapeur de soufre (2 atm à $493\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 10 atm à $640\text{ }^{\circ}\text{C}$) et pour éviter toute explosion, nous avons adopté une vitesse de montée suffisamment faible $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous avons maintenu cette température pendant *24 heures* afin de favoriser la réactivité de soufre avec les éléments métalliques présents, de telle manière que vers les hautes températures la teneur en soufre élémentaire soit minime. Nous avons programmé ensuite une montée de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ avant d'atteindre la température de travail $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour avoir une bonne interdiffusion des éléments, nous avons laissé l'ensemble pendant *48 heures* à cette température. Enfin, nous avons programmé une descente à raison de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'arrêter le chauffage et de laisser l'ensemble refroidir jusqu'à la température ambiante.

Le composé que nous avons obtenu par la voie de cette méthode est de couleur noir et se présente sous forme de lingot à surface parsemée de nombreux cristaux de petites tailles. Le composé est broyé en fine poudre et caractérisé par la technique de la diffraction des rayons X.



Figure II.5 : Tube scellé sous vide.

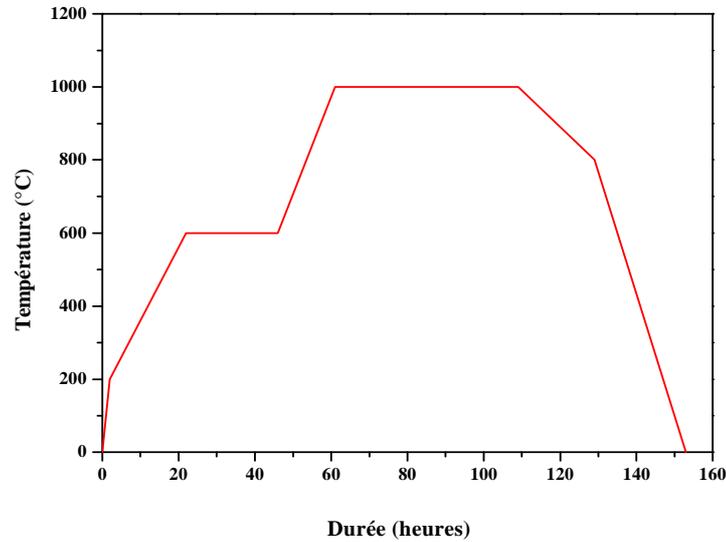


Figure II.6 : Profil de température de la synthèse du CuInS_2 .

III. 2. Préparation du substrat :

La nature, la forme et les dimensions des substrats sont choisies selon les projets de manipulations ultérieures. Le plus souvent, ce sont des lames de « verre de microscope » nues pour les mesures optiques. Les dimensions des substrats sont $(26 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$.

Avant tout dépôt, les lames de verre sont lavées à l'aide d'un détergent, rincées à l'eau désionisée, puis, dans l'acétone, après quoi, elles sont placées dans un mélange d'acide nitrique (2/3) et d'acide chlorhydrique (1/3) concentrés pendant 15 mn. Par la suite, elles sont de nouveau rincées à l'eau désionisée. Enfin, elles sont plongées dans une cuve à Ultrasons pendant 15 mn en vue d'obtenir une propreté nécessaire à une bonne adhérence des dépôts. Le séchage se fait après rinçage à l'éthanol et étuvage à 150°C pendant 20 mn.

III. 3. Fixation du substrat :

Les substrats sont orientés sur des portes substrats pivotant par rapport à la normale d'un angle α selon l'étude à faire. Généralement les angles choisis sont 00° , 20° , 40° , 60° et 80° . Une autre étude nous permet de mettre les substrats en mouvement de rotation avec une vitesse de rotation constante.

III. 4. Introduction de la poudre, création du vide et chauffage du substrat :

La poudre de $CuInS_2$ finement broyée est introduite dans l'évaporateur par charge de 0.15 g s'évapore (se dégaze) et se dépose sur les lames de verre portées à une température T_s , à l'aide des lampes halogènes, détectée par un thermocouple placé sur la surface de condensation collé à une lame de verre témoin (cette température est déduite à partir d'un palier de tension qui indique la différence de température entre un substrat témoin au cours de la croissance et celle qui se trouve à la température ambiante). Le creuset est alimenté par un courant I_c selon un profil optimisé pour un meilleur dégazage de la poudre. Ce profil permet ainsi d'assurer une fusion bien uniforme des grains et d'éviter leurs projections au cours de l'évaporation. L'étape de dégazage dure entre 5 et 10 minutes pour un courant I_c allant de 10 à 40 A, le temps nécessaire pour la stabilité de la pression d'évaporation qui est en générale comprise entre 10^{-4} à 10^{-6} Torr. Dès la fusion, le courant I_c est alors augmenté rapidement de 40 à 90 A pour ne pas avoir le risque de rompre quelques liaisons chimiques de notre composé. L'évaporation dure entre 4 à 5 minutes au bout desquelles les alimentations du creuset et des lampes sont arrêtées.

Le retour à la température ambiante doit se faire lentement et peut durer quelques heures. Ensuite, les échantillons sont retirés du groupe à vide, codifiés, caractérisés par une série de mesures. Généralement, les couches de $CuInS_2$ standard obtenues sont hautement compensé et présente une couleur rouge brique.

IV. Techniques de caractérisation :

IV. 1. Caractérisations structurales :

L'outil utilisé pour la caractérisation structurale des couches minces est l'analyse par la technique de la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray Diffraction). Cette méthode nous permet notamment de déterminer la cristallinité et les phases présentes dans les couches en analysant les diffractogrammes des rayons X.

IV. 1. 1. Description de l'appareillage :

L'appareil utilisé est un diffractomètre de type *X'Pert PRO-Panalytical* équipé d'un goniomètre (*théta-2 théta*) à géométrie *BRAGG-BRENTANO*. Dans cette configuration, la profondeur de pénétration de la source des rayons X est beaucoup plus grande que l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, l'échantillon est sondé sur toute son épaisseur.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 \AA , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant du filament de 30 mA . Le pilotage de l'appareil est assuré par un micro ordinateur.



Figure II.7 : Diffractomètre de type X'Pert PRO-Panalytical.

IV. 1. 2. Principe de fonctionnement :

Le principe de cette méthode consiste à irradier ou bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ sous un angle θ (Figure II.8). Les rayons X diffusés donnent naissance à des interférences constructives et un pic si la loi de Bragg (Relation II.1) est vérifiée. La source des rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre monochromateur). On enregistre ainsi l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue représente le diffractogramme.

Le faisceau incident est diffracté par chaque famille des plans réticulaires caractérisés par les indices de Miller ($h k l$) selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

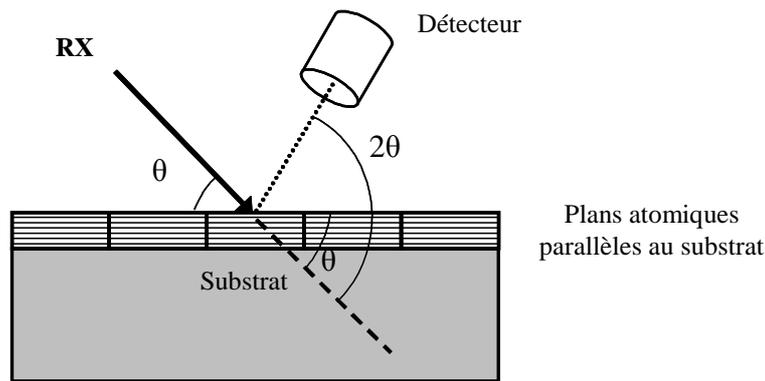


Figure II.8 : Diffraction des rayons X.

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, n l'ordre de la diffraction, d_{hkl} représente la distance réticulaire (Distance entre deux plans parallèles consécutifs de la même famille $(h k l)$) et θ l'angle de diffraction correspondant. Lorsque les plans réticulaires $(h k l)$ de l'échantillon se trouvent sous une incidence θ vérifiant la loi de Bragg, il y a diffraction sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Chaque diagramme de diffraction est défini par des positions angulaires $2\theta_{hkl}$ et par des intensités diffractées I_{hkl} caractéristiques des espèces cristallines et des phases présentes dans l'échantillon. L'ensemble du rayonnement diffracté est enregistré à l'aide d'un détecteur associé à une unité d'acquisition placée derrière l'échantillon.

L'identification des raies obtenues sur les spectres se fait par comparaison avec celles des fichiers de références établis par le *Joint Commite for Power Diffraction File (JCPDF, Version 1.30)*.

En ce qui concerne l'estimation de la taille moyenne des grains L , nous avons utilisé la formule de *Debye Scherrer [1, 2]*, qui relie la largeur à mi hauteur D (mesurée en 2θ) des pics de diffraction à la taille moyenne des cristallites par la formule :

$$L = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où L désigne la taille moyenne des grains en Å , D la largeur à mi hauteur du pic exprimé en radians, λ est la longueur d'onde du faisceau ($\lambda = 1.5418 \text{ Å}$), θ la position du pic de

diffraction considéré, et K une constante qui est égal à 0.9 lorsque D est pris à mi hauteur de la raie de diffraction.

Cependant, le calcul ne donne une valeur précise que pour des microcristaux de taille comprise entre 25 et 200 nm et même moins [3]. Au-delà, nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur; il s'agit alors de mesures relatives.

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

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (II.3)$$

IV. 2. Caractérisations morphologiques :

La **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides.

Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. Le **MEB** permet aussi de réaliser l'analyse de la répartition des éléments chimiques constituant les échantillons moyennant l'analyse **EDAX**.

IV. 2. 1. Description de l'appareillage :

Le Microscope Electronique à Balayage (**MEB**) comporte :

- ④ Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon.
- ④ Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire.
- ④ Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.
- ④ Un écran vidéo pour l'observation des images.
- ④ Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

IV. 2. 2. Principe de fonctionnement :

Le **MEB** utilise un faisceau d'électrons très fin produit par un canon et grâce à un filament en tungstène chauffé par un courant, ce faisceau est accéléré par une haute tension appliquée entre le filament et l'anode qui peut atteindre les 30 KeV et balaye point par point la

surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide des détecteurs appropriés tel que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis, l'émission de rayons X, ces émissions seront captées de façons synchrones avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

Grâce aux progrès de l'informatique ces images peuvent être traitées pour une meilleure exploitation. Un autre avantage du *MEB* est la possibilité de réaliser l'analyse des échantillons et une image de la répartition de leurs éléments chimiques constituant moyennant l'analyse *EDAX* (Spectrométrie d'électron secondaire).

L'échantillon de forme quelconque et pouvant atteindre quelques centimètres carrés est placé sur une platine goniométrique permettant la rotation, l'inclinaison et la translation dans les trois dimensions de l'espace. Généralement non transparent aux électrons, l'échantillon doit pouvoir subir les dégâts d'irradiation induits par les faisceaux et résister au vide.

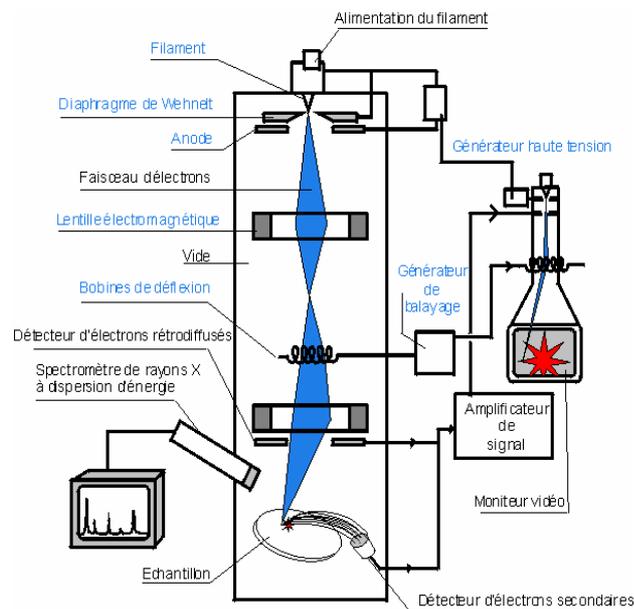


Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage *MEB* couplé à système d'analyse *EDAX*.

Les morphologies des couches de $CuInS_2$ élaborées sont étudiées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type FEI QUANTA 200, couplé à un système de microanalyse de type EDAX (Figure II.10).



Figure II.10 : Microscope Electronique à Balayage FEI QUANTA 200.

IV. 3. Caractérisations optiques :

Les propriétés physico-chimiques des couches réalisées par évaporation thermique sous vide dépendent en particulier de la cristallinité, de la composition chimique ainsi que de l'homogénéité de la couche déposée. Les propriétés des couches minces sont très sensibles à ces paramètres de fabrication. La détermination des constantes optiques de la couche déposée constitue un facteur déterminant pour mieux apprécier la qualité de la couche élaborée.

IV. 3. 1. Description de l'appareillage :

Les mesures de transmission et de réflexion ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre *Shimadzu UV 3100S* équipé d'une sphère intégrante *LISR 3200* (Figure II.11).

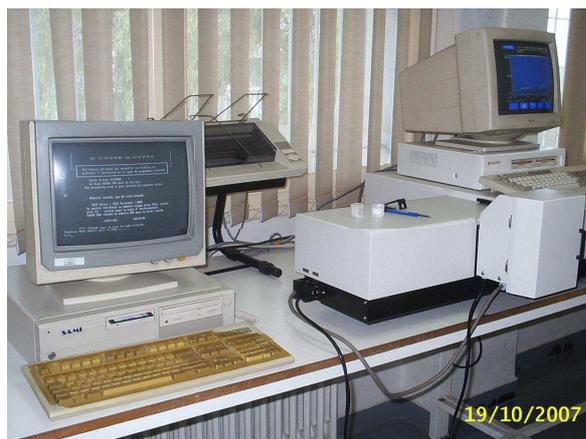


Figure II.11 : Spectrophotomètre Shimadzu UV 3100S.

Le spectrophotomètre dispose d'un monochromateur à double faisceau et possède une énergie suffisante pour faire plusieurs types des mesures (Transmission, Réflexion, Absorption, etc...) dans un large domaine de longueur d'onde (120 nm (UV) à 3200 nm (IR)). Cependant, l'utilisation de la sphère intégratrice pour l'obtention de la réflexion diffuse limite la gamme de balayage (240 nm à 2600 nm). Une ouverture P laisse passer le faisceau réfléchi spéculaire et permet donc de mesurer la réflexion diffuse. Mais quand elle est bloquée, on mesure alors la réflexion totale. Ces mesures ont été effectuées en incidence normale et à température ambiante.

Partie 2.

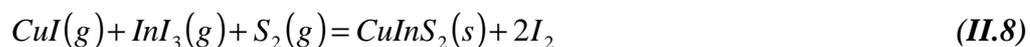
Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques expérimentales qui ont servi à la préparation des couches minces et des monocristaux de $CuInS_2$ ainsi que leurs caractérisations électriques et optiques.

Les monocristaux et les couches minces du matériau $CuInS_2$ ont été obtenus respectivement par la méthode de transport en phase gazeuse (dite aussi, méthode de transport en phase vapeur chimique *CVT*) et la technique de coévaporation à partir de trois sources.

I. Technique de préparation des monocristaux de $CuInS_2$:

L'iode est l'agent de transport utilisé dans la méthode de transport en phase gazeuse. Les produits utilisés Cuivre, Indium et Soufre ont un degré de pureté de 5N. Après avoir nettoyé l'ampoule de quartz de 30 cm de longueur et de 2.5 cm de diamètre à l'eau distillée et à l'acétone, on y introduit les éléments en proportions stoechiométriques avec une masse totale ne dépassant pas cinq grammes et on ajoute l'iode (I_2) avec une concentration de 4 mg/cm³. Afin que l'iode et le chalcogène ne s'évaporent pendant le processus de l'évacuation (pompage), la partie de l'ampoule contenant les réactifs est placée dans un bain d'azote liquide. L'ensemble est ensuite tiré sous un vide et quand la pression est de l'ordre de 5×10^{-6} Torr on scelle l'ampoule au chalumeau et on la place directement dans un four électrique où existe un gradient de température. La température de la région chaude est 850 °C et celle de la région froide (région d'obtention des monocristaux) est 800 °C. Une fois que les réactions sont terminées, le refroidissement de l'ampoule se fait lentement. Enfin, on casse l'ampoule et on trouve des petits cristaux de $CuInS_2$. Les dimensions typiques des cristaux $CuInS_2$ sont (2x8x12) mm³. Les réactions possibles lors du processus de croissance en présence de l'agent de transport I_2 sont comme suit [4] :





Ou d'après [5] :



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

II. Technique de coévaporation des couches minces de CuInS_2 :

Après nettoyage des substrats et réalisation du vide, on procède à évaporer séparément et simultanément les éléments constituant notre composé dans trois creusets en tungstène (creusets séparés), chauffés par un passage de courant électrique. La distance creusets-substrat est 18 cm . On introduit les éléments dans l'enceinte d'évaporation en quantité stoechiométriques, puis, on chauffe le substrat et lorsque la température de celui-ci atteint $500 \text{ }^\circ\text{C}$, nous effectuons le chauffage du Soufre. On procède ensuite à évaporer les autres éléments. Le taux d'évaporation est de l'ordre de 0.1 nm/s pour le cuivre et l'indium alors qu'il est de $2-3 \text{ nm/s}$ pour le Soufre. Le taux du dépôt est contrôlé par la température de chaque source. La vitesse de dépôt est indiquée par une balance à quartz. La durée de dépôt est 25 minutes . Une fois que le dépôt est terminé, on refroidit progressivement l'enceinte.

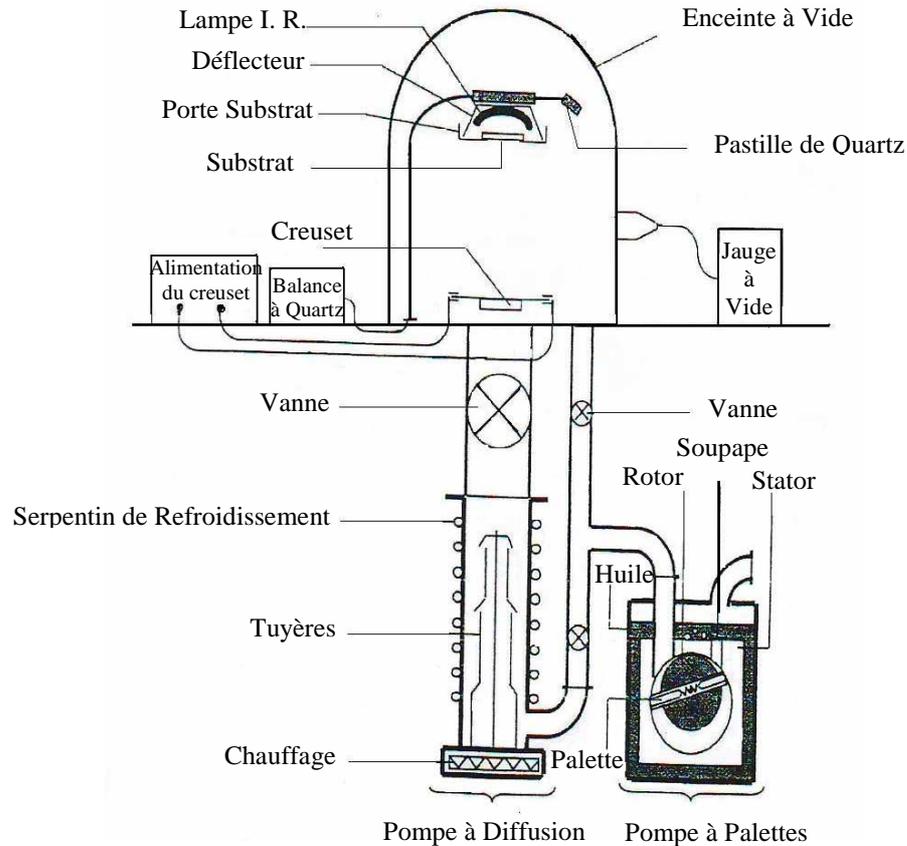


Figure II.12 : Schéma représente l'enceinte d'évaporation et ses accessoires.

III. Techniques de caractérisation :

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

III. 1. Caractérisation électrique :

Pour la partie de notre étude sur les caractéristiques électriques des couches minces, nous avons étudié la variation de la conductivité de $CuInS_2$ dans une gamme de températures allant de 20 à 300 K. La synthèse de ces couches minces ainsi que leurs mesures électriques en courant continu ont été faites au laboratoire LAMP de Nantes. On réalise sur les couches minces des contacts ohmiques en or (deux pointes fines) par évaporation sous vide. Ensuite, des fils de cuivre sont collés à la laque d'argent au niveau des contacts métalliques et reliés à un électromètre (Keithley 617) qui permet de mesurer la résistance des couches.

Dans le but de mesurer les valeurs de conductivité électrique des couches aux basses températures, nous avons utilisé un cryostat à circulation d'hélium liquide. Les mesures dans cette étude sont effectuées sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le substrat est déposé sur une pièce de cuivre qui est fixée par des vis sur l'extrémité du cryostat. L'ensemble est géré par un micro-ordinateur pour contrôler la température de l'échantillon (Figure II.14).

La détermination des conductivités électriques nécessite la connaissance des résistances électriques des échantillons qui sont données par l'électromètre de type *Keithley*. La conductivité σ est directement déduite à partir de la résistance R par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{ld} \quad (\text{II.10})$$

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

En ce qui concerne l'étude électrique des monocristaux CuInS_2 , les mesures de la conductivité électrique (σ), la densité de porteurs de charge ainsi que leur mobilité (μ_h) ont été déterminées par des mesures d'effet *Hall*. Le dispositif utilisé permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique *Van der Pauw* [6] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure II.13). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet *Hall*. L'intensité du champ magnétique appliquée lors des mesures est 2 T. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. Le schéma de la figure II.13 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme quelconque.

La mobilité de *Hall* a été déterminée à partir de la relation :

$$\mu_H = R_H \sigma = R_H / \rho \quad (\text{II.11})$$

La densité des porteurs est donnée par la relation :

$$p = \frac{1}{R_H e} \quad (\text{II.12})$$

Où R_H et e sont respectivement le coefficient de *Hall* et la charge de l'électron.

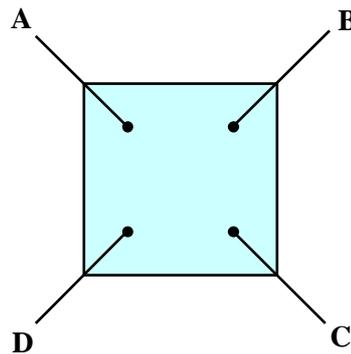


Figure II.13 : Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

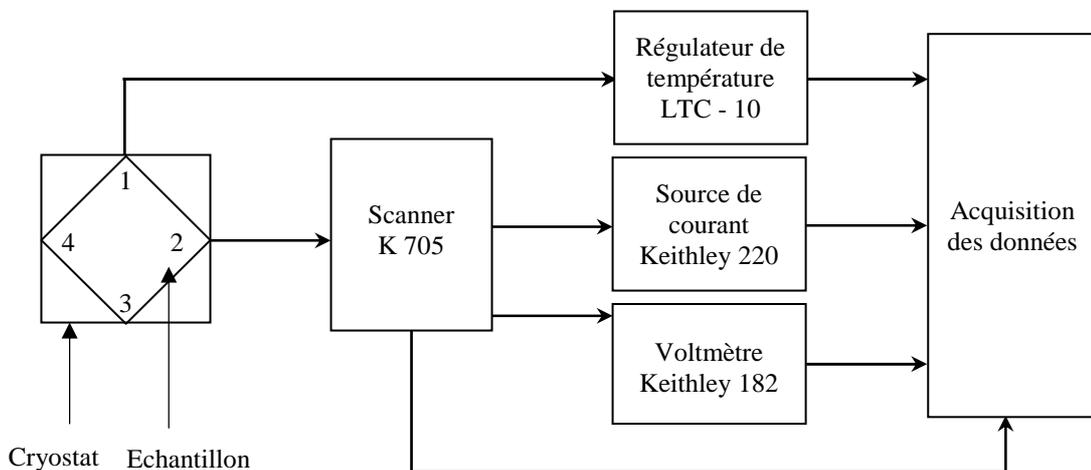


Figure II.14 : Schéma synoptique de la mesure de l'effet Hall.

III. 2. Caractérisation optique « Mesure de la photoluminescence » :

La photoluminescence (*PL*) est une **technique optique** permettant de caractériser les semi conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi conducteur. Le phénomène de *PL* est un champ d'investigations qui se développe depuis les années 70.

D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons - trous dans le semi conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par **recombinaisons radiatives** et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre *PL* donne des informations sur la nature des défauts comme des lacunes, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau. Le schéma de la figure **II.15** ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition de spectre *PL*.

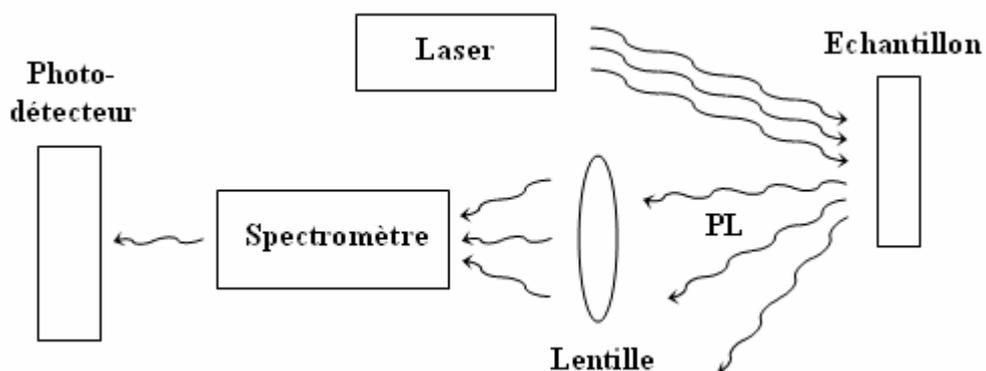


Figure II.15 : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.

Chapitre III :

Propriétés des couches minces

obtenues par la technique

GLAD

Partie 1.

Propriétés Structurales

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'étude cristallographique des différentes couches élaborées. Cette étude est consacrée à l'effet de l'angle d'inclinaison des substrats et de la rotation des substrats sur la cristallinité des couches et la taille des grains.

I. Diffraction des rayons X de la poudre :

La poudre de $CuInS_2$ que nous avons préparée est finement broyée est déposée en couche mince sur une lame de verre (matériau amorphe).

La figure **III.1** présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé $CuInS_2$ en poudre synthétisé au laboratoire LPMS-ENIT, **Tunis**.

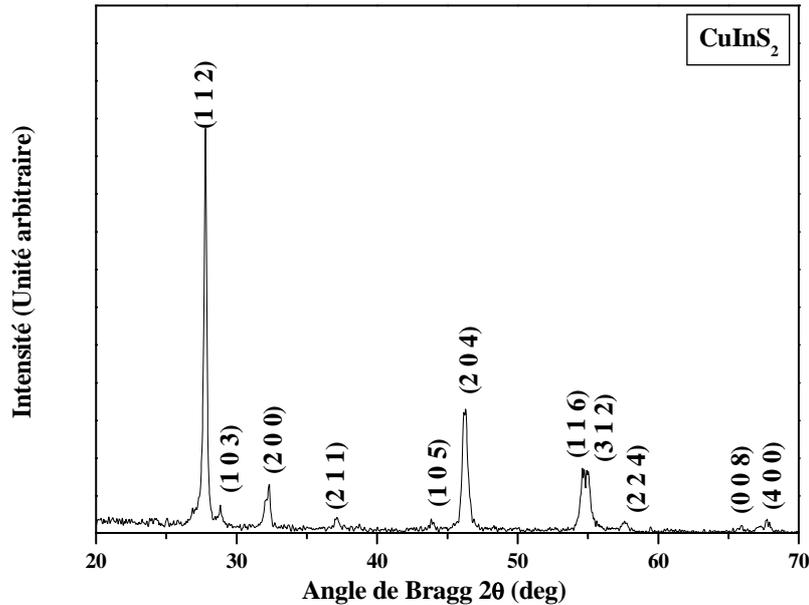


Figure III.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $CuInS_2$.

Le diagramme de diffraction obtenu montre que seule la phase $CuInS_2$ est présente. L'orientation préférentielle est suivant le plan $(1\ 1\ 2)$. Ce diagramme de diffraction des rayons X est en bon accord avec la littérature [1].

II. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés :

Les figures **III.2**, **III.3**, **III.4**, **III.5** et **III.6** présentent les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes couches élaborées et soumises à des contraintes d'orientation (Angles d'inclinaison des substrats $\alpha = 00^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80°).

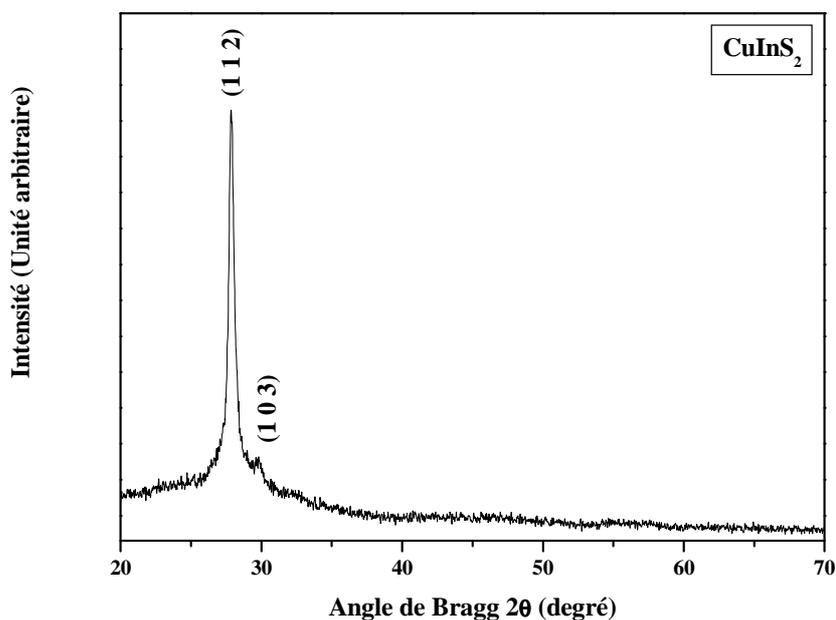


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe d'inclinaison 00° .

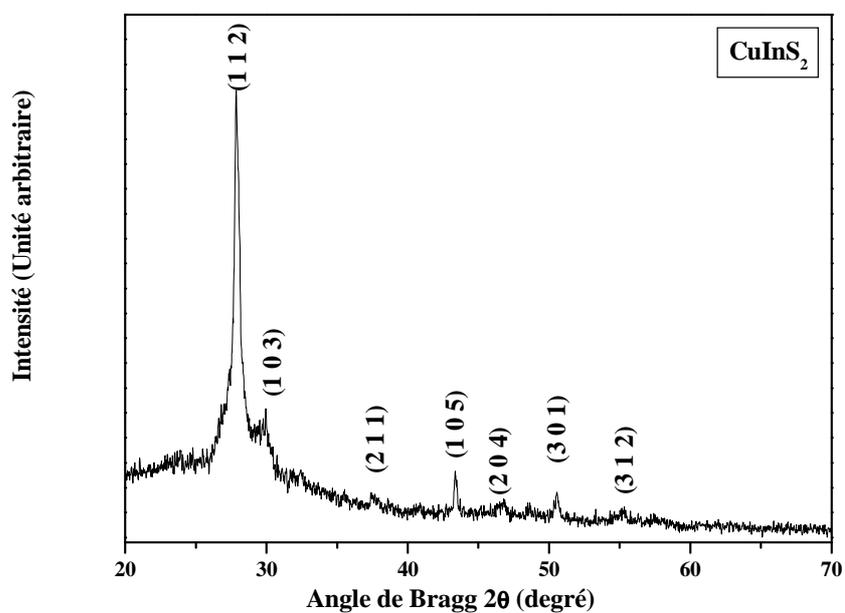


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 20° .

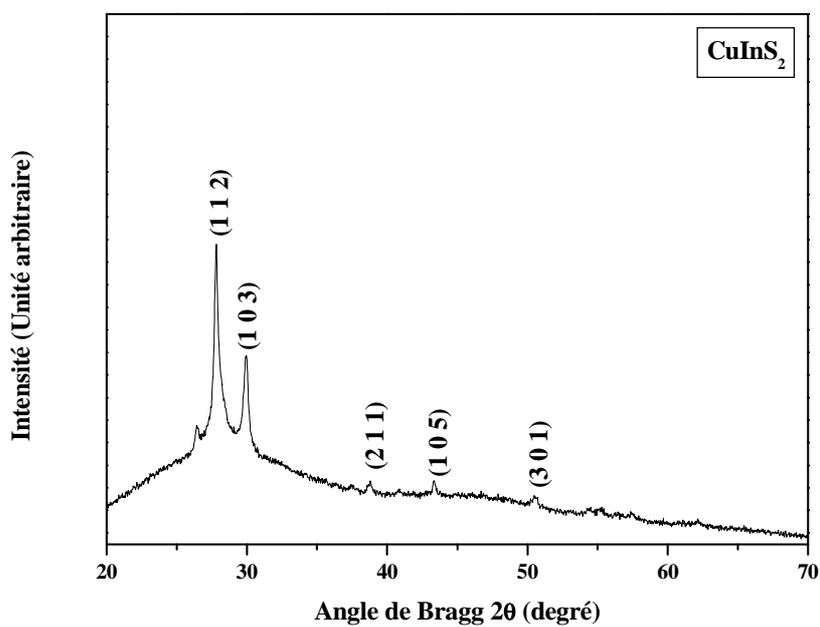


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 40° .

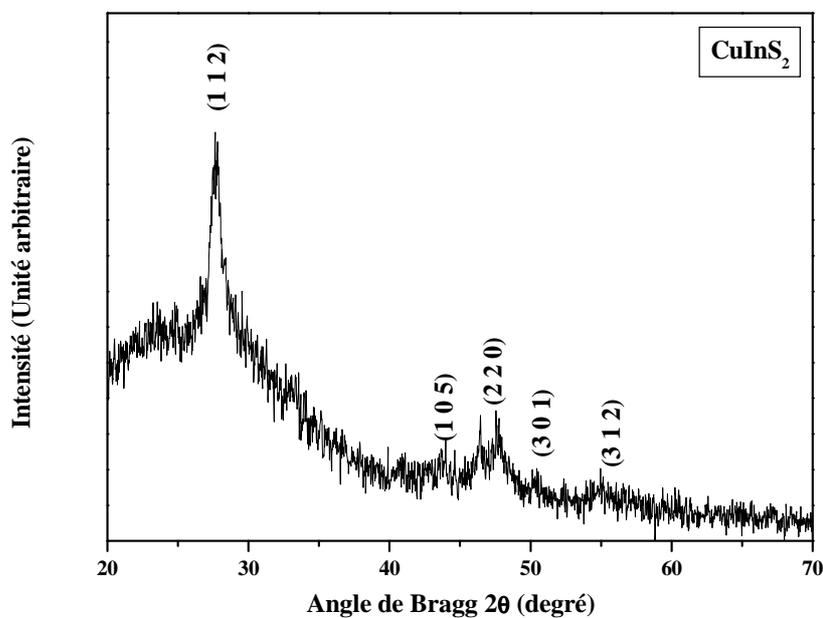


Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 60° .

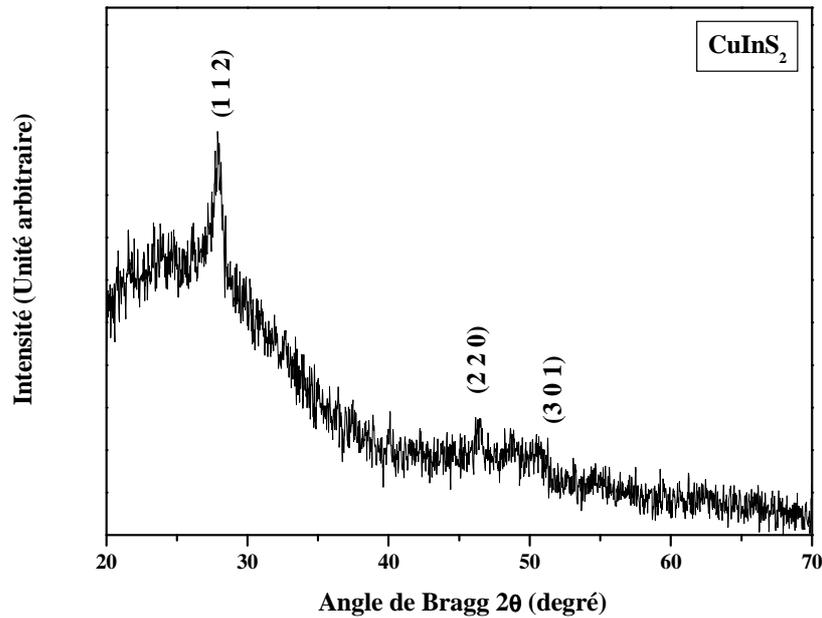


Figure III.6 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 80° .

D'après les diagrammes des rayons X, les couches minces inclinées de différents angles sont caractérisées par la présence des raies associées aux phases CuInS_2 , et aucune observation de phases secondaires dans la limite de détection par diffraction des rayons X de ces couches n'a été notée. Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, le composé CuInS_2 peut se présenter sous deux structures différentes, qui sont la chalcopyrite et la sphalérite. Notre matériau est de nature polycristalline [2], avec une structure constituée d'une seule phase de chalcopyrite (système tétragonal). Ce diagramme montre aussi que l'intensité du pic (1 1 2) est largement supérieure à celles des autres pics; ceci implique que ce matériau se cristallise avec une orientation préférentielle selon la raie (1 1 2) [2, 3]. A noter ici que toutes les couches absorbantes utilisées dans la fabrication des cellules solaires doivent présenter toutes les raies caractéristiques de la chalcopyrite, telles que (1 0 1), (1 0 3), (2 1 1) et (1 0 5)/(2 1 3), puisque ces raies sont fondamentales pour obtenir des cellules photovoltaïque à rendement élevé. La présence d'un de ces pics dans le diagramme de diffraction peut confirmer la structure chalcopyrite.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des couches montre que l'intensité du pic principal ($1\ 1\ 2$) diminue en fonction de l'angle d'inclinaison et elle est maximale pour l'angle 00° . Ainsi, les couches perdent de cristallinité pour les forts angles d'incidence. De plus, pour les forts angles, on note l'apparition d'un pic associé à la phase CuInS_2 correspondant au plan ($2\ 2\ 0$).

La taille moyenne des grains (L) du composé CuInS_2 est déterminée à partir de la réflexion ($1\ 1\ 2$), du diffractogramme des rayons X, suivant la relation de *Debye Scherrer* (Relation **II.2**). Les valeurs moyennes calculées des tailles des grains de ces échantillons sont de l'ordre de $15\ \text{nm}$.

Les paramètres de maille a et c ont été calculés à partir de deux pics de diffraction en utilisant la relation de la distance réticulaire d_{hkl} (Relation **II.3**). Ces valeurs sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature [4-6]. Ainsi, le rapport c/a est autour de 2. Ce rapport ($c/a \approx 2$) et l'existence du pic ($1\ 0\ 3$) confirment la structure chalcopyrite de nos échantillons. Les valeurs des paramètres cristallins sont regroupées dans le tableau **III.1**.

	<i>Angle 00°</i>	<i>Angle 20°</i>	<i>Angle 40°</i>	<i>Angle 60°</i>	<i>Angle 80°</i>
$a\ (\text{Å})$	5.649	5.488	5.473	5.404	5.524
$c\ (\text{Å})$	10.611	11.212	11.447	11.931	11.060

Tableau III.1 : Les paramètres cristallins.

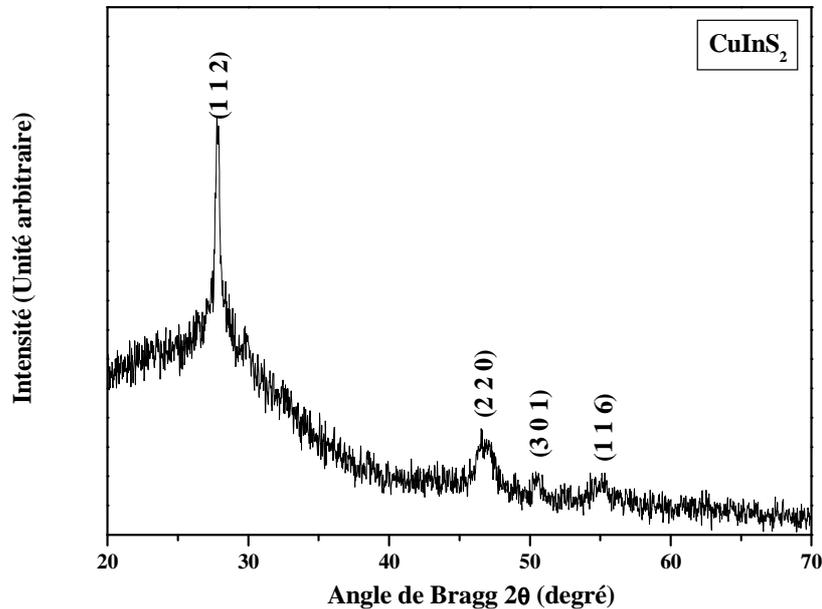
III. Couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation :

Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée sur un substrat incliné de 80° muni d'un mouvement de rotation.

Une analyse par diffraction des rayons X a été aussi effectuée sur une couche mince $CuInS_2$ obtenue par la méthode **GLAD** ($\alpha=80^\circ$) avec rotation du substrat ($\phi=12.5$ tr/mn). Nous montrons sur la figure **III.7** le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour cette couche mince. Elle est de nature polycristalline [2], avec une structure chalcopyrite (système tétragonal) monophasée. Deux raies correspondant aux réflexions (1 1 2) et (2 2 0) de la phase chalcopyrite sont détectées et aucune phase secondaire n'a été observée. Le diagramme montre que les grains adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (1 1 2) [2, 3]. La valeur moyenne de la taille des grains calculée à partir du pic (1 1 2) est de l'ordre de 10 nm. Les paramètres cristallins a et c sont respectivement 5.524 \AA et 11.215 \AA . Ces valeurs sont en bon accord avec la littérature [4-6].

D'après la figure **III.7**, on constate que le dépôt sur un substrat en rotation favorise la cristallisation par comparaison au dépôt sur un substrat fixe (Voir figure **III.6**).

Pour conclure, la déposition par la technique **GLAD** n'affecte pas l'apparition de la phase $CuInS_2$, et à forts angles de déposition les couches perdent de cristallinités. De plus, on

parvient à améliorer la cristallinité des couches en imposant une rotation du substrat (Voir figure **III.6** et **III.7**). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature pour les forts angles d'inclinaison [3].

Partie 2.

Propriétés Morphologiques

Dans cette partie, nous présentons une étude sur la morphologie de la surface de nos couches minces. Nous présentons également les compositions de nos matériaux obtenues par EDAX (Spectroscopie par énergie dispersive des rayons X).

I. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés :

La figure **III.8** montre les morphologies des couches de CuInS_2 élaborées sur des substrats inclinés et fixes.

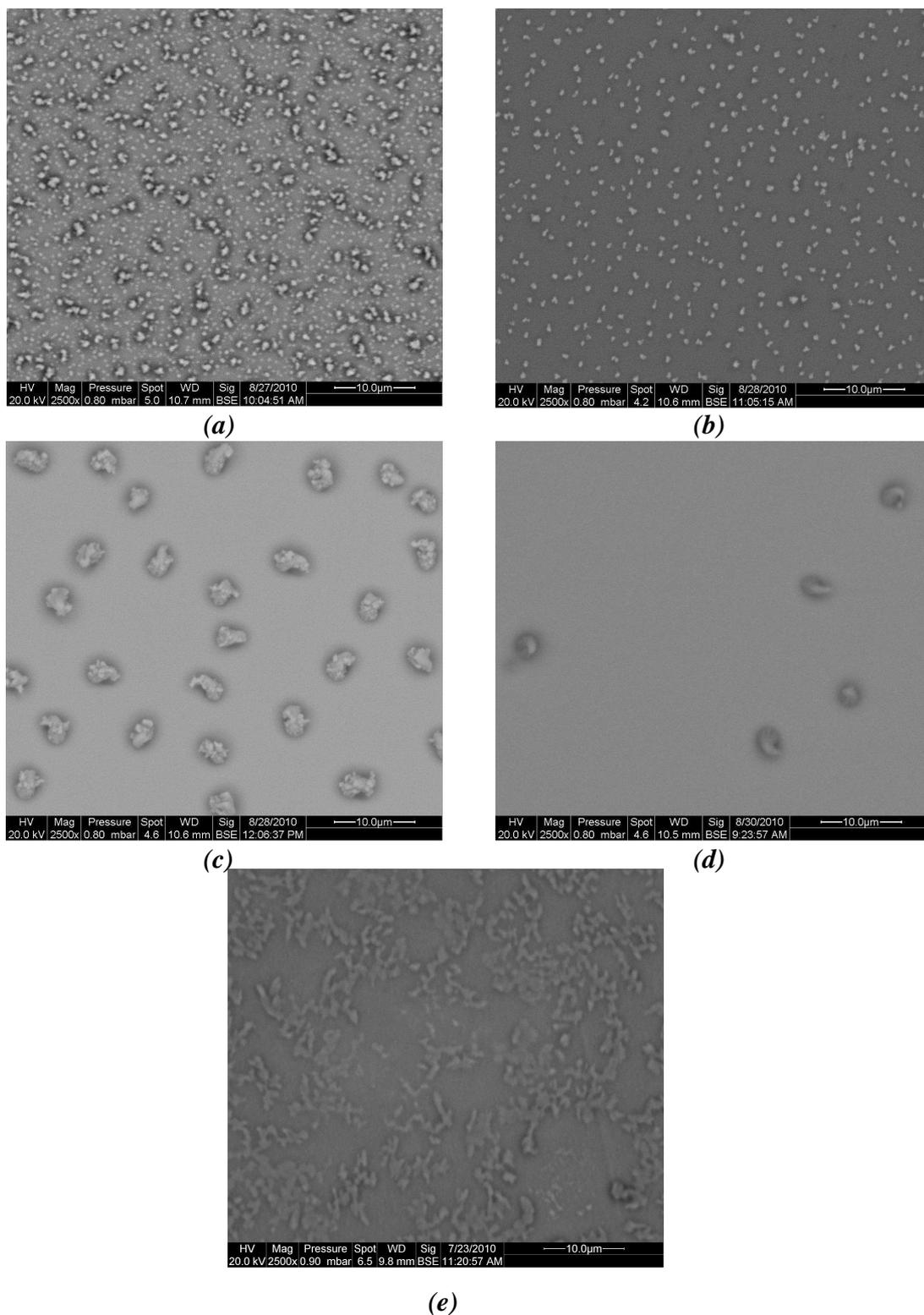


Figure III.8 : Morphologie de surface des couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats fixes et inclinés (2500x) : (a) 00° , (b) 20° , (c) 40° , (d) 60° , (e) 80° .

Les micrographies en surface (Figure **III.8**) montrent que les surfaces sont dominées par la présence de particules en surface. La concentration de ces particules, augmente quand l'angle d'inclinaison des substrats décroît. Ces particules sont probablement formées pendant la période de Vieillissement à l'air libre de la couche [7].

II. Couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation :

II. 1. Etats de surface des couches :

Pour montrer l'effet de la rotation du substrat, nous comparons les couches déposées sous incidence de 80° avec et sans rotation. Les micrographies en surface (Figure **III.9** et **III.10**) montrent que les grains sont plus espacés et de tailles plus grandes quand le substrat est fixe (Figure **III.9**). En effet, la rotation améliore la texture et l'homogénéité des couches.

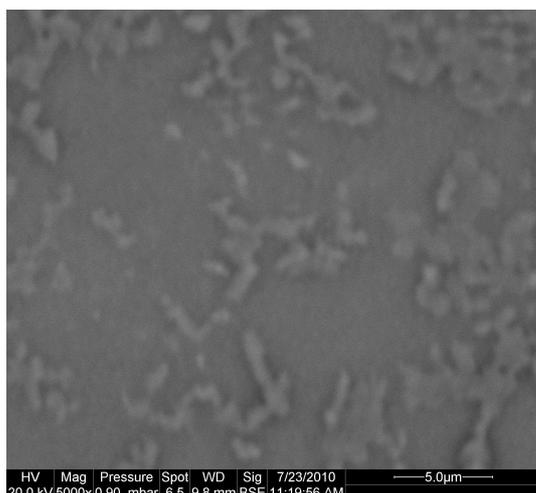


Figure III.9 : Etat de surface d'une couche mince de CuInS_2 déposée sur un substrat fixe ($\phi = 0 \text{ tr/mn}$) et incliné de 80° .

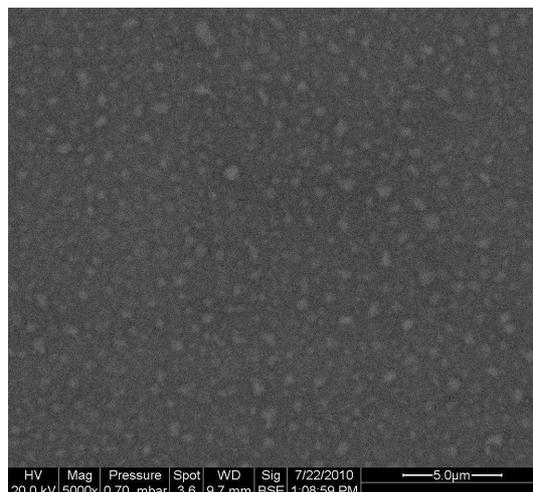


Figure III.10 : Etat de surface d'une couche mince de CuInS_2 déposée sur un substrat incliné de 80° et en rotation ($\phi = 12.5 \text{ tr/mn}$).

III. Analyse chimique :

Afin de connaître la composition chimique des échantillons ainsi que leur pourcentage atomique nous avons eu recours à l'analyse *EDAX* associée au *MEB*. Les figures **III.12** et **III.13** représentent respectivement les clichés fournis par le système d'analyse *EDAX* pour les couches soumises à des contraintes d'orientation des substrats ($\alpha = 20^\circ$). Les valeurs présentées sont des valeurs moyennes des pourcentages atomiques.

Pour cette étude, nous avons choisi d'exploiter deux régions différentes, notamment la surface désignée par la *zone (I)* et les particules qui y existent *zone (II)*. La figure **III.11** illustre les deux zones choisies.

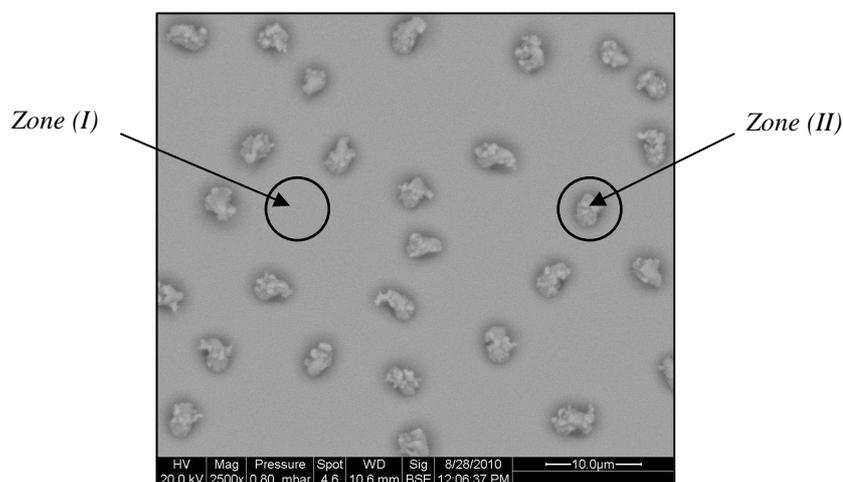


Figure III.11 : Zones désignées pour l'analyse chimique.

Ⓢ **Zone (I)** : loin des particules :

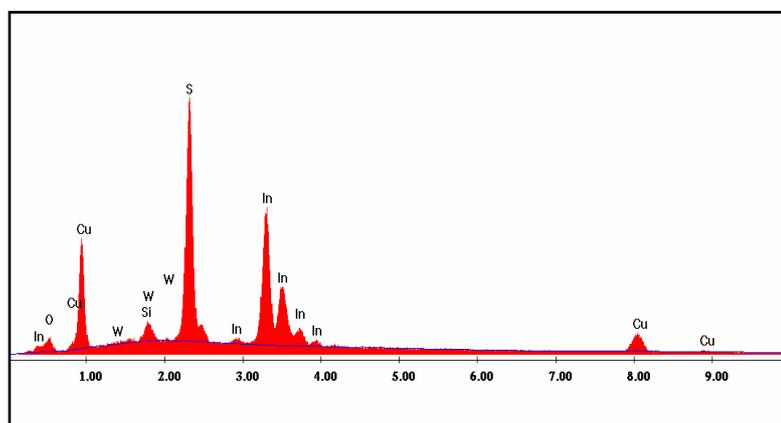


Figure III.12 : Analyse chimique de la zone (I) de la couche de CuInS_2 .

Ⓢ Zone (II) : Au niveau des particules :

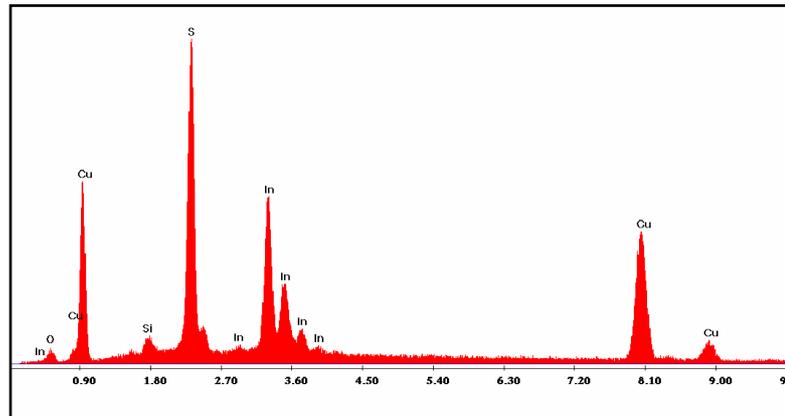


Figure III.13 : Analyse chimique de la zone (II) de la couche de $CuInS_2$.

L'analyse chimique de la couche de $CuInS_2$ a montré qu'elle contient bien les éléments Cuivre, Indium et Soufre avec des rapports $Cu/In=0.92$, et $Cu/S=0.52$, pour la zone (I). Ces rapports sont proches de ceux associés à la poudre de départ.

Au niveau des particules, l'analyse chimique montre la présence de ces mêmes éléments mais avec un excès de cuivre. Nous identifions ainsi une phase très riche en cuivre ce qui est conforme avec les résultats de la diffraction des rayons X.

Ces résultats confirment ceux de la diffraction des rayons X, à savoir, la dominance de la phase $CuInS_2$.

La figure **III.14** représente un cliché fourni par le système d'analyse EDAX de la couche de $CuInS_2$ déposée sur un substrat fixe et incliné de 80° . On remarque que la couche contient bien les éléments Cu , In et S avec des rapports $Cu/In=0.97$, et $Cu/S=0.54$. Aussi, la détection des atomes du silicium et d'oxygène dans l'échantillon provient bien sûr des substrats de verre (SiO_2).

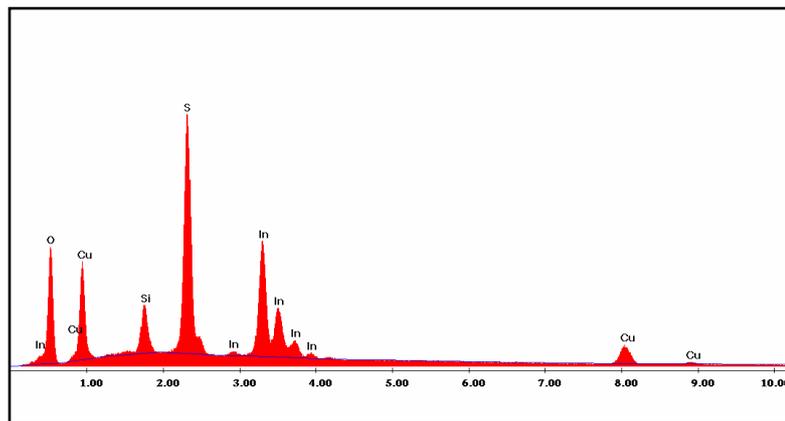


Figure III.14 : Analyse chimique de la zone (I) de la couche de CuInS_2
($\alpha = 80^\circ$, $\phi = 00$ tr/mn).

Partie 3.

Propriétés Optiques

Dans cette partie, nous présentons en première étape les résultats des analyses optiques des couches minces de $CuInS_2$ déposées sur des substrats fixes et inclinés ($\alpha = 00^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80°). En seconde étape nous étudions l'effet de rotation du substrat pour l'angle d'incidence 80° , avec la vitesse de rotation $\phi = 12.5$ tr/mn.

Pour la mesure de la transmission optique, deux configurations ont été choisies (Figure III.15) : la première pour laquelle le faisceau incident tombe suivant la longueur de la couche (Figure III.15.a) dont l'épaisseur est variable et la seconde pour laquelle le faisceau tombe suivant la largeur (Figure III.15.b), dans ce cas l'épaisseur est constante.

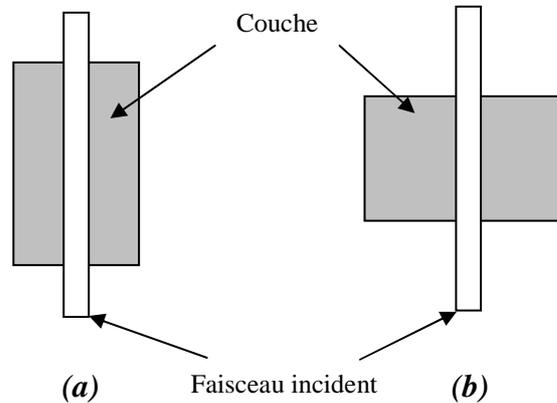


Figure III.15 : Les deux configurations pour la mesure de la transmission.

I. Méthode de calcul des constantes optiques :

Les constantes optiques sont déterminées en fonction de la nature des couches étudiées, absorbantes ou transparentes et de leur comportement dans la gamme des longueurs d'onde étudiées.

Les interférences sont souvent utilisées pour déterminer les constantes optiques telles que l'indice de réfraction n_c , l'épaisseur de la couche d , le coefficient d'extinction k ainsi que le coefficient d'absorption α des matériaux en couches minces.

Ces méthodes sont particulièrement utilisées dans la gamme spectrale de faible absorption ($n^2 \gg k^2$ et $\alpha d < 0.1$). La couche doit avoir une grande homogénéité et des faces planes et parallèles. *Heavens [8]* a proposé un modèle de calcul des paramètres optiques à partir des franges d'interférences obtenues sur les spectres expérimentaux de transmission $T_{exp}(\lambda)$ et de réflexion $R_{exp}(\lambda)$.

© Zone de forte absorption :

Considérons un faisceau lumineux qui tombe sous incidence normale sur la surface d'une couche mince d'indice de réfraction n_c et de coefficient d'extinction k_c déposée sur un substrat de constantes optiques n_s et $k_s \neq 0$ (Figure III.16). Dans le domaine spectral de forte

absorption, les oscillations interférentielles dues aux réflexions multiples dans la couche disparaissent, donc la réflexion à l'interface couche substrat est négligeable. Le pouvoir réflecteur mesuré correspond alors à celui de la couche.

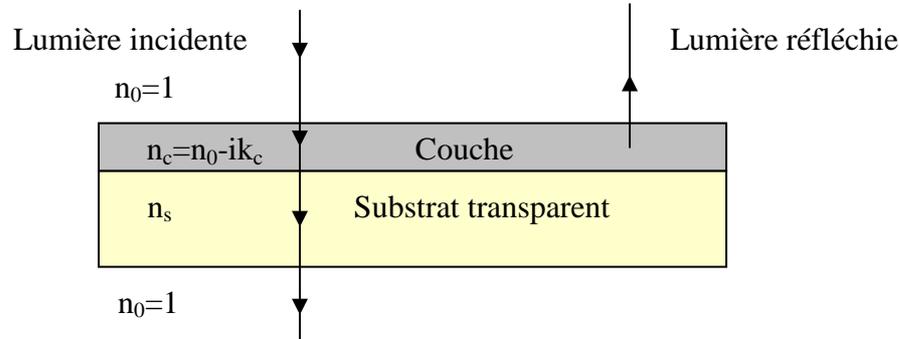


Figure III.16 : Schéma de la structure de base pour le calcul des constantes optiques.

Les expressions de la réflexion $R(n, k)$, de la transmission $T(n, k)$, et de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ sont données par [9] :

$$R = \frac{(n_c - 1)^2 + k_c^2}{(n_c + 1)^2 + k_c^2} \quad (III.1)$$

$$T = \frac{16n_s(n_c^2 + k_c^2)e^{-\alpha d}}{[(n_c + 1)^2 + k_c^2][(n_c + n_s)^2 + k_c^2]} \quad (III.2)$$

D'où on peut déduire :

$$n_c = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \left[\left(\frac{(1+R)}{(1-R)} \right)^2 - (1+k_c^2) \right]^{1/2} \quad (III.3)$$

$$\alpha d = \ln \left(\frac{[16n_s(n_c^2 + k_c^2)]}{[(n_c + 1)^2 + k_c^2][(n_c + n_s)^2 + k_c^2]T} \right) \quad (III.4)$$

d étant l'épaisseur de la couche et n_s l'indice des substrats de verre ($n_s=1.5$).

Dans la zone de forte absorption dite aussi absorption fondamentale ($\alpha d > 0.1$), la transmission en absence d'oscillations est donnée par [8] :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (\text{III.5})$$

Le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k en absence d'oscillation est donné par [10, 11] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{III.6})$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \quad (\text{III.7})$$

La variation du coefficient d'absorption optique α des semi conducteurs cristallisés près du bord de l'absorption fondamentale est décrite par la relation suivante [10] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^q \quad (\text{III.8})$$

Où E_g est le gap optique et A est une constante.

La constante q égale à :

- 1/2 pour les transitions directes permises.
- 3/2 pour les transitions directes interdites.
- 2 pour les transitions indirectes permises.
- 3 pour les transitions indirectes interdites.

📍 Zone de faible absorption :

Dans la gamme spectrale dite de faible absorption le spectre de transmission optique $T(\lambda)$ d'une couche mince est marqué par des oscillations interférentielles, la réflexion à l'interface couche substrat n'est plus négligeable. L'expression de $R(n, k)$ dépendra de l'indice de réfraction du substrat [12].

En absence d'interférences et si $n_s < n_c$ la réflexion sera :

$$R = \frac{(n_c - 1)^2}{(n_c + 1)^2} \quad (III.9)$$

Considérons un système à faces parallèles (Figure III.17) :

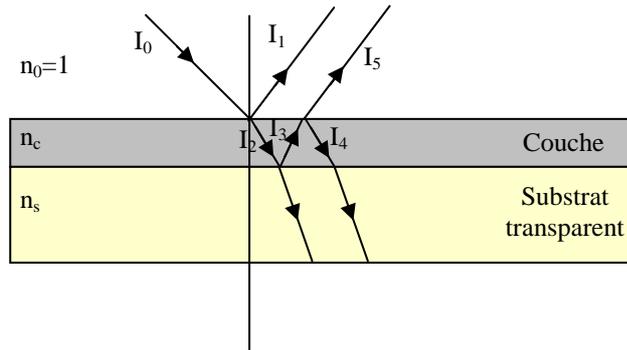


Figure III.17 : Parcours d'un faisceau lumineux sur un système à face parallèle.

Soit un faisceau de rayonnement, qui tombe sur la surface de la couche sous incidence θ , une partie de ce faisceau sera réfléchi (I_1) et l'autre partie est réfractée (I_2), le faisceau (I_2) à son tour sera réfléchi à l'interface couche-substrat, puis le rayon (I_3) subira une réflexion et une réfraction (I_5, I_4) à l'interface couche-air et ainsi de suite. Les rayons parallèles $I_1, I_5...$ etc vont pouvoir interférer à l'infini du foyer d'une lentille.

Le calcul de la différence de marche entre deux rayons par exemple I_1 et I_5 donne :

$$\Delta = 2dn_c \cos \beta \quad (III.10)$$

Cas où il n'y a pas d'absorption ni dans la couche, ni dans le substrat :

I_1 sera déphasé de π par rapport à I_0 .

I_3 sera déphasé par rapport à I_2 de 0 ou π selon que l'indice n_s du substrat est plus petit ou plus grand que n_c , le déphasage entre deux rayons successifs est donc :

$$\psi = \frac{4\pi}{\lambda} dn_c \cos \beta \quad \text{si } n_s > n_c \quad (III.11)$$

$$\psi = \frac{4\pi}{\lambda} dn_c \cos(\beta + \pi) \quad \text{si } n_s < n_c \quad (\text{III.12})$$

Les extremums dans le spectre de la réflexion apparaîtront chaque fois que l'on a :

$$2dn_c \cos \beta = p\lambda \quad (\text{III.13})$$

Pour $n_c > n_s$ les valeurs demi entières de p correspondent à des maxima et les valeurs entières à des minima et inversement pour $n_c < n_s$. On peut calculer d à partir de la relation **III.13**.

Remarque : Si le substrat est absorbant, la détermination de d devient difficile, étant donné que le changement de phase à la réflexion sur l'interface couche-substrat dépend dans ce cas des coefficients d'absorption de la couche et du substrat.

Dans le cas d'une incidence normale et à condition que l'indice de la couche n_c est supérieur à celui du substrat n_s , l'expression de l'indice de réfraction n_c d'une couche mince faiblement absorbante sur un substrat transparent est donnée par [13] :

$$n_c = \left[n_s \frac{(1 + \sqrt{R_{\max}})}{(1 - \sqrt{R_{\max}})} \right]^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

Où R_{\max} est le taux de réflexion correspondant à un maximum et n_s étant l'indice de réfraction des substrats de verre ($n_s=1.5$). L'épaisseur de la couche d est déterminée par la position des extremums d'interférences par la relation :

$$4n_c d = p\lambda \quad (\text{III.15})$$

Où p est l'ordre d'interférence.

Pour la réflexion, les maxima correspondent à des valeurs impaires de p alors que les minima correspondent à des valeurs paires. Inversement pour la transmission.

Si l'indice de réfraction n_c ne varie pas rapidement avec la longueur d'onde dans la région spectrale étudiée; alors on a pour deux extremums d'interférences successifs :

$$4n_c d = p\lambda_1 = (p + 1)\lambda_2 \quad \text{d'où} \quad p = \frac{\lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (\text{III.16})$$

Avec λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes correspondantes à deux extremums successifs.

Et par la suite :

$$d = \frac{p\lambda_1}{4n_c} \quad (\text{III.17})$$

La transmission $T(\lambda)$ et la réflexion $R(\lambda)$ globales (Spéculaires et diffuses) ont été mesurées en incidence normale.

II. Résultats et discussions :

II. 1. Couches déposées sur des substrats fixes et inclinés :

II. 1. 1. Spectres de transmission et de réflexion :

Les figures **III.18** et **III.19** représentent respectivement les spectres de transmission et de réflexion des échantillons fabriqués à divers angle d'inclinaison mesurés selon la première configuration (Figure **III.15.(a)**). Les valeurs des transmissions varient entre 35 et 95 % selon la valeur de l'angle d'inclinaison.

Nous remarquons que le nombre d'oscillations dans les spectres de transmission diminue au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente. Ceci est attribué à la variation des épaisseurs des couches. En effet, les deux surfaces des couches ne sont pas toute à fait parallèles pour avoir des interférences bien constructives conformément au modèle d'une cavité de *Fabry Perrot*.

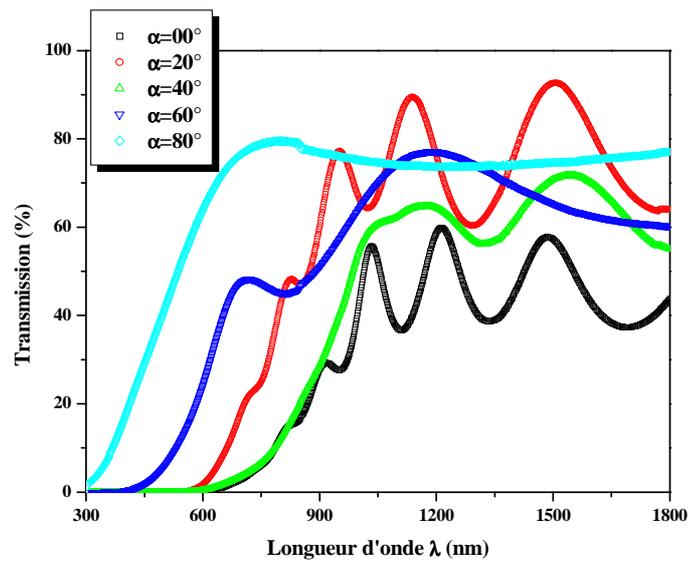


Figure III.18 : Variation de la transmission T des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode **GLAD**) en fonction de la longueur d'onde λ .

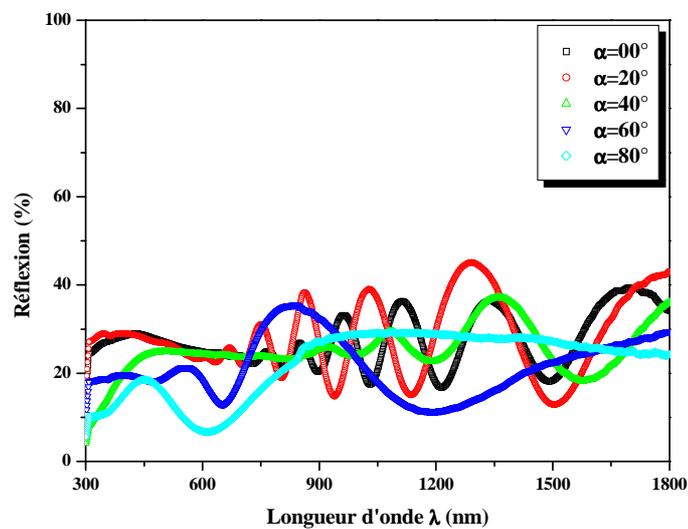


Figure III.19 : Variation de la réflexion R des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode **GLAD**) en fonction de la longueur d'onde λ .

II. 1. 2. Epaisseurs et indices de réfraction :

A partir des spectres de transmission et de réflexion, dans la zone de faible absorption de 900 à 1800 nm, nous avons déterminé les indices de réfraction moyenne et les épaisseurs

des différentes couches élaborées sur des substrats en verre, à partir des relations **III.14** et **III.17** (Voir Paragraphe I).

Les valeurs trouvées des épaisseurs et des indices de réfraction pour différents angles d'incidence, sont regroupées dans le tableau **III.2**.

Pour la couche déposée sur un substrat fixe et incliné de 80° , le spectre de transmission ne présentent pas des oscillations et par suite, on ne peut pas connaître les épaisseurs avec précision.

Angles d'inclinaison des substrats	00°	20°	40°	60°	80°
Epaisseur (nm)	542.91	499.36	432.63	280.07	127.53
Indice de réfraction	2.59	2.49	2.37	2.21	2.13

Tableau III.2 : Valeurs des épaisseurs et des indices de réfraction des couches minces de CuInS_2 élaborées sur des substrats fixes et inclinés (Méthode **GLAD**).

Les figures **III.20** et **III.21** représentent la variation de l'indice de réfraction n_c et l'épaisseur d des couches minces de CuInS_2 en fonction de l'angle d'inclinaison. Il est claire que lorsque l'angle α augmente l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches diminuent, ceci est interprété par un effet d'ombre : « **La zone derrière la cristallite est une partie vacante parce qu'elle est dans l'ombre de la cristallite** ». En effet, on peut déduire que les couches obtenues sont poreuses.

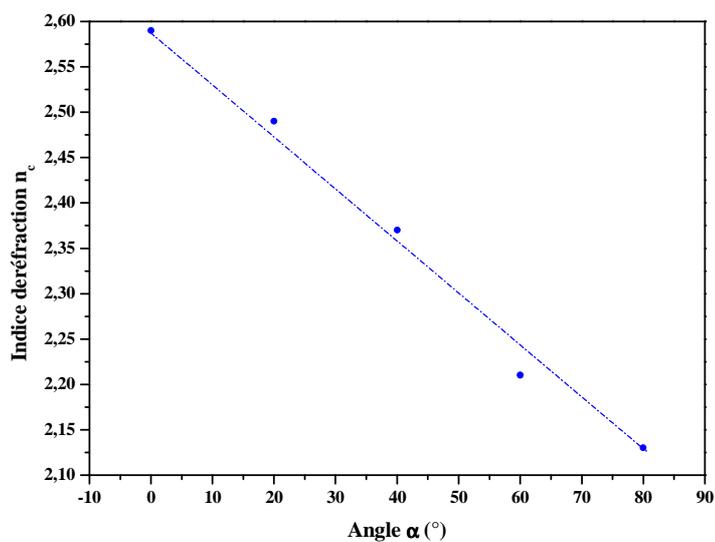


Figure III.20 : Variation de l'indice de réfraction n_c des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.

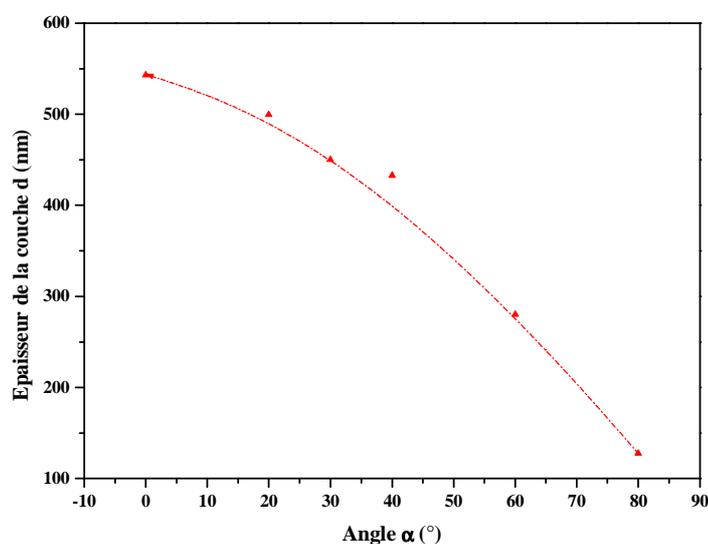


Figure III.21 : Variation de l'épaisseur des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.

L'épaisseur de la couche déposée sur un substrat d'inclinaison nulle est de 542.91 nm . Celle-ci décroît jusqu'à atteindre la valeur 127.53 nm pour la couche déposée sur un substrat incliné de 80° .

Les valeurs des épaisseurs théoriques (d_{th}) des couches [14] sont calculées à partir de la relation III.18 :

$$d_{th}(\alpha) = d_0 \cos(\alpha) \quad (III.18)$$

Où d_0 est l'épaisseur de la couche déposée sur un substrat d'inclinaison nulle.

Celles-ci sont comparées aux valeurs des épaisseurs calculées (d_{cal}) à partir des mesures optiques (Figure III.22)

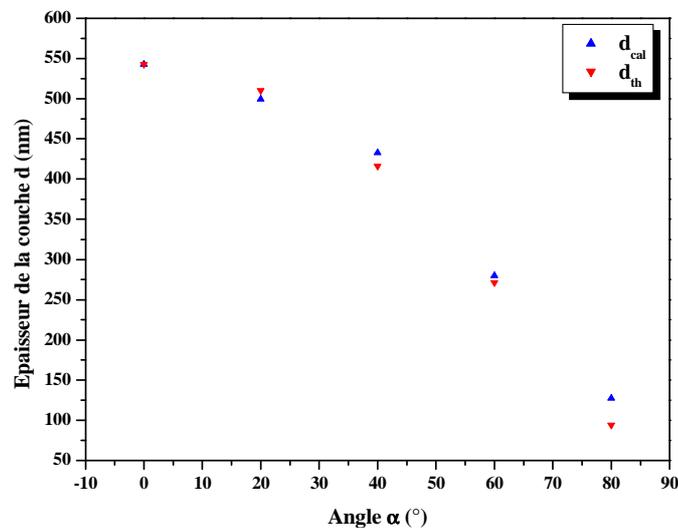


Figure III.22 : Variation de l'épaisseur théorique et expérimentale des couches en fonction de l'angle d'inclinaison pour des substrats fixes.

Pour étudier la variation des épaisseurs dans une couche, on a relevé les spectres de transmission pour différentes positions du faisceau lumineux incident selon la deuxième configuration (Figure III.15.b). Cinq positions P_i ($i=1...5$) sont alors choisies comme le montre la figure III.24. On voit un déphasage des sinusoides dans les spectres de transmission obtenus, qui augmente quand on s'éloigne de la première position, ce qui confirme que les épaisseurs des couches ne sont pas constantes. En effet, au cours du dépôt sous incidence oblique l'épaisseur des couches est variable comme le montre la figure III.23.

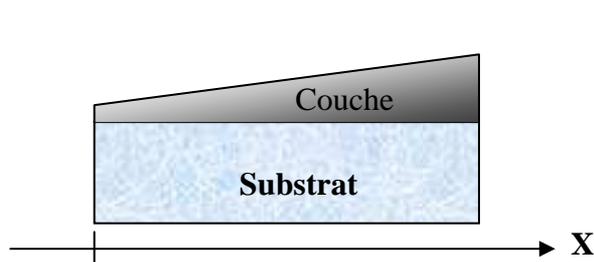


Figure III.23 : Variation de l'épaisseur de la couche.

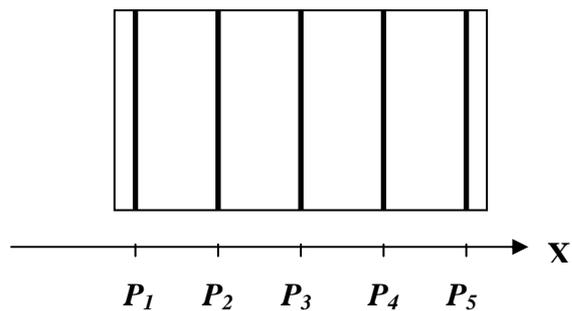


Figure III.24 : Différentes positions pour la mesure de la transmission.

La figure **III.25** montre les variations des spectres de transmission des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés (00° , 20° , 40° , 60° et 80°) pour les cinq positions choisies.

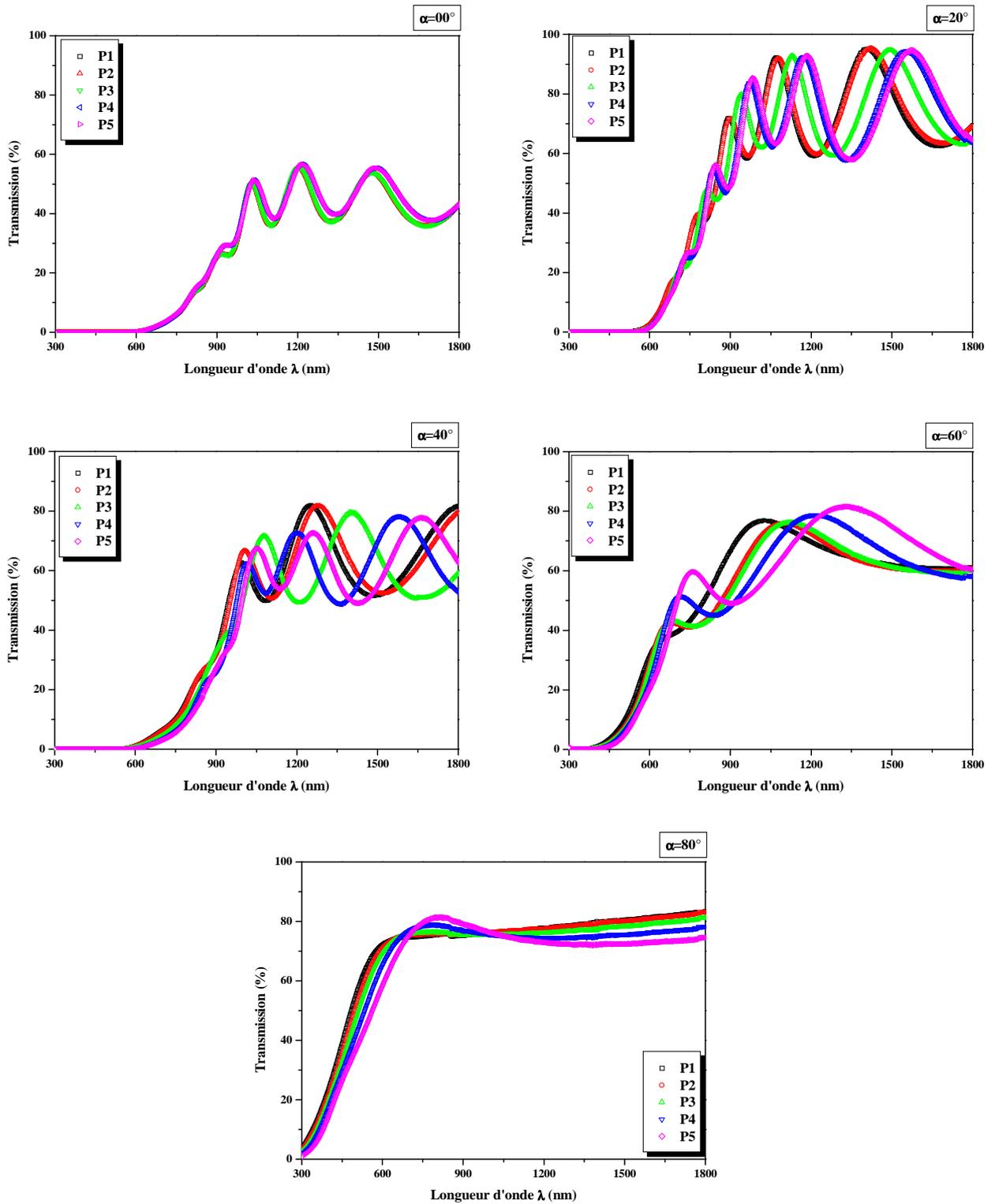


Figure III.25 : Spectres de transmission T des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés en fonction de la longueur d'onde λ , pour différentes positions P_i .

A partir de ces spectres de transmission, on peut calculer, pour chaque couche, les épaisseurs qui correspondent aux différentes positions du spot et tracer leurs variations en fonction de l'abscisse P_i de la position du spot.

Nous montrons sur la figure **III.26** les variations des épaisseurs en fonction de la position P_i . Il est clair que plus l'angle α augmente, plus les variations des épaisseurs augmentent entre les extremums des couches.

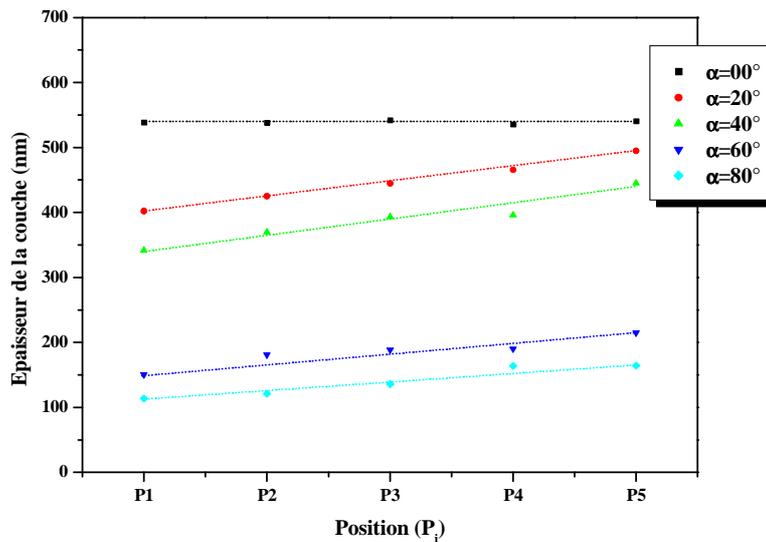


Figure III.26 : Profils des épaisseurs des couches déposées sur des substrats inclinés et fixes en fonction de la position P_i .

II. 1. 3. Coefficient d'absorption :

Les spectres de transmission et de réflexion optiques d'une couche mince dans le domaine spectral $300-1800\text{ nm}$, permettent de calculer son coefficient d'absorption donné par la relation **III.6** [10, 11].

Les couches présentent des coefficients d'absorption assez élevés entre 10^4 et 10^7 cm^{-1} (Figure **III.27**) dans le domaine énergétique $h\nu > 1.8\text{ eV}$. Pour $h\nu < 1.8\text{ eV}$, nous constatons une augmentation du coefficient d'absorption (α) quand l'angle d'inclinaison décroît. Par conséquent, cet effet indésirable (absence nette de front d'absorption) est tributaire d'inhomogénéité et de mauvaise cristallinité des couches conformément aux résultats de la diffraction des rayons X.

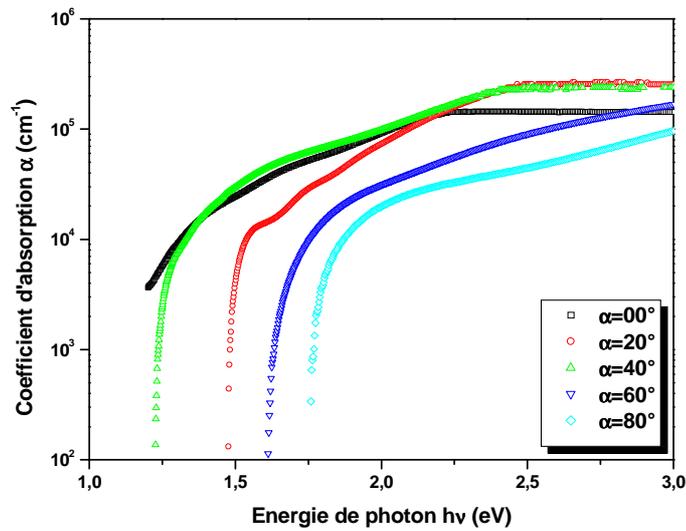


Figure III.27 : Variation du coefficient d'absorption α des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, pour plusieurs angles d'incidence.

III. 1. 4. Coefficient d'extinction $k(\lambda)$:

Plusieurs méthodes utilisant les enveloppes des spectres de transmission [15-17] ou de réflexion [18] ou les deux à la fois [19] ont été appliquées, pour le calcul du coefficient d'extinction. D'autres utilisent la méthode de linéarisation générale de *Newton-Raphon* [20] ou celle de *Müller* [21].

Pour la détermination de $k(\lambda)$ des matériaux, nous nous sommes basés sur les mesures optiques de réflexion $R_{exp}(\lambda)$ et de transmission $T_{exp}(\lambda)$. En appliquant la relation III.7 dans la zone de forte absorption [22].

Les valeurs du coefficient d'extinction k (Figure III.28) sont élevés ($0.6-1.05$) dans la zone de forte absorption ou la zone d'absorption extrinsèque ($300 < \lambda < 600 \text{ nm}$) puis décroît en fonction de la longueur d'onde.

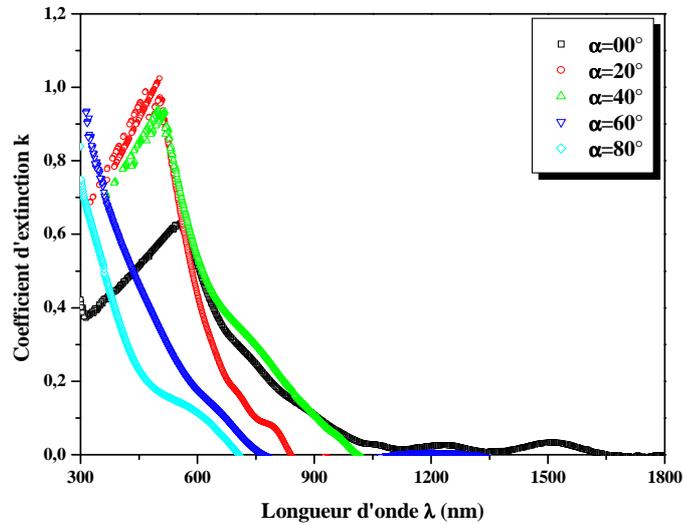


Figure III.28 : Variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ des couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats fixes et inclinés de 00° , 20° , 40° , 60° et 80° .

II. 1. 5. Transitions optiques :

Dans le but de vérifier le mode de transition optique dans le composé semi conducteur CuInS_2 , nous avons évalué le coefficient de transition optique (q) dans le cas de la couche mince déposée sur le substrat d'inclinaison nulle. En effet, on a utilisé la méthode de calcul de *Bhattacharyya et al.* [23]. En général, la relation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ s'écrit [10, 24] :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^q}{h\nu} \quad (\text{III.19})$$

Où q est une constante dépendante de la nature de la transition.

A partir de la relation **III.19**, on peut écrire :

$$\ln \alpha = \ln A - \ln(h\nu) + q \ln(h\nu - E_g) \quad (\text{III.20})$$

$$\ln(\alpha h\nu) = q \ln(h\nu - E_g) + \ln A \quad (\text{III.21})$$

On peut déduire de la fonction **III.20** que :

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} = -\frac{1}{h\nu} + \frac{q}{h\nu - E_g} \quad (\text{III.22})$$

On remarque que cette expression varie en fonction de $h\nu$ et indique une divergence pour $h\nu = E_g$. Dans le cas de notre couche mince de CuInS_2 , nous avons tracé le graphe $(d(\ln \alpha)/d(h\nu)) = f(h\nu)$ (Figures **III.29**) qui présente une valeur maximale et montre une divergence à $h\nu = E_g = 1.47 \text{ eV}$.

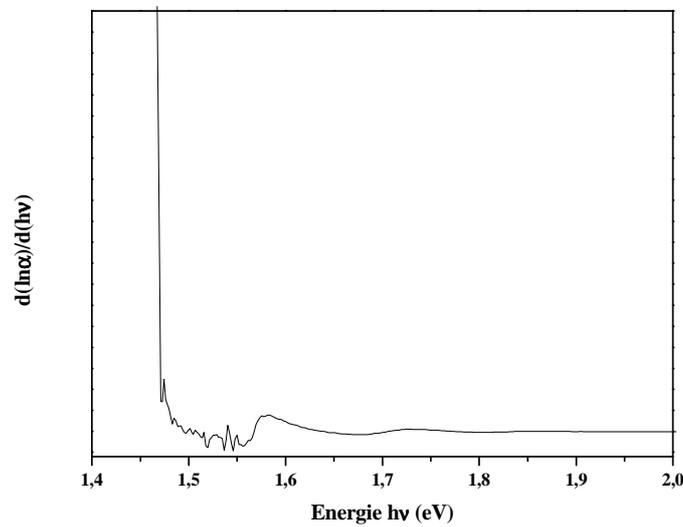


Figure III.29 : Courbe représentant la fonction $(d(\ln \alpha)/d(h\nu)) = f(h\nu)$, obtenue sur une couche élaborée sur un substrat fixe et incliné de 00° .

Cette valeur approximative de la bande interdite E_g , nous permet de tracer le graphe $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ (Relation **III.21**). La figure **III.30** obtenue est une droite de pente 0.5. Le coefficient de transition q est identifié à cette valeur. On peut donc conclure que la valeur de q est 1/2 et les transitions optiques sont directes permises. La relation **III.19** s'écrit comme suit :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (\text{III.23})$$

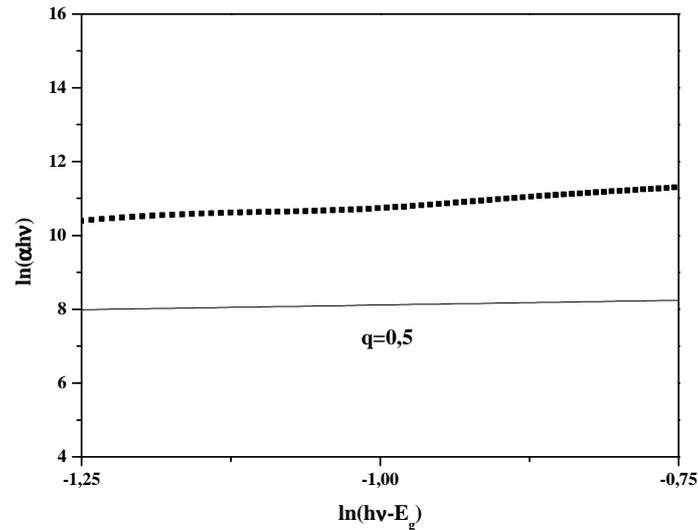


Figure III.30 : Variation de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $\ln(h\nu - E_g)$ pour une couche élaborée sur un substrat fixe et d'inclinaison nulle.

Le coefficient d'absorption α est relié au gap direct par la relation **III.24** [10] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.24})$$

En traçant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour les différentes couches et en extrapolant la partie linéaire des courbes sur l'axe des énergies, on obtient les valeurs des différentes transitions directes (Figure **III.31**). Les valeurs qui demeurent proche de 1.5 eV , valeur du gap attribuée au ternaire CuInS_2 [25]. Néanmoins, la valeur du gap calculée pour l'angle d'incidence 80° est de 1.86 eV .

Le tableau **III.3** regroupe les valeurs des transitions directes permises pour l'ensemble des échantillons déposés sur des substrats fixes et inclinés.

Angles d'inclinaison des substrats	00°	20°	40°	60°	80°
$E_g \text{ (eV)}$	1.52	1.49	1.49	1.55	1.86

Tableau III.3 : Valeurs des transitions directes permises pour différents angles d'incidence.

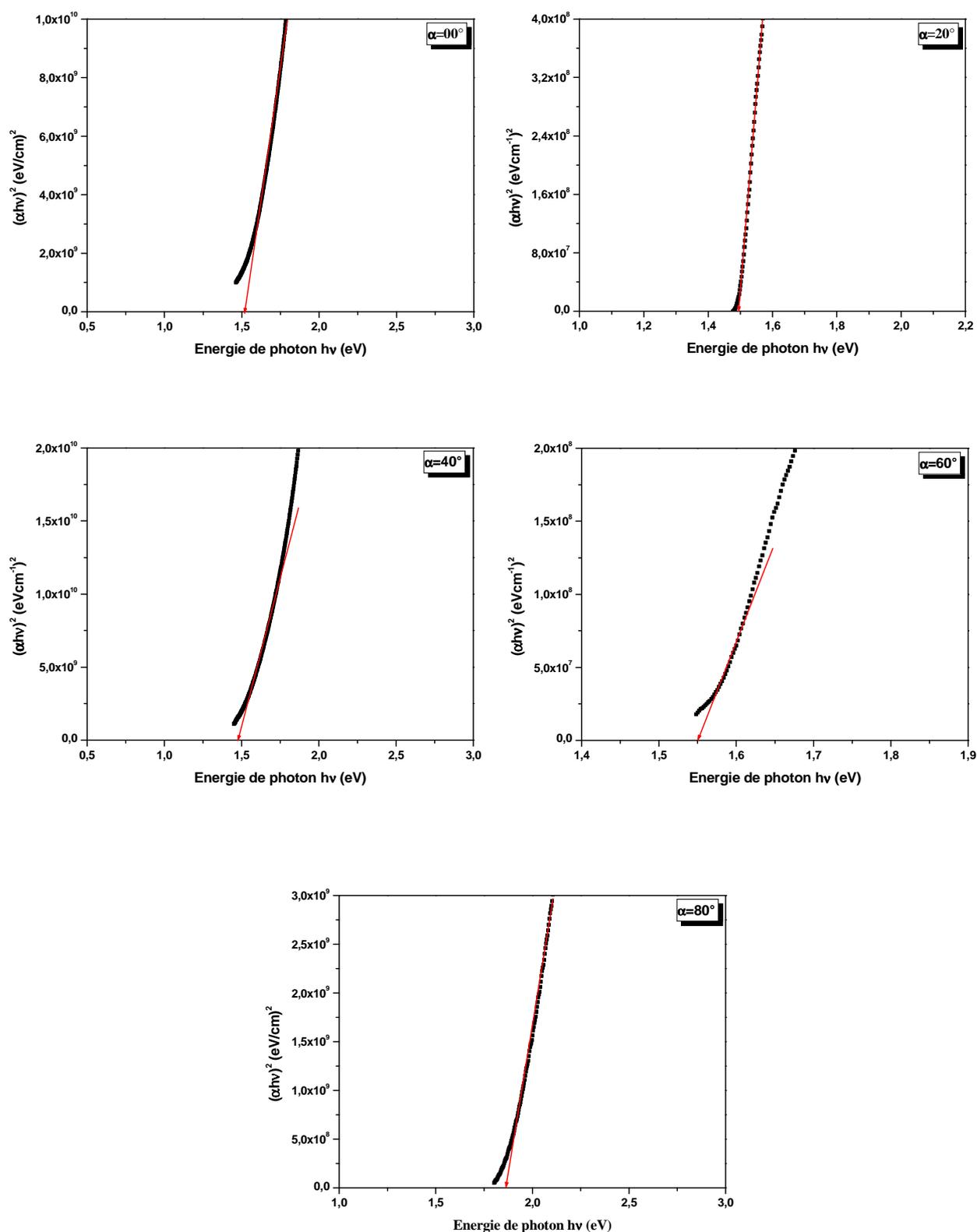


Figure III.31 : Transition directes permises des couches déposées sur des substrats fixes et inclinés de 00° , 20° , 40° , 60° et 80° .

II. 1. 6. Mesure des rugosités des surfaces des couches :

L'expression de la réflexion spéculaire pour une surface rugueuse tels que les irrégularités les plus élevées possèdent un profil gaussien, est donnée par [26, 27] :

$$\frac{R_s}{R_t} = \exp\left[-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right] + \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right]\right] \times \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{\beta\pi\sigma}{u\lambda}\right)^2\right]\right] \quad (\text{III.25})$$

Où R_s est la réflexion spéculaire pour une surface de rugosité nulle, σ et u sont respectivement les rugosités moyennes des irrégularités les plus élevés et les plus faibles, λ est la longueur d'onde de la radiation incidente et β est la moitié de l'angle d'acceptation de l'instrument de mesure. R_t peut être écrite comme la somme de la réflexion spéculaire R_s et de la partie diffuse R_{diff} de la réflexion. Le premier terme de la relation précédente décrit la partie cohérente de la réflexion, alors que le second terme représente la partie incohérente introduite par l'instrument de mesure.

Dans le cas où le second terme est négligeable (qui est toujours le cas), nous pouvons écrire comme nouvelle expression cette relation :

$$\text{Ln}\left(\frac{R_s}{R_t}\right) = -\frac{(4\pi\sigma)^2}{\lambda^2} + C \quad (\text{III.26})$$

Où C est une constante provenant des fluctuations spatiales des constantes optiques. L'étude de la pente de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$ fournit les rugosités des surfaces des couches (Figure III.32).

La recherche des pentes des courbes, nous permet de déduire les valeurs des rugosités moyennes σ regroupées dans le tableau III.4.

On constate que la rugosité des couches augmente en fonction de l'angle d'inclinaison. On note une augmentation notable de la rugosité moyenne (1.48 nm pour un angle d'incidence égal à 00° et 8.00 nm pour l'angle 80°).

Angles d'inclinaison des substrats	00°	20°	40°	60°	80°
Rugosité σ (nm)	1.48	3.14	4.33	5.12	8.00

Tableau III.4 : Valeurs de la rugosité des couches minces élaborées sur des substrats fixes et inclinés.

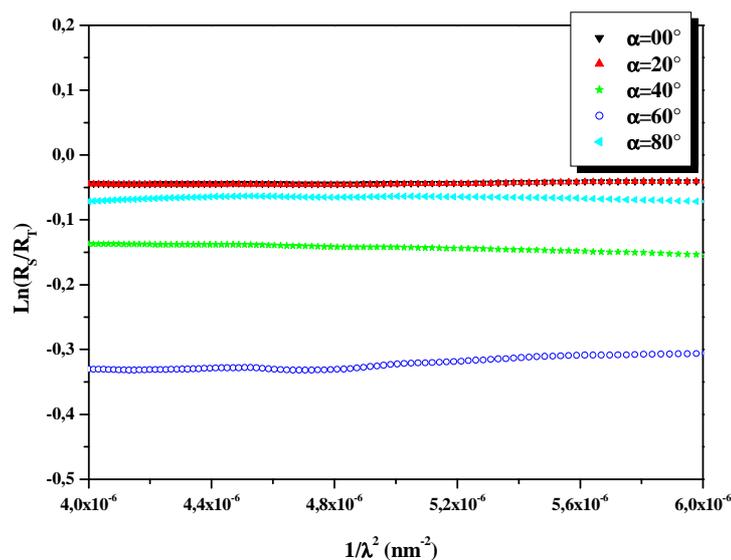


Figure III.32 : Variation de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$ pour les différents angles d'incidence.

II. 2. Couches minces déposées sur des substrats inclinés et en rotation :

Dans cette partie nous étudions l'effet de la rotation des substrats inclinés. On a choisi l'angle d'incidence 80° et la vitesse de rotation est fixé à 12.5 tr/mn ; pour optimiser les paramètres de la couche.

II. 2. 1. Spectres de transmission et de réflexion :

Avec rotation du substrat, les spectres de transmission et de réflexion (Figure III.33) présentent un nombre d'oscillations fixes et qui ne sont pas amortie (Zone de faible absorption). Ce résultat se traduit par le fait que les couches sont homogènes et l'épaisseur est constante puisque la matière arrive sur le substrat dans toutes les directions. Les valeurs des transmissions varient entre 60 et 90 %.

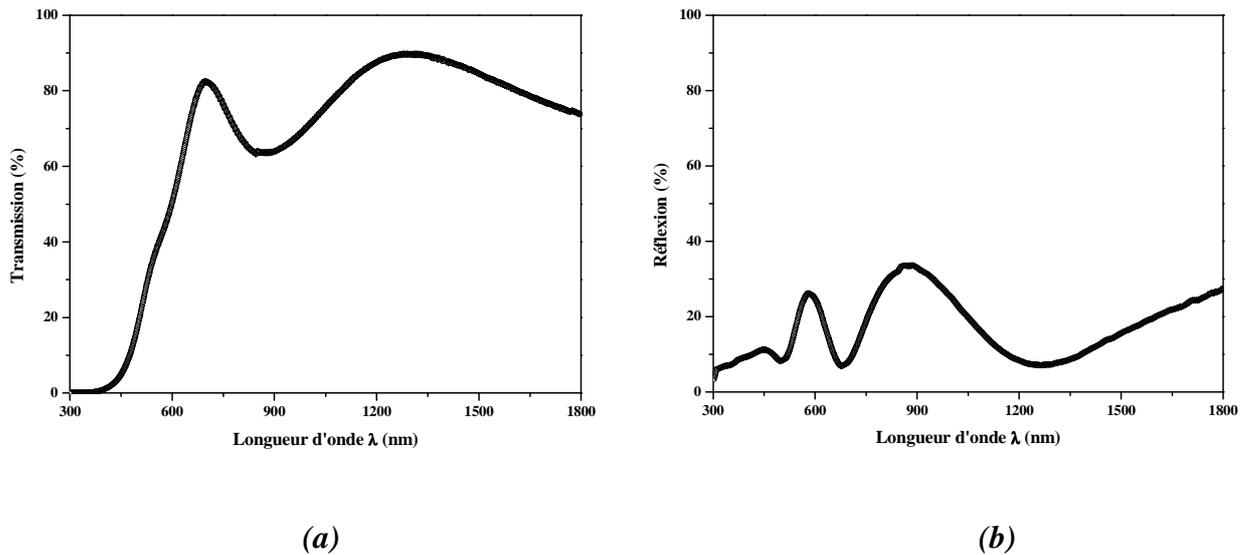


Figure III.33 : Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) des couches déposées sur des substrats inclinés et en rotation en fonction de la longueur d'onde λ , pour l'angle d'incidence 80° .

En comparant les spectres de transmission et de réflexion, avec et sans rotation du substrat pour l'angle d'inclinaison 80° (Figure III.34), on remarque que la couche obtenue avec rotation du substrat est plus transparente. Par exemple, sans rotation, les valeurs de transmission ne dépassent pas 80 %. Avec rotation, les valeurs atteignent 90 %. Un résultat attendu, puisque les valeurs de réflexion de la première couche (sans rotation) sont un peu supérieures à la deuxième (avec rotation).

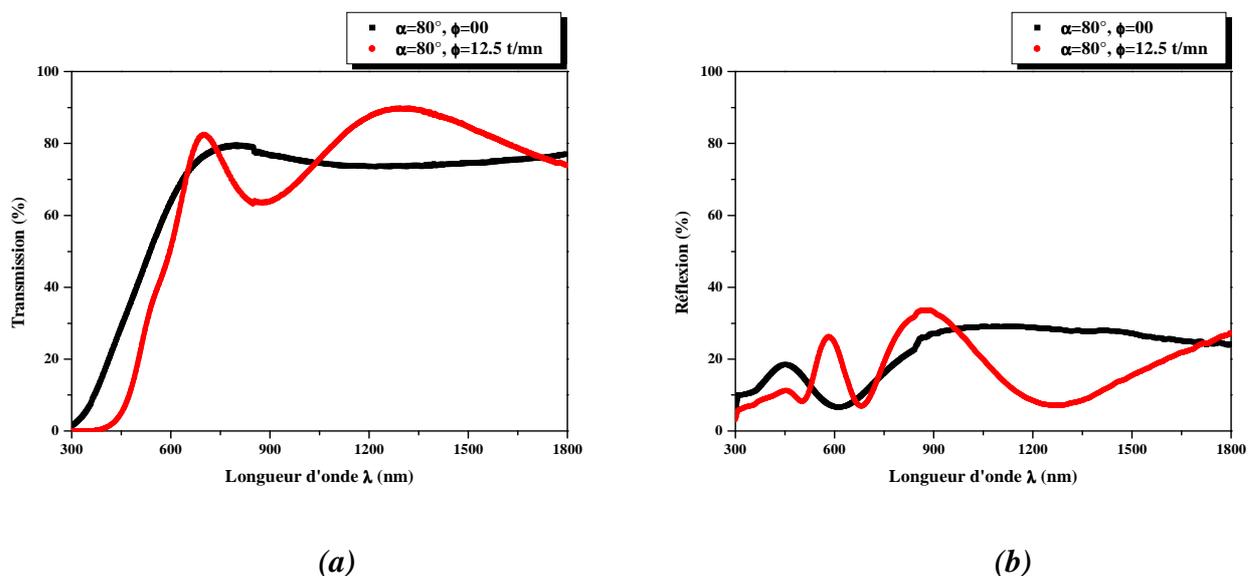


Figure III.34 : Comparaison des spectres de transmission (a) et des spectres de réflexion (b) des couches déposées sur des substrats inclinés avec et sans rotation pour l'angle d'incidence 80° .

II. 2. 2. Epaisseurs et indices de réfraction :

A partir des spectres de transmission et de réflexion, et des relations décrites dans le paragraphe **I** chapitre **III**, on détermine l'indice de réfraction n_c et l'épaisseur d des couches.

L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche trouvés dans le cas où le substrat est en rotation sont légèrement plus élevés que ceux trouvés dans le cas du substrat fixe puisque la couche est plus homogène et d'épaisseur constante ($n_c=2.26$ et $d=291.59$ nm).

Nous confirmons qu'avec la technique **GLAD**, et lorsque le substrat est muni d'un mouvement de rotation avec une vitesse angulaire $\phi = 12.5$ tr/mn, l'épaisseur est constante même si le substrat est incliné à un fort angle. Pour cela nous avons enregistré les spectres de transmission et de réflexion selon les deux configurations (Positions vertical et horizontal). Nous avons remarqué que les spectres de transmission mesurés selon plusieurs positions se superposent (Figure **III.35**). Ceci montre que les couches obtenues sont homogènes et ont des épaisseurs constantes. En effet, le flux de vapeur atteint la surface du substrat dans toutes les directions avec proportions égales. A partir de ces spectres on peut calculer son épaisseur.

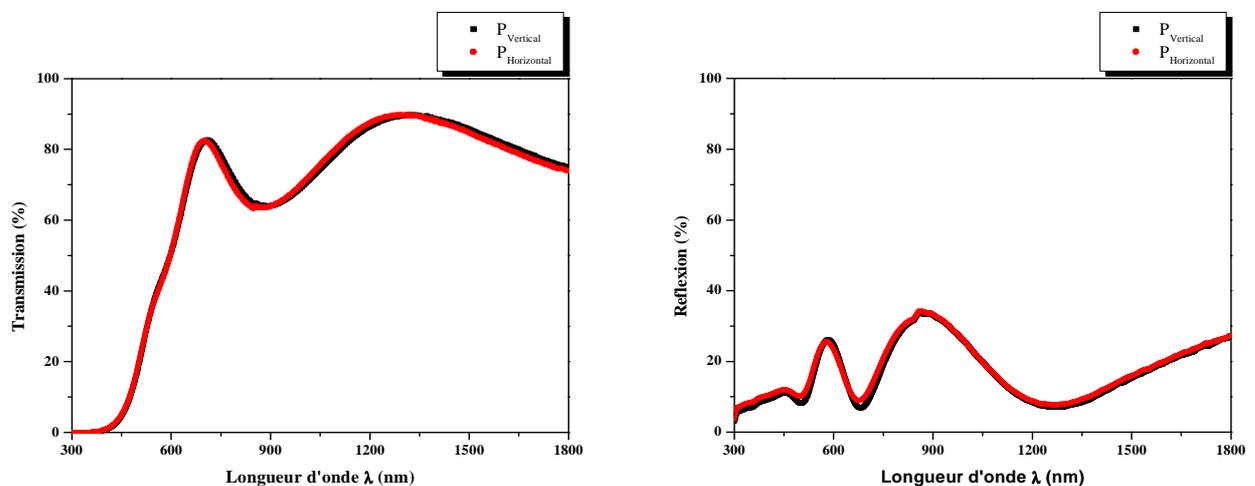


Figure III.35 : Spectres de transmission et de réflexion des couches minces déposées sur des substrats inclinés de 80° et en rotation mesurés pour différentes configurations (positions).

II. 2. 3. Coefficient d'absorption :

Si on compare les couches obtenues sans rotation du substrat à celles obtenues avec rotation, on remarque que, le coefficient d'absorption de la couche déposée avec rotation est

un peu plus élevé à celui de la couche déposée sans rotation, notamment dans l'intervalle d'énergie 2.4 – 4.1 eV (Figure III.36).

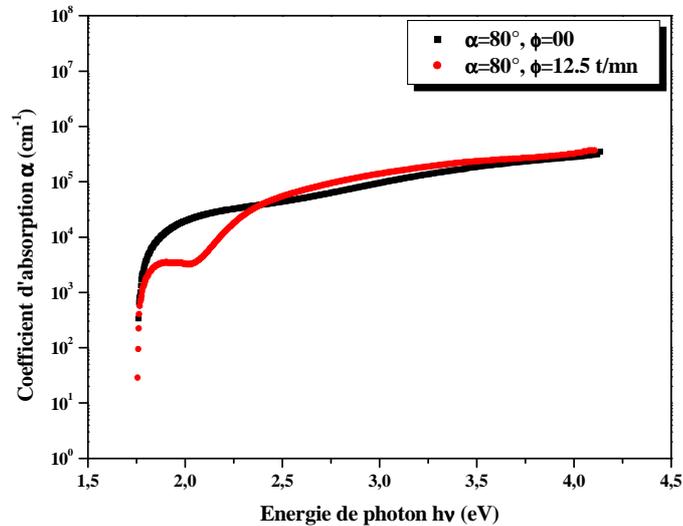


Figure III.36 : Comparaison des coefficients d'absorption α des couches déposées sur des substrats inclinés avec et sans rotation en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, pour l'angle d'incidence 80° .

II. 2. 4. Coefficient d'extinction :

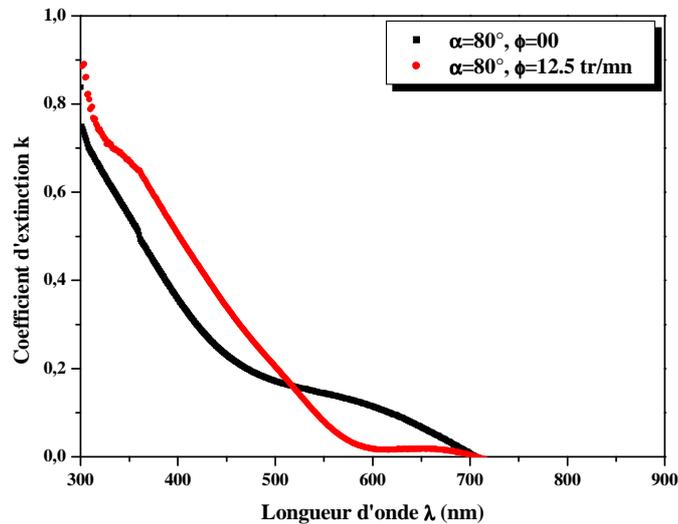


Figure III.37 : Variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ des couches minces de CuInS_2 déposées sur des substrats inclinés de 80° avec et sans rotation.

Les valeurs du coefficient d'extinction k (Figure **III.37**) sont élevés ($0.75-0.9$) dans la zone de forte absorption ou la zone d'absorption extrinsèque puis décroît dans la région des plus grandes longueurs d'onde.

II. 2. 5. Transitions optiques directes permises :

De la même manière (Voir paragraphe **II. 1. 5**), en extrapolant la partie linéaire de la courbe de variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on détermine les différentes transitions directes permises des couches minces obtenues par la technique **GLAD** (Figure **III.38**). La valeur trouvée pour la couche munie d'un mouvement de rotation est de 1.48 eV , valeur attribuée au matériau CuInS_2 [25].

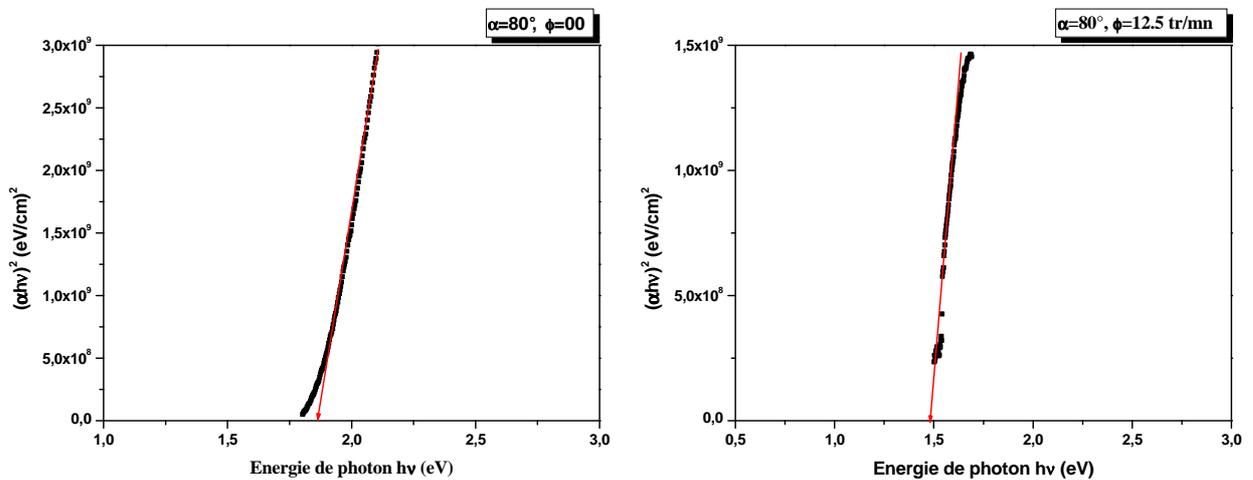


Figure III.38 : Transition directes permises des couches minces déposées sur des substrats inclinés de 80° sans et avec rotation.

II. 2. 6. Mesure des rugosités des surfaces des couches :

Le calcul des rugosités moyennes des couches, montre que celles-ci sont de 3.58 et 8.00 nm respectivement pour les couches obtenues avec et sans rotation du substrat. Il est évident que la rotation améliore l'état de surface des couches.

La figure **III.39** représente la variation de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$ pour la couche déposée sur un substrat fixe et l'autre sur un substrat muni d'un mouvement de rotation.

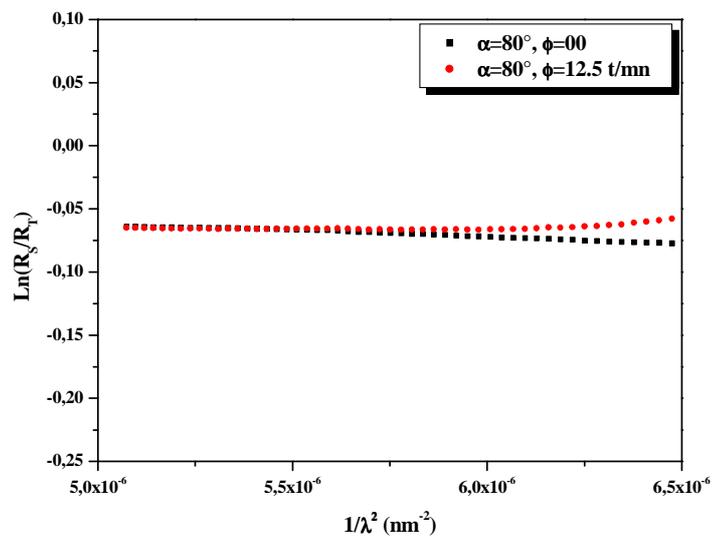


Figure III.39 : Variation de $\ln(R_s/R_t)$ en fonction de $(1/\lambda^2)$, pour l'angle d'incidence 80° des substrats avec et sans rotation.

Chapitre IV :

Propriétés électriques et optiques

de monocristaux et de couches

minces CuInS_2

I. Etude des propriétés électriques des monocristaux CuInS_2 :

Les monocristaux étudiés dans ce travail sont préparés par la méthode de transport en phase gazeuse où l'iode est utilisé comme agent de transport. Ce matériau est de type p . La résistivité électrique, la densité de porteurs de charges libres majoritaires (trous) ainsi que leur mobilité ont été mesurées en utilisant la méthode de *Van Der Pauw* [1].

I. 1. Effet Hall dans le CuInS_2 monocristallin :

I. 1. 1. Effet Hall dans le CuInS_2 :

Nous représentons sur la figure *IV.1*, la variation de la densité des trous dans le CuInS_2 monocristallin en fonction de l'inverse de la température absolue. On remarque que celle-ci croît lentement aux basses températures. L'augmentation du nombre des porteurs majoritaires (trous) aux hautes températures est probablement due à l'activation des porteurs de charge. Dans cette région, la valeur estimée de l'énergie d'activation E_a est de 170 meV . A la température ambiante, la densité des porteurs dans cet échantillon est $0.38 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

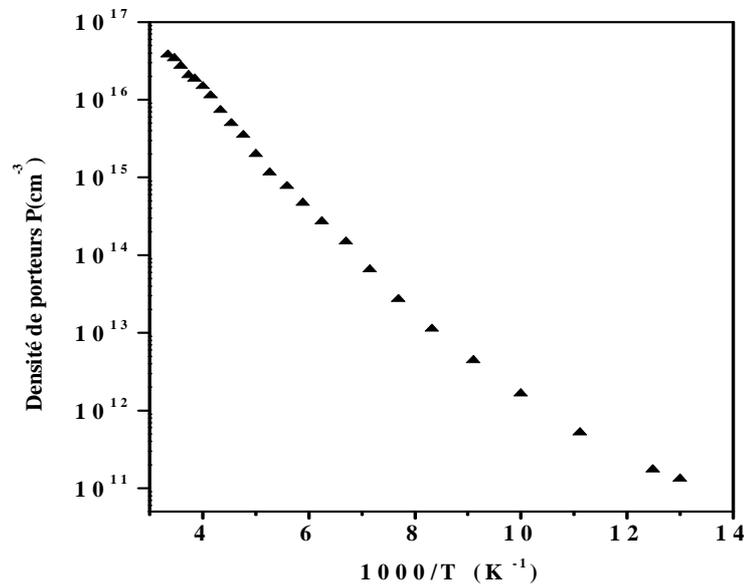


Figure IV.1 : Variation de la densité électronique en fonction de l'inverse de la température, pour un monocristal de CuInS_2 .

I. 1. 2. Mobilité du $CuInS_2$:

La mobilité des porteurs de charge est parmi les principaux paramètres des propriétés de transport dans les semi conducteurs. La mobilité étant R_H/ρ , nous avons effectué des mesures de résistivité (Figure **IV.2**) sur un monocristal de $CuInS_2$ de type p .

Pour estimer la contribution des différents mécanismes de diffusion à la mobilité des trous (Figure **IV.2**) dans ce monocristal, nous avons ajusté nos résultats expérimentaux de la mobilité (μ) en fonction de la température, en utilisant l'approximation de *Mathiessen*, qui s'écrit sous la forme :

$$1/\mu = \sum_i 1/\mu_i \quad (\text{IV.1})$$

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

Généralement, ces contributions sont dues aux impuretés ionisées, les phonons acoustiques, les phonons optiques polaires et non polaires. Donc, la relation **IV.1** s'écrit :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_{acnpo}} + \frac{1}{\mu_{po}} \quad (\text{IV.2})$$

Où les termes μ_I , μ_{acnpo} , μ_{po} représentent respectivement les mobilités des porteurs de charge dues à la diffusion par les impuretés ionisées, les modes acoustiques, les modes optiques non polaires et polaires.

Dans un matériau semi conducteur non dégénéré de type p , la mobilité de *Hall* due aux impuretés ionisées est donnée par la formule de *Brooks Herming* [2] :

$$\mu_I = \frac{2}{300} \frac{2^{7/2} \epsilon_0 (k_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 (m_h^*)^{1/2} N_I f(x)} \quad (\text{IV.3}) \quad (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Où k_B est la constante de *Boltzmann*, T la température absolue, ϵ_0 la constante diélectrique statique relative (Appelée aussi constante diélectrique à basse fréquence), N_I la densité des impuretés ionisées, m_h^* la masse effective des trous exprimée en unité de masse de l'électron libre et la fonction $f(x)$ est donnée par la relation :

$$f(x) = \ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \quad (IV.4)$$

$$\text{Où : } x = \frac{6\varepsilon_0 m_h^* (k_B T)}{\pi e^2 \hbar^2 n} \quad (IV.5)$$

Le facteur 300 au dénominateur est introduit pour convertir en unités pratiques ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$) quand tous les paramètres sont en unités CGS.

La valeur de N_I choisie et celle de la masse effective m_h^* [3] sont respectivement $1.2 \times 10^{17} cm^{-3}$ et 1.3. La valeur de N_I est en accord avec celle tirée à partir des mesures d'effet Hall (Figure IV.2), puisque la densité des accepteurs N_A et celle des donneurs N_D sont respectivement 0.82×10^{17} et $0.38 \times 10^{17} cm^{-3}$ ($N = N_A + N_D = 1.2 \times 10^{17} cm^{-3}$).

Les valeurs de N_A et N_D ont été estimées à partir de la méthode graphique en utilisant l'équation d'électroneutralité suivante :

$$\frac{P(N_D + P)}{N_A - N_D - P} = \frac{2}{g} \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_a/k_B T)} \quad (IV.6)$$

Où g ($g=2$), m_h^* , k_B et \hbar sont respectivement le facteur de dégénérescence, la masse effective, la constante de Boltzmann et la constante de Planck.

L'expression de la mobilité utilisée pour estimer la contribution des phonons acoustiques est [4, 5] :

$$\mu_{ac} = \left(\frac{2}{300} \right) \frac{(8\pi)^{1/2} e \hbar^4 \rho u^2}{3 E_{ac}^2 m_h^{*5/2} (k_B T)^{3/2}} (cm^2 V^{-1} s^{-1}) \quad (IV.7)$$

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

La valeur de ρ ($\rho = 6.63 g/cm^3$) est dérivée à partir des paramètres cristallins et les masses moléculaires des éléments constitutants. Comme la vitesse du son dans le $CuInS_2$ n'est pas connue, la valeur de $4.5 \times 10^5 cm/s$ était nécessaire pour le lissage de la courbe de la mobilité.

En ce qui concerne l'effet des modes optiques non polaires sur la mobilité total, *Wiley* et *Didominico [6]* ont trouvé une relation qui associe leur contribution à celle des modes acoustiques; elle s'écrit sous la forme :

$$\mu_{acnpo} = \mu_{ac} S(\theta, \eta, T) \quad (IV.8)$$

θ est la température caractéristique des phonons optiques dont la valeur est donnée par l'ajustement ($\theta=470$ K). $\eta = (E_{npo} / E_{ac})^2$, où E_{npo} est le potentiel de déformation du mode optique non polaire.

La valeur choisie de $E_{ac}=8.4$ eV est bien comparable à celle trouvée par *A. Amara et al. [7]* pour le *CuGaSe₂* (6.4 eV) et à celle trouvée par *T. Irie et al. [8]* pour le *CuInSe₂* (7 eV). D'autre part, ces valeurs sont aussi comparables avec celles trouvées par *D. L. Rode [9]* pour les composés binaires *CdSe* et *ZnSe* et d'autres composés du groupe *III-V* ($E_{ac}\approx 5-7$ eV et $\eta=4$).

La valeur de θ dans notre cas est confirmée par celle calculée à partir de l'énergie du phonon optique longitudinal (40.07 meV [10]) et qui est de l'ordre de 465 K. Elle est également comparable à celle du *CdS* ($\theta=428$ K) [9]. Cependant la valeur de θ pour le *CuInSe₂* [8] et *CuGaSe₂* [7, 11] est 395 K.

L'approximation analytique du terme $S(\theta, \eta, T)$ [12] est la suivante :

$$S(\theta, \eta, T) \cong \left[1 + \frac{(\theta/T)\eta H}{(\exp(\theta/T) - D)} \right]^{-1} \quad (IV.9)$$

Où H et D sont des constantes données pour chaque valeur de η [12]. Leurs valeurs correspondent respectivement à 1.34 et 0.914 quand $\eta=4$.

L'expression de la mobilité utilisée dans le cas des modes optiques polaires [13] est comme suit :

$$\mu_{po} = \left(\frac{2}{300} \right) \frac{(8\hbar^2)}{2(2\pi k_B)^{1/2} e \theta m_h^{*3/2}} \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} \chi(\theta/T) T^{1/2} \quad (IV.10)$$

Où ϵ_0 et ϵ_∞ sont respectivement les constantes diélectriques statiques à basse et haute fréquence. $\chi(\theta/T)$ est une fonction qui varie lentement en fonction de la température et qui peut être approximée dans le domaine 120-300 K par :

$$\chi(\theta/T) \cong 0.48 \exp(0.18\theta/T) \quad (\text{IV.11})$$

Nous devons signaler que ϵ_0 est égale à 11 [14] alors que $\epsilon_0/\epsilon_\infty$ prend une valeur moyenne de 1.7 dans le cas des matériaux ternaires à base de cuivre [15].

Par diffusion polaire, on entend en fait, la diffusion des électrons due à leur interaction avec la branche optique des vibrations du réseau, qui polarise le cristal, quand les atomes dans la maille élémentaire ne sont pas identiques.

Les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul pour l'obtention de l'ajustement de nos résultats expérimentaux (Figure IV.2) sont résumées dans le tableau IV.1.

E_{ac} (eV)	E_{npo} (eV)	N_I (cm ⁻³)	m^*	θ (K)	ϵ_0
8.4	16.8	1.2×10^{17}	1.3	470	11

Tableau IV.1 : Paramètres d'ajustement de la mobilité des trous dans le CuInS₂ monocristallin.

Il est important de signaler que Wasim et al [16] ont mentionné que ces paramètres ajustables diffèrent d'un échantillon à un autre.

D'après la courbe de la variation de la mobilité, on peut conclure que le transport électrique dans notre échantillon est dominé par la diffusion des porteurs de charge par les impuretés ionisées aux basses températures, alors qu'il est gouverné par la diffusion par les phonons acoustiques et optiques polaires et non polaires aux hautes températures. Les résultats expérimentaux ont montré que la mobilité dans cette échantillon augmente très lentement de 33.27 à 80 cm²V⁻¹s⁻¹ dans le domaine des basses températures (77-140 K), puis décroît rapidement pour atteindre la valeur de 27.12 cm²V⁻¹s⁻¹ à 300 K.

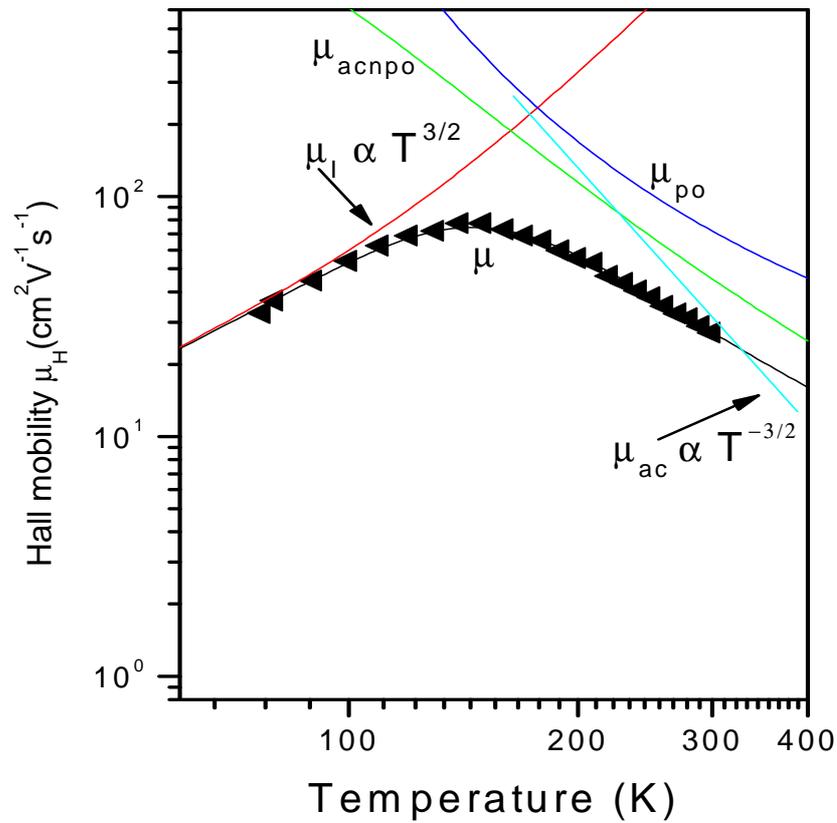


Figure IV.2 : Evolution de la mobilité des trous μ , en échelle logarithmique, en fonction de la température dans le CuInS_2 monocristallin. Les courbes en lignes continues trouvées à partir de l'analyse théorique.

II. Etude des propriétés électriques des couches minces :

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

En 1972, Cowher et al. [17] ont établi un modèle dit modèle de ségrégation qui considérait les joints de grains comme des sites préférentiels pour les atomes dopants d'où la ségrégation des atomes d'impuretés aux joints de grains. Cependant, ce modèle n'explique pas de façon satisfaisante le phénomène des variations expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température.

Cette théorie a été développée par *Séto [18]* puis *Baccarini [19]* qui ont proposé un modèle de piège aux joints de grains. En effet, ces auteurs ont supposé que les joints de grains sont le siège d'une grande densité d'états pièges, qui peuvent capter les porteurs et réduisent donc le nombre de porteurs libres et leur mobilité; on considère que la conductivité est limitée par les joints de grains. D'après *Séto [18]*, la conduction à travers les joints de grains est régie par deux processus importants, qui sont l'émission thermoïonique et l'effet tunnel.

Mott [20] a proposé aussi un modèle concernant l'étude de la conductivité des échantillons à basses températures. En effet, il a supposé que dans le cas d'un système tridimensionnel pour lequel la densité d'états est constante près du niveau de *Fermi*, la conductivité suit la loi en « $T^{-1/4}$ ». D'après cet auteur, la conduction par sauts dans ce cas a lieu, non pas entre plus proches voisins, mais plutôt entre sites à distance variable et à faible différence de niveaux d'énergie.

Par la suite, *Lu et al. [21]* ont supposé que le matériau est composé de petits grains de formes cubiques et que les propriétés de transport sont mono dimensionnelles. A la limite du grain, quelques porteurs mobiles sont captés par les défauts structuraux (Etats pièges) aux joints des grains, et ce phénomène engendre la création d'une région dépeuplée de porteurs dans les cristallites conduisant à la formation de barrières de potentiel aux limites des grains qui intercepte le passage des porteurs de charge d'un grain à un autre et donc une augmentation de la résistivité électrique. Ces travaux ont été repris par *Werner et al. [22]* pour interpréter les résultats expérimentaux lorsque l'évolution de la conductivité électrique ne suit pas une loi d'*Arrhenius*. Dans ce cas, ces auteurs ont proposé un modèle dit modèle de fluctuations de potentiel. Ils ont supposé que la barrière de potentiel imposé par les joints de grains n'est pas constante. En effet, ces auteurs ont postulé que les interfaces constituées par les joints de grains n'étaient pas réguliers et pouvaient présenter une certaine rugosité. D'après cette théorie, la hauteur de la barrière de potentiel Φ peut être décrite selon une gaussienne centrée sur la valeur moyenne $\bar{\Phi}$.

II. 1. Conductivité électrique de la couche mince CuInS_2 :

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

Notre matériau en couche mince de CuInS_2 , préparé par la méthode de coévaporation, a un rapport $\text{Cu/In}=0.65$. Ce matériau a une conductivité de type *n* en raison de la présence d'un excès d'indium (composition riche en *In*). En effet, le défaut intrinsèque d'antisites In_{Cu}

(un atome d'indium en substitution sur un site de cuivre) est le défaut le plus probable avec une faible énergie de formation. Le défaut In_{Cu} est un défaut donneur. Ainsi, comme l'atome d'indium est plus gros que l'atome de cuivre la bande interdite serait d'autant plus importante que l'échantillon est plus riche en indium. Ceci a été également observé par *Firoz Hasan et al. [23]* qui ont remarqué que la largeur de la bande interdite de leurs échantillons $CuInSe_2$ augmentait dans toutes les compositions riches en indium et pauvres en cuivre.

Plusieurs auteurs [23-26] ont montré que les propriétés électriques (Type de porteurs majoritaires, conductivité, ...) des composés $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ dépendent fortement de la composition moyenne de ces matériaux et surtout du rapport Cu/In qui est un paramètre important pour contrôler le type de conductivité. En effet, *Firoz Hasan et al. [23]* ont trouvé dans leur étude sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de $CuInSe_2$, que les couches riches en indium sont toujours de type n , alors qu'elles sont de type p lorsque celles-ci sont presque stoechiométriques ou riches en cuivre. D'autre part, ces auteurs ont remarqué que quelque soit le type de conduction de ces matériaux, leur conductivité augmente avec l'accroissement du rapport Cu/In . Il est à noter que *C. Guillén et al. [26]* ont montré dans leur étude sur des couches minces de $CuInSe_2$ électrodéposées (type p) que le rôle que joue l'excès de cuivre est celui de court circuiter les joints de grains en réduisant ainsi leur barrière de potentiel. Ceci explique donc l'augmentation de la conductivité avec l'accroissement du rapport Cu/In . De plus, *Varela et al. [24]* ont préparé des couches minces de CIS coévaporées avec différentes compositions et ont conclu que la conductivité électrique dépend fortement du rapport Cu/In . Celle-ci augmente de 10^{-6} à $10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$ lorsque ce rapport croît de 0.66 à 1.58. La conductivité de la couche est de type p lorsque le pourcentage de sélénium est supérieur à 45 at. %. En ce qui concerne l'influence de la température du substrat sur la conductivité électrique, nous notons que *H. Sakata et al. [27]* ont trouvé dans leur étude sur des couches minces de $CuInSe_2$ (type n) obtenues par évaporation flash que la conductivité diminue lorsque la température du substrat augmente ($T_s > 423 K$).

La valeur de la conductivité électrique à la température ambiante pour notre couche mince est $4.618 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Dans les matériaux polycristallins, les propriétés électriques sont souvent gouvernées par les propriétés physiques et l'influence des joints de grains [28]. Au contraire, les propriétés électriques des monocristaux sont très largement influencées par les différents défauts

intrinsèques [29]. En particulier, la conductivité électrique dépend fortement de la stoechiométrie. En effet, des lacunes dans le réseau et des atomes en position interstitielle ou en substitution engendrées par un quelconque écart à la stoechiométrie, donnent naissance à des niveaux donneurs ou accepteurs.

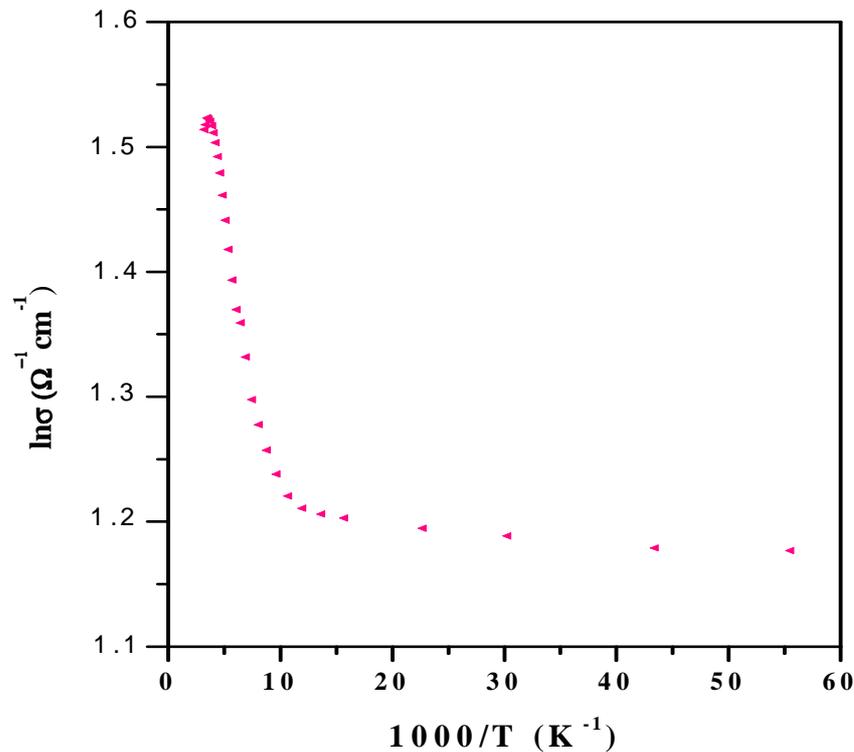


Figure IV.3 : Variation expérimentale de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince CuInS_2 .

La figure IV.3 représente la variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température ($\ln \sigma = f(1000/T)$), pour une couche mince de CuInS_2 déposée sur un substrat en verre sodé à une température de 400°C . Les mesures électriques en courant continu ont été effectuées en fonction de la température entre 20 et 300 K . Nous pouvons remarquer que la conductivité augmente avec la température, et ce comportement est caractéristique des matériaux semi conducteurs. Mais dans un premier temps, cet accroissement est plutôt faible dans la région des basses températures (20 - 150 K). Dans un second temps, la conductivité augmente de façon plus rapide dans le domaine des hautes températures (150 - 300 K). Ceci suggère donc qu'il existe au moins deux mécanismes

contribuant au processus de conduction dans notre matériau. Nous allons discuter en détail, l'influence de la température sur le mécanisme de conduction et l'interprétation des variations expérimentales de la conductivité électrique dans chacune des deux régions.

II. 1. 1. Conduction dans le domaine des basses températures (20-150 K) :

En raison de la nature polycristalline de notre couche mince, un mécanisme de transport des porteurs de charge par un processus de sauts est plausible. En effet, lorsque la température est suffisamment basse, le mécanisme de conduction par sauts devient prédominant où les porteurs sautent entre les états localisés dans la bande interdite. Ce mécanisme de saut peut exister lorsque la densité des états localisés est assez grande [30, 31]. Nous avons alors supposé l'existence d'un mécanisme de conduction par sauts à distances variables (*Variable Range Hopping*) [20] pour l'interprétation de nos mesures de conductivité.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\frac{T_0}{T}\right]^{1/4} \quad (\text{IV.12})$$

Où σ_0 est une constante, T est la température absolue et le paramètre T_0 est le degré de désordre.

Le rapport $T_0/T > 1$ est un paramètre de validité d'un modèle basé sur le mécanisme de saut à distance variable. Ce mécanisme de conduction est bien connu pour les semi conducteurs amorphes [32], où la valeur du rapport T_0/T est de l'ordre de 10^4 à 10^8 . Il est admis qu'il peut prendre place dans des matériaux polycristallins tels que FeS_2 [33], CdTe , Si , InSb , voire même des composés ternaires de structure chalcopyrite tels que CuInSe_2 [27, 34, 35], CuGaSe_2 [36], CuInS_2 , CuGaS_2 , CuInTe_2 ,....

Le tracé du graphe $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1/T^{1/4}$ (Figure IV.4) est une droite et par conséquent, il est probable que le mécanisme de sauts à distances variables dans la région du joint de grain est celui qui gouverne la conduction électrique dans notre couche mince CuInS_2 aux basses températures. La valeur expérimentale de T_0 a été calculée à partir de la pente de la courbe et elle est égale à 7.70×10^2 K. Celle-ci est inférieure aux valeurs obtenues pour des semi conducteurs amorphes mais elle reste du même ordre de grandeur que celles couramment rencontrées par divers auteurs sur des couches minces polycristallines de CuInSe_2 [34].

L'expression de T_0 [20] est :

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (\text{IV.13})$$

Avec :

$N(E_F)$, la densité d'états au niveau de *Fermi*.

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

λ , une constante sans dimension ($\lambda=18$ [37]).

k_B , la constante de *Boltzmann*.

Le facteur pré exponentiel est donné par :

$$\sigma_0 = 3e^2 v_{ph} \left[\frac{N(E_F)}{8\pi\alpha k} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.14})$$

Où v_{ph} est la fréquence de *Debye* ($v_{ph} \approx 3.3 \times 10^{12}$ Hz [38]).

La valeur expérimentale de σ_0 est obtenue par l'intersection de la droite de la courbe $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(1/T^{1/4})$ avec l'axe des ordonnées.

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

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k T N(E_F)} \right]^{1/4} \quad (\text{IV.15})$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{IV.16})$$

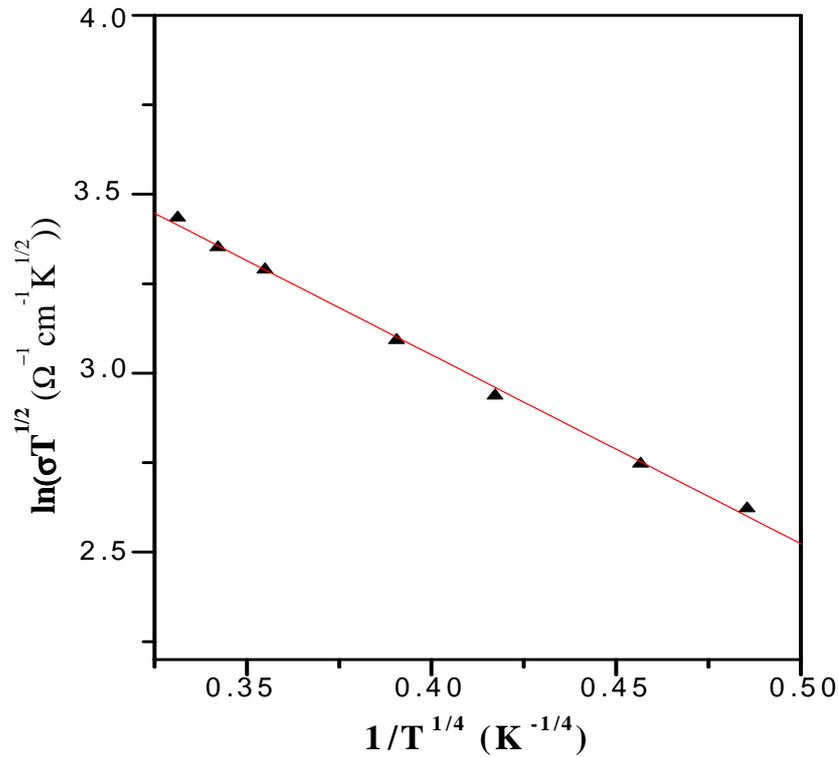


Figure IV.4 : Variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1/T^{1/4}$ du CuInS_2 .

Les conditions de validité d'un modèle de conduction (*VRH*), en plus du paramètre T_0/T sont, $\alpha R \gg 1$ et $W \gg kT$. Ces différentes valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau *IV.2*.

On remarque que les résultats obtenus confirment bien l'hypothèse proposée. En effet, les valeurs trouvées du rapport T_0/T et du produit αR sont supérieures à 1. De plus, l'énergie de saut W est égal à 26.79 meV à 100 K. Cette valeur est à son tour, supérieure à $k_B T$ ($k_B T = 8.61$ meV à 100 K). Par conséquent, on peut considérer que le mécanisme de sauts à distances variables est responsable de la diffusion des porteurs de charge et explique les variations expérimentales de la conductivité du CuInS_2 dans le domaine des basses températures. Quant au paramètre $N(E_F)$, la valeur trouvée dans cette étude ($7.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) est du même ordre de grandeur que celle rencontrées dans des semi conducteurs non dégénérés. En effet, les valeurs de $N(E_F)$ dans les semi conducteurs polycristallins non dégénérés, ternaires ou quaternaires de type Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , varient généralement de 10^{18} à 10^{21} cm^{-3} [27, 34, 39-43] indépendamment du matériau et des conditions d'obtention du dépôt. Il est à

noter toutefois, que *Paul et Mitra [44]* ont obtenu une valeur élevée de $N(E_F)$, égale à $8 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3}$ pour des matériaux amorphes de germanium et de silicium.

Il est important de signaler que les paramètres de *Mott* estimés, ne sont pas complètement quantitatifs en raison des hypothèses considérées pour établir le modèle [45]. En effet, ces suppositions sont l'indépendance de l'énergie de la densité d'états au niveau de *Fermi*, la négligence des effets de corrélation dans le processus tunnel, l'absence du processus multi phonon et l'interaction électron - phonon.

T_0 (K)	$N(E_F)$ (cm^{-3})	αR	W à 100 K (meV)
7.70×10^2	7.8×10^{15}	3.56	26.79

Tableau IV.2 : Paramètres de Mott du mode de conduction par sauts à distances variables (VRH) dans le CuInS₂.

II. 1. 2. Conduction dans le domaine des hautes températures (150-300 K) :

A partir de la température 150 K, figure IV.5, le comportement de la conductivité change. Ceci indique qu'un autre processus de conduction s'est établi dans le matériau. La nature polycristalline de notre matériau en couches minces nous a conduit à considérer un mécanisme d'émission thermoionique à travers les joints de grains. En effet, les porteurs possédant une énergie assez élevée peuvent surmonter la barrière de potentiel aux joints de grains. Dans le cas où la conduction à travers les joints de grains est régie par ce processus, l'expression de la conductivité d'après *Seto [18]* s'écrit :

$$\sigma = \frac{e^2 \ln}{(2\pi n^* k_B T)^{1/2}} \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (\text{IV.17})$$

Avec :

n , la concentration moyenne des porteurs (Electrons).

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

l , la taille moyenne du grain.

T , la température absolue.

E_a , l'énergie d'activation.

Nous avons représenté sur la figure **IV.5**, la variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $(1000/T)$. L'énergie d'activation E_a a été calculée à partir de la pente de cette courbe, est égale à 16.50 meV . A cause de la nature polycristalline de notre matériau, cette valeur représente la hauteur moyenne de la barrière de potentiel dans les joints de grains.

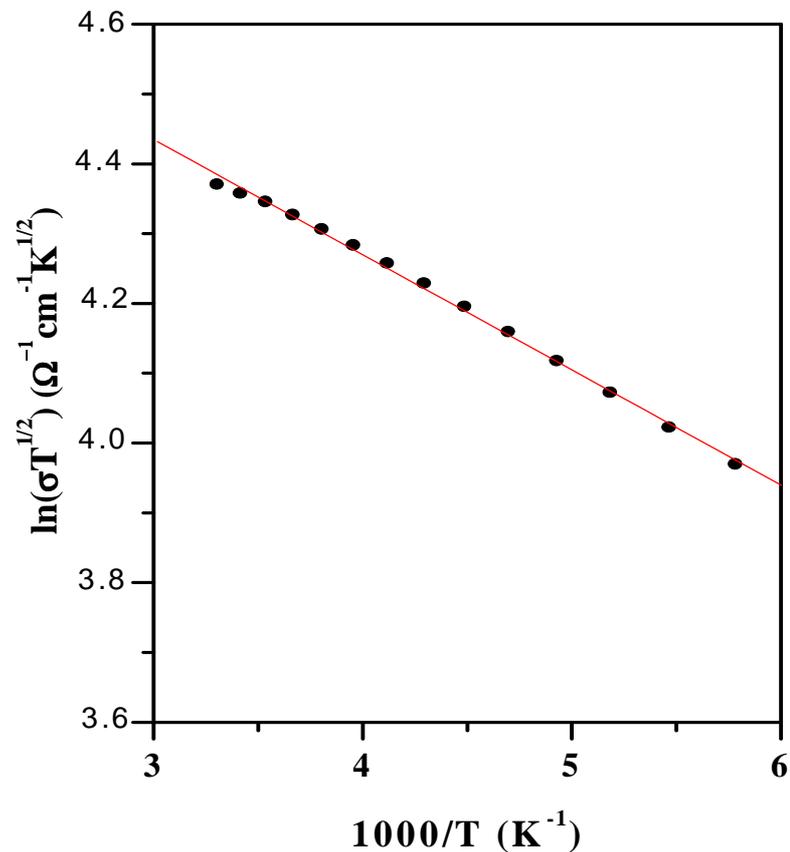


Figure IV.5 : Variation de $\ln(\sigma T^{1/2})$ en fonction de $1000/T$ du CuInS_2 .

III. La photoluminescence du CuInS_2 :

La photoluminescence est le rayonnement optique émis par un système physique (Dans le cas présent, le semi conducteur CuInS_2) placé hors équilibre par irradiation lumineuse.

L'absorption de photons d'énergie $h\nu$ supérieure à celle de la bande interdite E_g crée des paires électron - trou. Ces paires électron - trou peuvent donner naissance, soit à des excitons dont la durée de vie dépend du réseau cristallin, de la concentration et du type des impuretés, de la présence des dislocations, ...etc, soit à des porteurs libres (électrons et trous)

dans les bandes de conduction et de valence. L'ensemble des recombinaisons radiatives des excitons et des porteurs libres entre eux (Recombinaison intrinsèque) ou sur des impuretés ou défauts dans la bande interdite (Recombinaison extrinsèque) constitue la photoluminescence.

En effet, en raison du nombre de transitions et des défauts impliqués dans le processus d'émission dans les ternaires à base de cuivre, l'identification des espèces est rendue difficile. Néanmoins, exploitant la composition de l'échantillon, une tentative d'affectation des défauts donnant naissance aux différentes raies est suggérée.

Le spectre de photoluminescence du CuInS_2 est très caractéristique, composé de plusieurs bandes d'émission. Une tentative d'identification des niveaux et les défauts qui leurs sont associés est suggérée dans ce qui suit en se basant sur la composition du matériau d'une part et de l'autre part, sur leurs énergies de formation citées dans la littérature [15, 46]. La figure IV.6 représente le spectre de la photoluminescence du CuInS_2 à 4.2 K préparée par fusion directe. La composition de notre échantillon est, $\text{Cu:In:S}=24.09:26.40:49.51 \text{ at. } \%$.

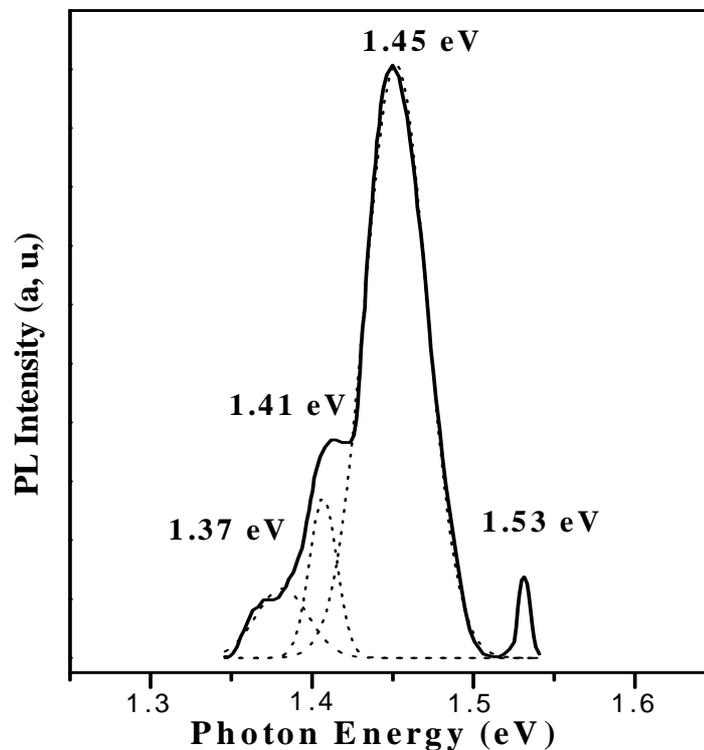


Figure IV.6 : Spectre d'émission de photoluminescence de CuInS_2 à 4.2 K.

Le pic d'énergie la plus élevée se produisant à 1.53 eV est associé à une recombinaison radiative d'un exciton libre. Des émissions associées à des recombinaisons excitonique ont déjà été rapportées dans la littérature [47-49]. L'énergie de liaison de $CuInS_2$ est donnée par :

$$E_x = \left(\frac{\mu}{\varepsilon^2} \right) 13.6 \text{ (eV)} \quad (\text{IV.18})$$

Où $\mu \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$, ε ($\varepsilon = 11$ [50, 51]), sont respectivement la masse réduite et la constante diélectrique du milieu. m_e est la masse effective des électrons et m_h est celle des trous.

Les masses effectives des électrons et des trous sont $m_e=0.16$ et $m_h=1.3$ [3].

La bande interdite est déterminée par :

$$E_g = E_x + h\nu_{ex} = 1.546 \text{ (eV)} \quad (\text{IV.19})$$

Donc, nous déterminons une valeur de la bande interdite E_g de 1.546 eV . Cette valeur est en bon accord avec la littérature, $E_g=1.53 \text{ eV}$ et $E_g=1.55 \text{ eV}$ citées respectivement dans les références [52] et [5, 53, 54].

Le pic d'émission se produisant à 1.45 eV se déplace vers les hautes énergies quand on augmente la densité d'excitation. Ceci a lieu généralement lors d'une recombinaison donneur - accepteur. Donc, les défauts probables sont la lacune du soufre en tant que défaut donneur et la lacune de cuivre comme accepteur avec des énergies d'activation thermique de 43 et 70 meV , respectivement [55]. Ces dernières valeurs sont en bon accord avec celle proposée par Eberhardt *et al.* [56], à savoir 46 et 70 meV pour la lacune de soufre et la lacune de cuivre, respectivement. Cette émission est très importante parce que dans un matériau pauvre en cuivre, la concentration des lacunes de cuivre est élevée. Le même pic d'émission a également été observé par différents auteurs [47, 57-59]. En général, l'énergie d'émission dans le cas d'une recombinaison donneur - accepteur est :

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \quad (\text{IV.20})$$

Où E_A et E_D sont respectivement, les énergies d'ionisation du niveau accepteur et du niveau donneur. r est la distance entre ces derniers niveaux. En utilisant les valeurs mentionnées ci-dessus de E_A et de E_D , nous avons estimé la valeur de l'énergie d'attraction *Coulombienne* entre le donneur et l'accepteur ionisés (17 meV). La valeur calculée de la distance r entre les défauts donneur et accepteur impliqués dans cette transition est de 7.7 nm .

Nous considérons que le pic à 1.41 eV est associé à une transition donneur - accepteur. Associer cette émission à une lacune de soufre, une lacune d'indium ou un cuivre en substitution sur un site d'indium est improbable. En effet, nous pensons plutôt que cette transition est soit associée à une recombinaison bande - niveau impliquant In_{Cu} et la bande de valence ou dûe à une recombinaison donneur - accepteur où le donneur est In_{Cu} et l'accepteur est V_{Cu} . Il est à noter que l'énergie d'activation de In_{Cu} est de 78 meV [60]. En outre, Eberhardt et al. [56] ont montré dans leurs travaux récents, l'existence d'un niveau donneur à 87 meV .

L'énergie de recombinaison bande - niveau est donnée par l'expression suivante :

$$h\nu = E_g - E_{D/A} + k_B T \quad (IV.21)$$

Où $E_{D/A}$ est l'énergie d'ionisation du donneur ou de l'accepteur. Malheureusement, cette hypothèse conduit une énergie d'activation de 136 meV pour In_{Cu} . Donc, il est plausible de suggérer la possibilité d'une émission donneur - accepteur. Dans ce cas, la distance de séparation calculée r des défauts In_{Cu} et V_{Cu} est de 6.2 nm lorsque les énergies d'activation sont de 87 et 70 meV , respectivement.

Enfin, malgré la faible intensité du pic d'émission situé à 1.37 eV , il est clair que ce dernier est dû à une recombinaison donneur - accepteur [60]. Toutefois, l'identification des défauts impliqués dans cette transition est difficile. Cette transition est probablement due à un indium en interstice (In_i) [61], et un état accepteur révélé par la référence [56] dont l'énergie d'activation est de 119 meV .

Probablement le processus d'émission est enfin dominé par des recombinaisons donneur – accepteur. Nous proposons à la figure IV.7 un modèle de schéma des niveaux.

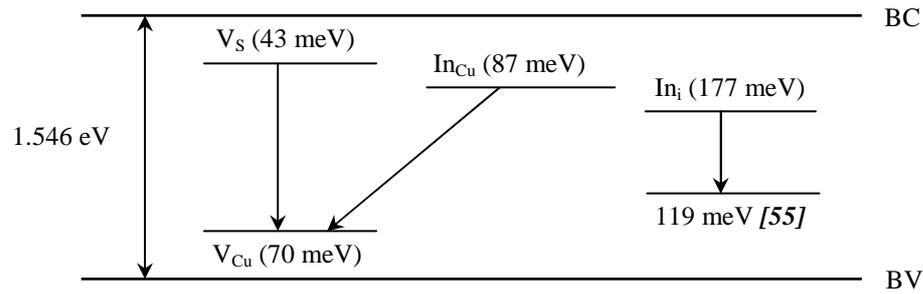


Figure IV.7 : Modèle des niveaux de défauts dans la bande interdite du CuInS_2 .

IV. Conclusion :

Des contributions de différents mécanismes de diffusion ont été considérées pour lisser (fit) les mesures expérimentales de la mobilité d'un monocristal CuInS_2 . Des paramètres du matériau notamment la température des phonons optiques, la vitesse du son et le potentiel de déformation acoustique ont été déduits. Il a été également confirmé que le processus de diffusion dans les joints de grains domine le transport électrique des porteurs de charges dans les couches minces CuInS_2 aussi bien à haute et à basse température. D'autre part, l'analyse de la photoluminescence à basse température a permis l'identification de certains défauts intrinsèques impliqués dans le processus d'émission. La valeur de la bande interdite déduite de l'émission excitonique est de 1.546 eV . L'énergie d'attraction Coulombienne calculée entre la lacune de soufre et la lacune de cuivre est de 17 meV . Toutefois, la distance trouvée entre le donneur (In_{Cu}) et la lacune de cuivre (V_{Cu}) est de 6.2 nm . Nous avons enfin proposé un schéma de bande dans le cas du CuInS_2 .

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail nous a permis d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces soumises à des contraintes d'orientation (Angle d'inclinaison $\alpha=00^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80°) et de rotation des substrats ($\phi=00$ et 12.5 tr/mn) du matériau ternaire chalcopyrite $CuInS_2$. Le matériau $CuInS_2$ massif est obtenu par synthèse d'un mélange stoechiométrique des éléments cuivre, indium et soufre pris dans les proportions stoechiométriques. Par suite, les couches minces de $CuInS_2$ sont élaborées par la méthode d'évaporation thermique sous vide. D'autre part, le travail présenté a consisté aussi à l'étude électrique des monocristaux et des couches minces du matériau $CuInS_2$. Ces dernières ont été élaborées par la méthode de transport en phase gazeuse et coévaporation. Une étude du matériau $CuInS_2$ par photoluminescence a été également réalisée.

L'étude par diffraction des rayons X a bien montré que les couches minces $CuInS_2$ présentent une structure tétragonale chalcopyrite caractérisée par les paramètres cristallins a et c et un rapport c/a proche de 2. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 15 nm. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des couches montre que l'intensité du pic principal ($1\ 1\ 2$) diminue en fonction de l'angle d'inclinaison et elle est maximale pour l'angle 00° . Ainsi, les couches perdent de cristallinité pour les forts angles d'incidence. Le dépôt sur un substrat incliné et muni d'un mouvement de rotation donne des couches minces de meilleure qualité cristalline.

L'étude morphologique des couches minces obtenues par la méthode **GLAD** renferment des particules dont la concentration augmente quand l'angle d'inclinaison décroît. Toutefois la rotation du substrat améliore la texture et l'homogénéité des dépôts.

L'analyse *EDAX* de la composition de nos couches a été effectuée sur deux zones. La première est presque stoechiométrique alors que la deuxième présente un excès de cuivre.

L'étude de la transmission et de la réflexion a montré que les couches présentent des gaps directs et de forts coefficients d'absorption. Lorsque le substrat est muni d'un mouvement de rotation dans le cas de la couche inclinée de 80° le gap passe de 1.86 à 1.48 eV.

L'étude de la mobilité d'un monocristal $CuInS_2$ nous a permis d'identifier les contributions des différents mécanismes de diffusion et d'extraire certains paramètres de bande. L'étude de la conductivité d'une couche mince $CuInS_2$ a montré que le transport est gouverné par le modèle de *Mott* à basse température, alors qu'il est dominé par la diffusion thermoïonique à haute température.

La photoluminescence quant à elle a permis l'identification des espèces existants dans la bande interdite du $CuInS_2$.

Comme perspective, nous envisageons étudier l'effet de la variation de la vitesse de rotation du substrat sur la qualité des couches de $CuInS_2$ et d'autres chalcopyrites. Le but ultime est celui de réaliser des cellules solaires ayant les meilleures propriétés afin d'obtenir un haut rendement photovoltaïque.

Références Bibliographiques

Introduction

- [1] R. Kandel, Y. Fouquart, "Le bilan radiatif de la terre", La recherche, Vol. 23, n° 241, p. 316-324, (1992).
- [2] A. E. Becquerel, Comt. Rend. Acad. Sci., Vol. 9, p. 561, (1839).
- [3] A. Goetzberger, C. Hbling, H. W. Schock, Materials Science and Engineering R 40, p. 1-46, (2003).
- [4] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Killian, 23th IEEE Photov. Spec. Conf. Louisville (USA), p. 389, (1993).
- [5] H. W. Schock, R. Noufi, Proc. Photov. Res. Appl. 8, p. 151-160, (2000).
- [6] C. H. Henry, J. Appl. Phys., Vol. 51, p. 4494, (1980).
- [7] S. Siebentritt, Thin Solid Films, Vol. 1, p. 403-404, (2002).
- [8] R. Klenk, P. Dobson, M. Falz, N. Janke, J. Kaer, I. Luck, A. Perez-Rodriguez, R. Scheer, and E. Terzini, Proceeding of 16th EPVSEC Glasgow, (2000).
- [9] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 67, p. 159, (2001).
- [10] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, H. W. Schock, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, p. 597, (1993).
- [11] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 7, p. 311-316, (1999).
- [12] L. L. Kazmerski, G. A. Sanborn, J. Appl. Phys., Vol. 48, p. 3178, (1977).
- [13] R. Scheer, T. Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley, H. J. Lewerenz, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, p. 3294, (1993).
- [14] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, Y. Hashimoto, K. Ito, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. L1775, (1994).
- [15] H. L. Hwang, C. Y. Sun, C. S. Fang, S. D. Chang, C. H. Cheng, H. M. Yang, H. H. Lin, T. Tuwan-mu, J. Cryst. Growth, Vol. 55, p. 116, (1981).

- [16] H. L. Hwang, C. L. Cheng, L. M. Liu, Y. C. Liu, C. Y. Sun, *Thin Solid Films*, Vol. 67, p. 83, (1980).
- [17] G. Hodes, T. Engelhard, D. Cahen, *Thin Solid Films*, Vol. 128, p. 93, (1985).
- [18] H. Onagawa, K. Miyashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 23, p. 965, (1984).

Chapitre I

- [1] A. E. Becquerel, *Comt. Rend. Acad. Sci.*, Vol. 9, p. 561, (1839).
- [2] W. Smith, *Nature* 7 (London), p. 303, (1873).
- [3] W. G. Adams, R. E. Day, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 25, p.113, (1877).
- [4] C. Fritts, *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, Vol. 33, p. 97, (1883).
- [5] D. M. Chapin, C. S. Foller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, p. 676, (1954).
- [6] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger, *Phys. Rev.*, Vol. 96, p. 533, (1954).
- [7] D. Jenny, J. Loferski, P. Rappaport, *Phys. Rev.*, Vol. 101, p. 1208, (1956).
- [8] M. Rodot, H. Valdman, *Brevet d'invention*, n° 1.287.474, (1962).
- [9] M. A. Green, A. W. Blakers, C. R. Osterwald, *J. Appl. Phys.*, Vol. 58, p. 4402, (1985).
- [10] D. J. Friedman, S. R. Kurtz, K. A. Bertness, A. E. Kibbler, C. Kramer, J. M. Olson, D. L. King, B. R. Hansen, J. K. Snyder, *Prog. Photovolt.*, Vol. 3, p. 47, (1995).
- [11] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, and al., "*Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells*", *Progress in Photovoltaics*, Vol. 7, p. 311-316, (1999).
- [12] *La lettre du Solaire*, Cythélia, Vol. 8, n°4, (Avril 2008).
- [13] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, "*Solar Cell Efficiency Tables (Version 32)*", *Progress in Photovoltaics*, Vol. 16, p. 435-440, (2008).
- [14] J. Yang, A. Banerjee, K. Lord, S. Guha, "*Correlation of component cells with high efficiency amorphous silicon alloy triple-junction solar cells and modules*", *Proceedings of 2nd World Conference and Exhibition on Solar Energy Conversion*, Vienna, p. 387-390, (1998).
- [15] R. D. Tomlison, *Solar Cells*, Vol. 16, p. 17, (1986).
- [16] M. A. Arsene, A. Albacete, F. Vaillot, J. P. Peyrade, A. Barra, J. Galibert, S. M. Wassim, E. Hernandez, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 158, p. 97-102, (1996).
- [17] V. F. Gremenok, E. P. Zretskaya, I. Vbodnar, I. A. Victorov, O. V. Ermakov, 16th *Europ. Photo. Sol. Energ. Conf*, Glasgow, p. 612-616, (2000).

- [18] T. F. Ciszek, *J. Electron. Mater.*, Vol. 14, p. 451, (1985).
- [19] N. O. Young, J. Kowal, *Nature* 183 (London), p. 104, (1959).
- [20] D. O. Smith, M. S. Cohen, G. P. Weiss, *J. Appl. Phys.*, Vol. 31, p. 1755, (1960).
- [21] W. Metzdorf, H. E. Wiehl, *Phys. Status Solidi*, Vol. 17, p. 285, (1966).
- [22] T. Motohiro, Y. Taga, *Appl. Opt.*, Vol. 28, p. 2466, (1989).
- [23] K. Robbie, L. J. Friedrich, S. K. Dew, T. Smy, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A 13, p. 1032, (1995).
- [24] T. Karabacak, G. C. Wang, T. M. Lu, *J. Vac. Technol.*, Vol. A 22, p. 4, (2004).
- [25] R. M. Azzam, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 61, p. 3118, (1992).
- [26] K. Robbie, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A 15 (3), p. 1460, (1997).
- [27] P. I. Rovira, R. A. Yarussi, R. W. Collins, V. C. Venugopol, A. Lakhtakia, R. Messier, K. Robbie, M. J. Brett, *Thin Solid Films*, Vol. 313, p. 373, (1998).
- [28] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, J. Hazel, *Appl. Opt.*, Vol. 37, p. 2653, (1998).
- [29] I. Hodgkinson, B. Knight, A. Lakhtakia, K. Robbie, *Appl. Opt.*, Vol. 39, p. 642, (2000).
- [30] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, S. Collett, *Appl. Opt.*, Vol. 40, p. 452, (2001).
- [31] M. W. Seto, K. Robbie, D. Vick, M. J. Brett, L. Khun, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. B 17, p. 2172, (1999).
- [32] M. W. Seto, B. Dick, M. J. Brett, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 11, p. 582, (2001).
- [33] D. L. Liu, D. X. Ye, F. Khan, F. Tang, B. K. Lim, R. C. Pieu, G. C. Wang, T. M. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 3, p. 492, (2003).
- [34] F. Liu, M. T. Umlor, L. Shen, J. Weston, W. Edas, J. A. Barnard, G. J. Mankey, *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, p. 5486, (1999).
- [35] B. Dick, M. J. Brett, T. J. Smy, M. R. Freeman, M. Malac, R. F. Egerton, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A 18, p. 1383, (2000).
- [36] F. Tang, D. L. Liu, D. X. Ye, Y. P. Zhao, T. M. Lu, G. C. Wang, A. Vijayaraghavan, *Appl. Phys.*, Vol. 93, p. 4194, (2003).
- [37] M. Malac, R. F. Egerton, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A 19, p. 158, (2001).
- [38] B. Djurfors, M. J. Brett, D. G. Ivey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 749, W 5.4.1, (2003).
- [39] J. P. Singh, G. R. Yang, T. M. Lu, G. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, p. 4601, (2002).
- [40] O. Toader, S. John, *Science* 292, p. 1133, (2001).
- [41] O. Toader, S. John, *Phys. Rev.*, Vol. E66, p. 016610, (2002).

- [42] M. J. Colgan, M. J. Brett, *Thin Solid Films*, Vol. 389, p. 1, (2001).
- [43] M. J. Colgan, D. Vick, M. J. Brett, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 636, D9.24.1, (2001).
- [44] T. Smy, D. Walkey, K. D. Harris, M. J. Brett, *Thin Solid Films*, Vol. 391, p. 88, (2001).
- [45] K. D. Harris, D. Vick, E. J. Gonzales, T. Smy, K. Robbie, M. J. Brett, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 138, p. 185, (2001).
- [46] J. Lintymer and al., *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 316, p. 174-175, (2003).
- [47] J. Lintymer and al., *Thin Solid Films*, Vol. 503, p. 177, (2006).
- [48] K. Robbie, D. J. Broer, M. J. Brett, *Nature* 399, p. 764-766, (1999).
- [49] J. J. Steele and al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, Vol. 18, p. 367, (2007).
- [50] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, *Thin Solid Films*, Vol. 226, p. 196, (1993).
- [50*] K. Robbie, J. C. Sit, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16 (3), p. 1115, (1998).
- [51] K. D. Harris, K. L. Westra, M. J. Brett, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 4 (6), p. C39-C42, (2001).
- [52] R. Scheer, K. Diesner, H. J. Lewerenz, *Thin Solid Films*, Vol. 268, p. 130, (1995).
- [53] P. Gibout, L. Goldstein, J. L. Dormann, *Jap. Journal of Appl. Physics*, Vol. 19, p. 183-202, (1980).
- [54] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev.*, Vol. B 28 (10), p. 5822-5847, (1983).
- [55] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, Vol. 59, p. 5415, (1973).
- [56] H. W. Spiess, U. Haerberlen, G. Brandt, A. Räuber, J. Scheider, *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol.62, p. 183, (1974).
- [57] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, Vol. 27 (8), p. 5176-5179, (1983).
- [58] N. A. Goryunova, *"Chemistry of diamond like semiconductors"*, Lenst. Univ., (1963).
- [59] F. M. Berkovski, N. A. Gorynova, V. M. Grlov, S. M. Ryvkin, V. I. Sokolovo, E. V. Tsvetkota, G. P. Shpen Kov, *Sov. Phys. Semicond.*, p. 2, (1969).
- [60] S. Kono, M. Okusawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 37, p. 1301, (1974).
- [61] W. Braun, A. Goldmann, M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 10, p. 5069, (1974).
- [62] J. L. Shay, J. H. Wernik, *"Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and Applications"*, Oxford : Pergamon Press, (1975).
- [63] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper, *Phys. Rev. B*, Vol. 4, p. 2463, (1971).
- [64] A. N. Tiwari, D. K. Pandya, K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, Vol. 130, p. 217, (1985).
- [65] R. W. Miles, K. T. R. Reddy, I. Forbes, *J. Cryst. Growth*, Vol. 198/199, p. 316, (1999).

- [66] Y. Ogawa, S. Uenishi, K. Tohyama, K. Ito, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol. 35, p. 157, (1994).
- [67] L. Y. Sun, L. L. Kazmerski, A. H. Clark, P. J. Ireland, D. W. Morton, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 15, p. 265, (1978).
- [68] L. L. Kazmerski, C. C. Shieh, *Thin Solid Films*, Vol. 41, p. 35, (1977).
- [69] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson, R. Noufi, *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, p. 4408, (1989).
- [70] D. C. Look, J. C. Manthuruthil, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 37, p. 173, (1976).
- [71] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper, *J. Appl. Phys.*, Vol. 43, p. 2469, (1972).
- [72] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, *J. Appl. Phys.*, Vol. 46, p. 4865, (1975).
- [73] S. P. Grindle, C. W. Smith, S. D. Mittleman, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 35, p. 24, (1979).
- [74] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa, C. Y. Sun, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol. 2, p. 433, (1980).
- [75] Y. L. Wu, H. Y. Lin, C. Y. Sun, M. H. Yang, H. L. Hwang, *Thin Solid Films*, Vol. 168, p. 113, (1989).
- [76] A. W. Verheijen, L. J. Giling, J. Bloem, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 14, p. 237, (1979).
- [77] G. Massé, E. Rediai, *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, p. 1154, (1987).
- [78] H. Y. Ueng, H. L. Hwang, *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, p. 434, (1987).
- [79] N. Lablou, G. Massé, *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, p. 978, (1981).
- [80] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, *J. Cryst. Growth*, Vol. 50, p. 429, (1980).
- [81] F. A. Kroger, *"The Chemistry of Imperfect Crystals"*, 2nd Ed., Vol. 2, Amsterdam : North-Holland, (1974).
- [82] H. L. Hwang, L. M. Liu, M. H. Yang, J. S. Chen, J. R. Chen, C. Y. Sun, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol. 7, p. 225, (1982).
- [83] C. Rincon, S. M. Wasim, *MRS Symp. TMC*, p. 443, (1987).
- [84] H. J. Hsu, N. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu, H. L. Hwang, *J. Cryst. Growth*, Vol. 20, p. 83, (1984).
- [85] H. Y. Ueng, H. L. Hwang, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 50, p. 1297, (1989).
- [86] A. Rockett, R. W. Birkmire, *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, p. R81, (1991).
- [87] L. Shao, K. Chang, H. Hwang, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6, p. 397-400, (2003).
- [88] Jacobo Alvarez Garcia, Thèse de Doctorat, Université de Barcelone, (Février 2002).
- [89] S. Susanne, *Thin Solid Films*, p. 403-404 (2002).

Chapitre II

- [1] P. Scherrer, *Göttinger Nachr* 2, p. 98, (1918).
- [2] B. D. Cullity, "*Elements of X-ray diffraction*", 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA, p. 102, (1978).
- [3] E. F. Kaeble, "*Handbook of X-Rays*", McGraw-Hill, New York, (1967).
- [4] A. Amara, "*Etude des propriétés électriques et optiques des matériaux Cu(In,Ga)(Se,S)₂*", Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Annaba, (2004).
- [5] A. Meeder, D. Fuertes Marron, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, Vol. 431-432, p. 214-218, (2003).
- [6] L. J. Van Der Pauw, "*A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*", *Philips Technical Review*, Vol. 26, n°8, (1958).

Chapitre III

- [1] Y. Yamamoto, T. Yamayuchi, A. Yoshida, *Thin Solid Films*, Vol. 343-344, p. 199-201, (1999).
- [2] F. Chaffar Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, *Materials Science and Engineering*, Vol. C28, p. 692, (2008).
- [3] F. Chaffar Akkarri, "*Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces par la technique GLAD (Glancing Angle Deposition). Applications aux matériaux CuInS₂ & Cu_xO*", Thèse de Doctorat, ENIT, Université El Manar - Tunis, (2010).
- [4] T. Wada, H. Kinoshita, *Thin Solid Films*, Vol. 92, p. 480, (2005).
- [5] J. E. Jaffe, Alex Zunger, *Phys. Rev. B*, Vol. 28(10), p. 5822-5847, (1983).
- [6] J. E. Jaffe, Alex Zunger, *Phys. Rev. B*, Vol. 27(8), p. 5176-5179, (1983).
- [7] M. Kanzari, M. Abaab, B. Rezig, M. Brunel, *Mater. Res. Bull*, Vol. 32, p. 1009, (1997).
- [8] O. S. Heavens, "*Optical properties of thin solid films*", Butterworth's, London, (1950).
- [9] G. Levéque, Thèse d'état, Montpellier – France, (1979).
- [10] T. S. Moss, "*Optical properties of semiconductors*", Butterworth's, Sci. Pub. Ltd., London, (1961).
- [11] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, W. Miller, G. Kuhn; *Solid State Commun.*, Vol. 27, p. 449, (1978).
- [12] J. E. Hall, W. F. Ferguson, *J. Opt. Soc. Amer.*, Vol. 45, p. 714, (1955).

- [13] S. K. Balh and al., J. App. Phys., Vol. 140, p. 12, (1996).
- [14] K. Wada, M. Yoshiya, N. Yamaguchi, H. Matsubara, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, p. 2725-2730, (2006).
- [15] S. P. Lyashenko, V. K. Miloslavskii, Opt. Spectrosc., Vol. 16, p. 80, (1964).
- [16] J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, J. Phys. E, Vol. 9, p. 1002, (1976).
- [17] R. Swannepoel, J. Phys. E, Vol. 16, p. 1214, (1983).
- [18] D. B. Kushev, N. N. Zheleva, Y. Demokopoulou, D. Scapkos, Infrared Phys. D, Vol. 26, p. 385, (1986).
- [19] D. A. Minkov, J. Phys. D, Vol. 22, p. 199, (1989).
- [20] J. Legras, "Méthodes et techniques de l'analyse numérique", Dunod, paris, (1971).
- [21] J. Vignes, "Algorithmes numériques. Analyse et mise en oeuvre équations et systèmes non linéaires", T. 2, Collection langages et algorithmes de l'informatique, p. 56, (1980).
- [22] A. M. Salem, M. El-Gazzawi, Semiconductor Science and Technology, Vol. 19, p. 236-241, (2004).
- [23] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A. K. Pal, Vacuum 43 (4), p. 313, (1992).
- [24] J. I. Pankove, "Optical processes in Semiconductors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1971).
- [25] J. L. Shay, J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electric Properties and Application", Pergamon, Oxford, (1975).
- [26] D. Sridevi, K. V. Reddy, Thin Solid Films, Vol. 141, p. 157, (1986).
- [27] M. Léon, R. Diaz, F. Rueda, M. Berghol, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 26, p. 295, (1992).

Chapitre IV

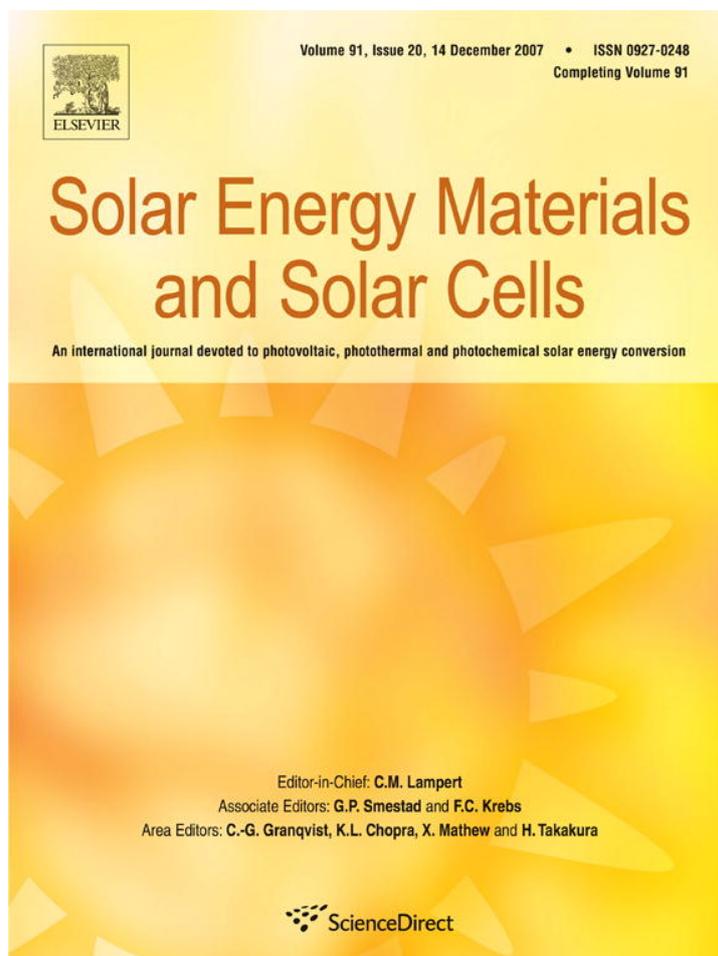
- [1] L. J. Van Der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", Philips Technical Review, Vol. 26, n°8, (1958).
- [2] H. Brooks, Adv. Electron. Phys., Vol. 7, p. 85, (1955).
- [3] R. S. Knox, Sol. State Phys., Vol. 5, p. 325, (1963).
- [4] E. H. Putley, "The Hall Effect and Semiconductors Physics", Butterworth's, London, (1960).
- [5] D. C. Look, J. C. Manthuruthil, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, p. 173, (1976).
- [6] J. D. Wiley, Phys. Rev., Vol. B 4, p. 2485, (1971).

- [7] A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A. Drici, M. Guerioune, J. C. Bernède, M. Morsli, "Electrical properties of CuGaSe₂ single crystals and polycrystalline coevaporated thin films", Phys. Stat. Sol. (a) 204, p. 1138-1146, (2007).
- [8] T. Irie, S. Endo, S. Kimura, Jpn. J. App. Phys., Vol. 18, p. 1303, (1979).
- [9] D. L. Rode, "Semiconductors and Semimetals", Academic Press, New York, San Francisco, London, p. 84, (Chap.1), (1975).
- [10] D. O. Henderson, R. Mu, A. Ueda, M. H. Wu, E. M. Gordon, Y. S. Tsung, M. Hung, J. Keay, L. C. Feldman, J. A. Hollingsworth, W. E. Buhro, J. D. Hrris, A. F. Hepp, R. P. Raffaele, Mater. Des., Vol. 22, p. 585, (2001).
- [11] S. Siebentritt, Thin Solid Films, Vol. 312, p. 480-481, (2005).
- [12] J. D. Wiley, M. DiDomenico, Phys. Rev., Vol. B 2, p. 427, (1970).
- [13] H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 8, p. 130, (1959).
- [14] N. N. Syrbu, M. Bogdanash, V. E. Tezlevan, I. Mushcutariu, Physica B 229, p. 199, (1997).
- [15] S. M. Wasim, Sol. Cells, Vol. 16, p. 289, (1986).
- [16] S. M. Wasim, G. Sanchez Porras, Phys. Stat. Sol. (a) 79, p. K65, (1983).
- [17] M. E. Cowher, T. O. Sedgwick, J. Electrochem. Soc., Vol. 119, p. 1965, (1972).
- [18] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys., Vol. 46, p. 5247, (1975).
- [19] G. Baccarini, B. Ricco, G. Spadini, J. Appl. Phys., Vol. 49, p. 5565, (1978).
- [20] N. F. Mott, Phil. Mag., Vol. 19, p. 835, (1969).
- [21] Lu, IEEE Trans Devices 28, p. 7, (1981).
- [22] J. H. Werner, H. H. Güttler, J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 1522, (1991).
- [23] S. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan, Kh. M. Mannan, Optical Materials, Vol. 14, p. 329-336, (2000).
- [24] M. Varela, J. L. Morenza, J. Esteve, J. M. Codina, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 17, p. 2423, (1984).
- [25] I. Martil, J. Santamaria, E. Iborra, G. Gonzalez-Diaz, F. Sanchez-quesada, J. Appl. Phys., Vol. 62, p. 4163, (1987).
- [26] C. Guillén, J. Herrero, 11th E. C. Photovo. Sol. Energ. Conf. Montreux (Switzerland), p. 815-817, (1992).
- [27] H. Sakata, N. Nakao, Phys. Stat. Sol. (a) 161, p. 379, (1997).
- [28] A. Conan, "Phénomène de transport dans les solides, Matériaux désordonnés", Cours DEA, Physique des matériaux, (1996).

- [29] R. P. Sharma, A. K. Shukla, A. K. Kapoor, R. Sristava, P. C. Math. Appl. Phys. 57 (6), p. 2026, (1985).
- [30] A. K. Jonscher, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 8, p. 135, (1971).
- [31] R. D. Gould, B. B. Ismail, Phys. Stat. Sol. (a) 134, p. K65, (1992).
- [32] A. M. Fernandez, P. J. Sebastián, M. E. Calixto, S. A. Gomboa, O. Solorza, Thin Solid Films, Vol. 298, p. 92-97, (1997).
- [33] N. Hamdadou, A. Khelil, J. C. Bernède, Materials Chemistry and Physics., Vol. 78, p. 591, (2003).
- [34] V. K. Gandotra, K. V. Ferdinand, C. Jagadish, A. Kumar, P. C. Mathur, Phys. Stat. Sol. (a) 98, p. 595, (1986).
- [35] D. Sridevi, K. V. Reddy, Indian. J. Pure. Appl. Phys., Vol. 24, p. 392, (1986).
- [36] B. A. Mansour, M. A. El-Hagary, Thin Solid Films, Vol. 256, p. 165-170, (1995).
- [37] N. F. Mott, E. A. Davis, *"Electronic processes in non-crystalline Materials"*, Clarendon, Oxford, (1971).
- [38] D. Lemoine, J. Mendolia, Phys. Lett. 82A, p. 418, (1981).
- [39] C. Amory, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, (2003).
- [40] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, A. K. Bhatnagar, F. S. Juang, S. J. Chang, Y. K. Su, Materials Letters., Vol. 45, p. 251-261, (2000).
- [41] T. Olivier, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, (2000).
- [42] K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit and E. L. Ameziane, Thin Solid Films, Vol. 488, p. 62-67, (2005).
- [43] N. Benslim, *"Contribution à l'étude des composés $A^I B^{III} C^{VI}_2$ appliqués en optoélectronique"*, Thèse de Doctorat d'Etat és Science Physique, Université d'Annaba, (2004).
- [44] D. K. Paul, S. S. Mitra, Phys. Rev. Lett., Vol. 31, p. 1000, (1973).
- [45] M. H. Brodsky, Topics in Applied Physics, Amorphous Semi-conductors, Springer-Verlag, New York, Vol. 36, p. 127, (1979).
- [46] A. Rickett, R. W. Birkmire, J. Appl. Phys., Vol. 70, p. R81, (1991).
- [47] J. J. M. Binsma, L. J. Jiling, J. Boloem, J. Lumin., Vol. 27, p. 35, (1982).
- [48] K. Yoshino, T. Ikari, S. Shirakata, H. Miyake, K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 742, (2001).
- [49] K. Wakita, G. Hu, N. Nakayama, D. Shoji, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 3356, (2002).

- [50] N. N. Syrbu, M. Bogdanash, V. E. Tezlevan, I. Mushcutariu, *Physica B* 229, p. 199, (1997).
- [51] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schiavone, *Phys. Rev. B* 5, p. 5003, (1972).
- [52] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovol. : Res. Appl.*, Vol. 10, p. 355, (2003).
- [53] J. L. Shay, I. H. Wernic, "*Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and Applications*", Pergamon, New York, p. 110-188, (1975).
- [54] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper, *Phys. Rev.*, Vol. B 4, p. 2463, (1971).
- [55] K. Töpfer, J. Bruns, R. Scheer, M. Weber, A. Weidinger, D. Bräunig, *Appl. Phys. Lett.* 71, p. 482, (1997).
- [56] J. Eberhardt, K. Schulz, H. Metzner, J. Cieslak, Th. Hahn, U. Reislöhner, M. Gossila, F. Hudert, R. Goldhahn, W. Witthuhn, *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 6147, (2007).
- [57] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goosens, *Thin Solid Films*, Vol. 193, p. 451-452, (2004).
- [58] Y. B. He, A. Plity, H. R. Alves, I. Österreicher, W. Kriegseis, D. Pfisterer, B. K. Meyer, M. Hardt, *Thin Solid Films*, Vol. 62, p. 403-404, (2002).
- [59] T. Onishi, K. Abe, Y. Miyoshi, K. Wakita, N. Sato, K. Mochizuki, *J. Phys. Chem. Sol.*, Vol. 66, p. 1947, (2005).
- [60] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, Y. Feofanov, A. V. Ivaniukovich, I. V. Victorov, *Thin Solid Films*, Vol. 130, p. 511-512, (2006).
- [61] J. H. Schön, E. Bucher, *Phys. Status Solids (a)* 171, p. 511, (1999).

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article was published in an Elsevier journal. The attached copy is furnished to the author for non-commercial research and education use, including for instruction at the author's institution, sharing with colleagues and providing to institution administration.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Electrical and optical characterisation of CuInS₂ crystals and polycrystalline coevaporated thin films

A. Amara^{a,*}, W. Rezaiki^a, A. Ferdi^a, A. Hendaoui^a, A. Drici^a, M. Guerioune^a, J.C. Bernède^b, M. Morsli^b

^aLaboratoire LEREC, Département de Physique, Université de Annaba, BP12 Annaba, Algérie

^bLAMP-FSTN, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, PB 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France

Received 18 March 2007; accepted 15 July 2007

Available online 31 August 2007

Abstract

Single crystals CuInS₂ were grown by iodine vapour transport method, whereas polycrystalline thin films were obtained by coevaporation technique from three sources. The temperature dependence of the hole mobility in valence band is analysed by taking into account contributions from several scattering mechanisms of the charge carriers. To account for the temperature dependant conductivity of polycrystalline CuInS₂ thin films, grainboundary conduction process was suggested. In the low temperature region, we interpret the data in terms of the Mott law and the analysis is very consistent with the variable range hopping. However, thermionic emission is predominant at high temperatures. Photoluminescence measurements have been performed on CuInS₂ crystals and the analysis has revealed that the emission is mainly due to free-to-bound and donor–acceptor pair transitions. The band gap of that compound is derived from the excitonic emission line at 1.53 eV.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: CuInS₂; Grainboundary; Photoluminescence; Mobility

1. Introduction

CuInS₂ is one of the most promising absorber materials for thin film photovoltaic devices due to its direct band gap of 1.55 eV, which matches well with the solar spectrum, and its high absorption coefficient of approximately 10⁵ cm⁻¹ [1]. No high toxic component is included in this compound semiconductor. The highest reported efficiency of CuInS₂ based solar cells is close to 12% [2,3]. The total area conversion efficiency of devices based on other chalcopyrites such as CuInSe₂ [4] and Cu(In,Ga)Se₂ [5] is considerably higher. Since no high toxic component is included in this compound semiconductor, it is of interest to investigate both its fundamental and experimental properties, which represent key issues for solar cell performance.

In this work, electrical properties of single crystals and polycrystalline thin films are analysed. Photoluminescence

measurements yielded possible defect levels and their postulated origins.

2. Experimental procedure

CuInS₂ thin films have been deposited by three-source evaporation of Cu, In and S using simple tungsten boats. The films were deposited onto bare or Mo-coated soda lime glass. The 1 μm thick films were deposited at a substrate temperature of 500 °C. In addition, we used iodine-vapour-transport technique to grow p-type CuInS₂ single crystals in closed ampoules [6,7]. Transport measurements were carried out in the dark, using a conventional DC apparatus. Ohmic contacts were prepared by evaporating gold dots on the sample. Photoluminescence (PL) measurements were carried out at 4.2 K with an excitation wavelength of 632.32 nm and an intensity of 114 W/cm² on CuInS₂ crystals synthesized by the direct melt method.

*Corresponding author.

E-mail address: a.ama@caramail.com (A. Amara).

3. Electrical properties

3.1. Single crystal Hall mobility analysis

To estimate the strength of the different scattering mechanisms responsible for the mobility in CuInS₂ single crystals, Mathiessen's approximation rule is used to fit the experimental data of μ ,

$$1/\mu = \sum_i 1/\mu_i, \quad (1)$$

where i refers to the contribution of different scattering mechanisms of electrons or holes, such as ionized and neutral impurities, acoustic phonons, polar and non-polar optical phonons. In a previous work we have shown that phonon scattering dominates at high temperatures, whereas at lower temperatures, charged defect scattering becomes effective [8] in CuInSe₂.

The Hall mobility due to ionized impurity scattering is given by [9]

$$\mu_i = \frac{2}{300} \frac{2^{7/2} \varepsilon_0 (k_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 (m_h^*)^{1/2} N_I f(x)} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (2)$$

Here ε_0 is the static dielectric constant, N_I the ionized impurity concentration with $f(x) = \ln(1+x) - x/(1+x)$, where $x = (6\varepsilon_0 m_h^* (k_B T))/(\pi e^2 \hbar^2 n)$.

The acoustical-mode scattering mobility is given by [10,11]

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

Here, ρ is the density, u the longitudinal velocity of sound, E_{ac} the valence band deformation potential, and the other symbols have their usual meanings. $\rho = 6.63 \text{ g/cm}^3$ is derived from the lattice parameters and the molecular weights of the constituents.

Wiley [12] has combined the acoustical-mode contribution with the non-polar optical mode contribution and found the following expression:

$$\mu_{acnpo} = \mu_{ac} S(\theta, \eta, T), \quad (4)$$

where θ is the optical phonon characteristic temperature, taken as 470 K, and $\eta = (E_{npo}/E_{ac})^2$, where E_{npo} is the non-polar optical deformation potential. An analytical approximation to $S(\theta, \eta, T)$, good within a few percent over a wide range of θ, η , and T is [13]

$$S(\theta, \eta, T) \cong [1 + (\theta/T)\eta H / (\exp(\theta/T) - D)]^{-1}, \quad (5)$$

where H , and D are constants given for each value of η . Their corresponding values are 1.34 and 0.914 when $\eta = 4$. The value of E_{ac} was chosen to be 8.4 eV and compares well with the published results 6.4 and 7 eV for CuGaSe₂ [14] and CuInSe₂ [15], respectively. But, as the velocity for CuInS₂ is not known, a value of $4.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ was necessary to fit the mobility data.

The polar-optical mode contribution [16] to the mobility is taken into account since chalcopyrites are partially ionic crystals.

$$\mu_{po} = \left(\frac{2}{300} \right) \frac{8\hbar^2}{2(2\pi k)^{1/2} e \theta m_h^{3/2}} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} \chi(\theta/T) T^{1/2},$$

where ε_0 and ε_∞ are, respectively, the low- and high-frequency dielectric constants. $\chi(\theta/T)$ is a slowly varying function of T which may be approximated, in the range 120–300 K, by $0.48 \exp(0.18\theta/T)$. The reported [17] value of ε_0 is 11 and $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty \approx 1.7$ is an averaged value obtained for Cu ternaries [18]. The experimental data of the mobility as well as the theoretical fit are presented in Fig. 1. Regarding the optical phonon temperature θ , many authors have reported Raman measurements and infrared reflectance on CuInS₂. The reported optical phonon mode quoted in [19] 223 cm^{-1} corresponds to an energy of 40.07 meV. The estimate of the optical phonon temperature derived from ($k\theta = \hbar\omega$) is $\theta = 465 \text{ K}$. It agrees with the value of the adjustable parameter ($\theta = 470 \text{ K}$) used in the latter fit. It could be also compared with that reported for CdS ($\theta = 428 \text{ K}$) [20]. However, the value for both CuInSe₂ [15] and CuGaSe₂ [14,21] is 395 K. The effective hole mass related to the free electron mass m_0 is taken as $m_h = 1.3$ [22]. On the other hand, a value of $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for the ionized impurity concentration N_I was necessary to fit the mobility experimental data. The latter value is very

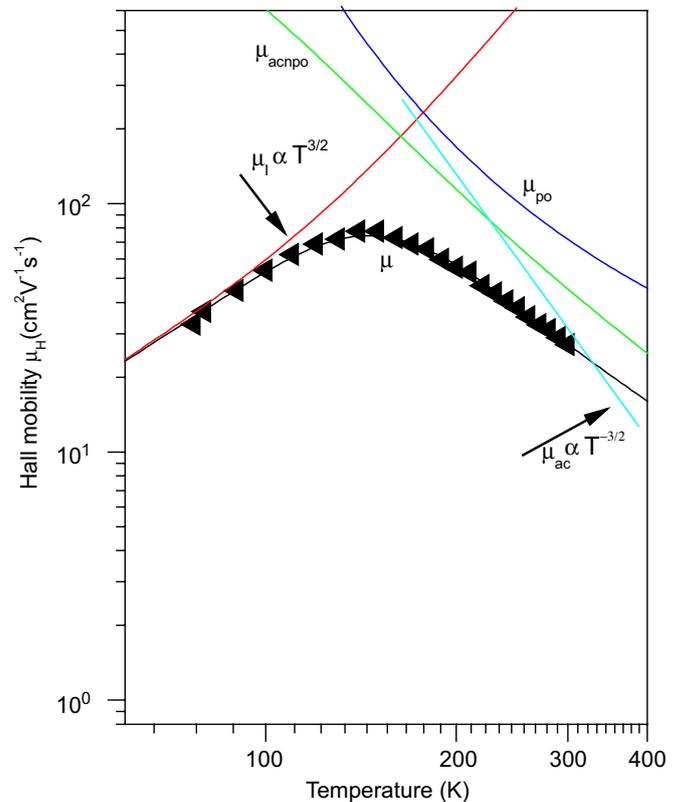


Fig. 1. The hole mobility versus temperature for the CuInS₂ single crystal. The solid lines result from a theoretical analysis; see text for explanation.

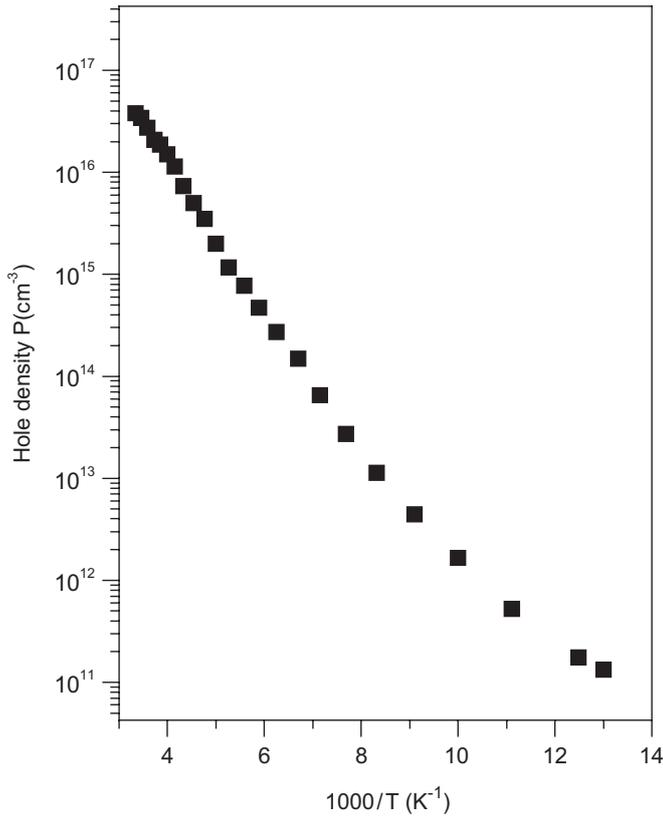


Fig. 2. Plots of the hole density on a logarithmic scale, against $10^3/T$ for CuInS₂.

consistent with that derived from the Hall effect measurements (Fig. 2). The acceptors $N_A = 0.82 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and the donors $N_D = 0.38 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (i.e. $N_I = N_A + N_D = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) concentrations were determined using the graphical method of electroneutrality equation analysis

$$\frac{P(N_D + p)}{N_A - N_D - p} = \frac{2}{g} \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_A/kT)},$$

where g ($g = 2$) is the degeneracy factor of the acceptor ground state. m_h^* is the density of states effective hole mass of holes, and k_B and h have their useful significance.

3.2. Thin film conductivity analysis

It is observed in Fig. 2 that the conductivity increases slowly in the range 20–150 K while in the high-temperature region it is found to increase very sharply. Due to the polycrystalline nature of our film, hopping mechanism as a carrier transport process is expected. In a previous work [23] we reported a similar behaviour for other chalcopyrites. The conduction due to variable range hopping as proposed by Mott [24], is given by

$$\left(\sigma = \sigma_0 / T^{1/2} \exp \left[-(T_0/T)^{1/4} \right] \right).$$

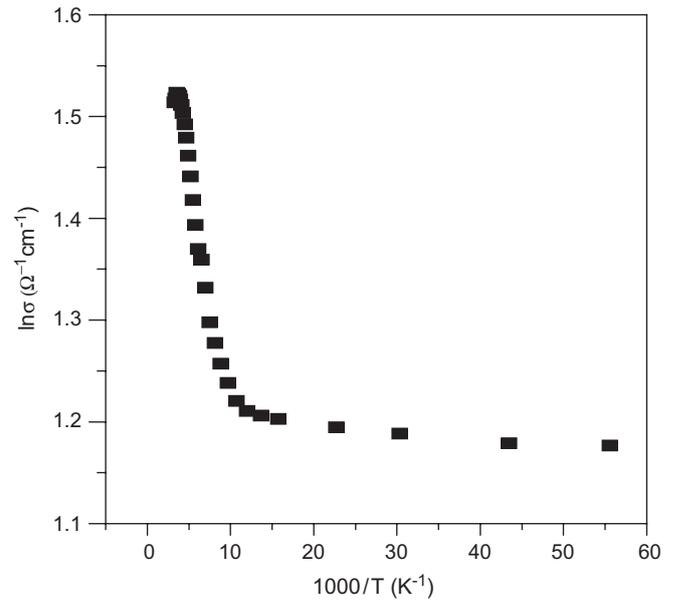


Fig. 3. Experimental variation of conductivity as a function of temperature for CuInS₂.

The value of T_0 is given below [24], and is associated with the homogeneity and the disorder:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{kN(E_F)}.$$

Here $N(E_F)$, λ , α and k are, respectively, the density of states at the Fermi level, a dimensionless constant, the decay constant of the wave function of the localized states near Fermi level and Boltzman constant.

Fig. 3 shows the variation of $\ln(\sigma T^{1/2})$ versus $T^{-1/4}$. The plot is linear and possible occurrence of variable range hopping as conduction is possible. The value of $T_0 = 7.70 \times 10^2 \text{ K}$ is consistent with the proposed model. The pre-exponential factor σ_0 is given by

$$\sigma_0 = 3e^2 v_{ph} \left[\frac{N(E_F)}{8\pi \alpha k} \right]^{1/2}.$$

Here v_{ph} is the Debye frequency $\approx 3.3 \times 10^{12} \text{ Hz}$ [25]. The hopping distance R and energy W are, respectively, given by

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

Simultaneous solutions of the above equations at 100 K when $\lambda = 18$ [26], yielded values of 7.70, 3.56, 26.79 meV and $7.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for T_0/T , αR , W and $N(E_F)$, respectively. The validity of the variable range hopping is then confirmed since all the conditions are satisfied.

The high-temperature region of the conductivity is interpreted, however, in terms of thermionic emission [27].

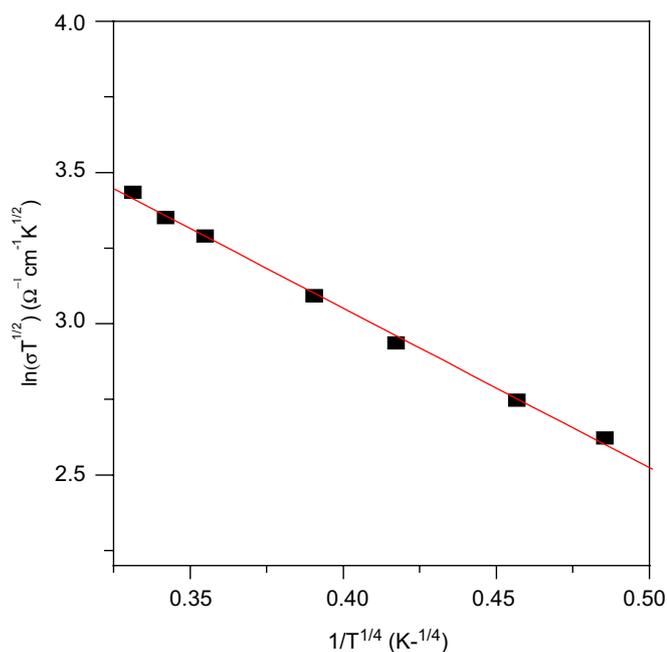


Fig. 4. Variation of $\ln(\sigma T^{1/2})$ as a function of $1/T^{1/4}$ for CuInS_2 .

The conductivity is then given by

$$\sigma = \frac{e^2 n l}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right],$$

where n , l and m^* are, respectively, the carrier concentration, the average grain size and the density of states effective mass of the carriers. The activation energy E_A , which determines the potential barrier height calculated from the variation of $\ln(\sigma T^{1/2})$ as a function of $1000/T$ (Fig. 4) is 16.50 meV.

4. Photoluminescence analysis

Tentative assignment for probable defects giving rise to the photoluminescence emission is suggested exploiting sample composition and defect formation energies.

Figs. 5 and 6, shows the PL spectra of CuInS_2 with the composition $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 24.09:26.40:49.51$ at% at 4.2 K. The highest energy peak occurring at 1.53 eV is associated with a radiative recombination of free exciton. Emissions associated with excitonic recombinations were previously reported in the literature [28–30]. The binding energy of CuInS_2 is given by

$$E_x = (\mu/\varepsilon^2)13.6 \text{ eV},$$

where μ ($1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$) and ε [31] ($\varepsilon = 11$) stand for the reduced effective mass and the static dielectric constant, respectively. The effective electron and hole masses related to the free electron mass m_0 are $m_e = 0.16$ and $m_h = 1.3$ [22]. The determined band gap is

$$E_g = E_x + h\nu_{ex} = 1.546 \text{ eV}.$$

The deduced value for E_g is in good agreement with the literature (i.e. $E_g = 1.53 \text{ eV}$) [32].

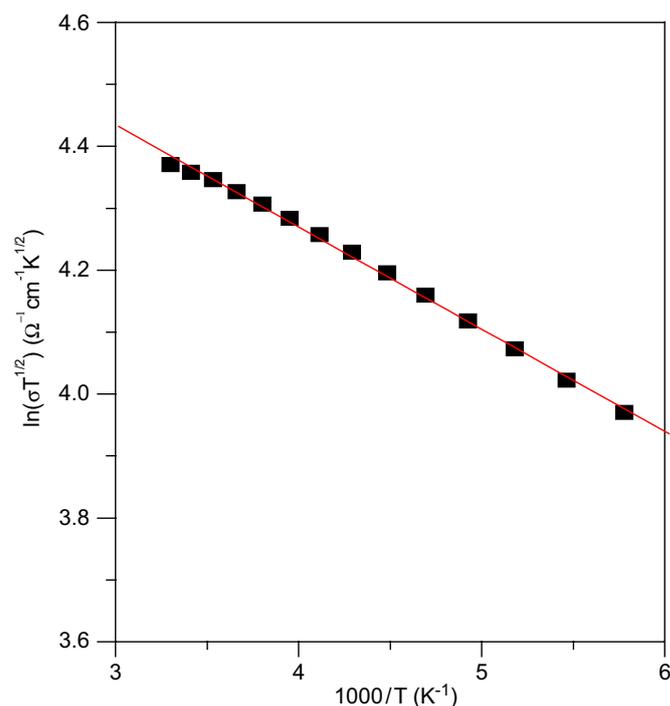


Fig. 5. Variation of $\ln(\sigma T^{1/2})$ as a function of $1000/T$ for CuInS_2 .

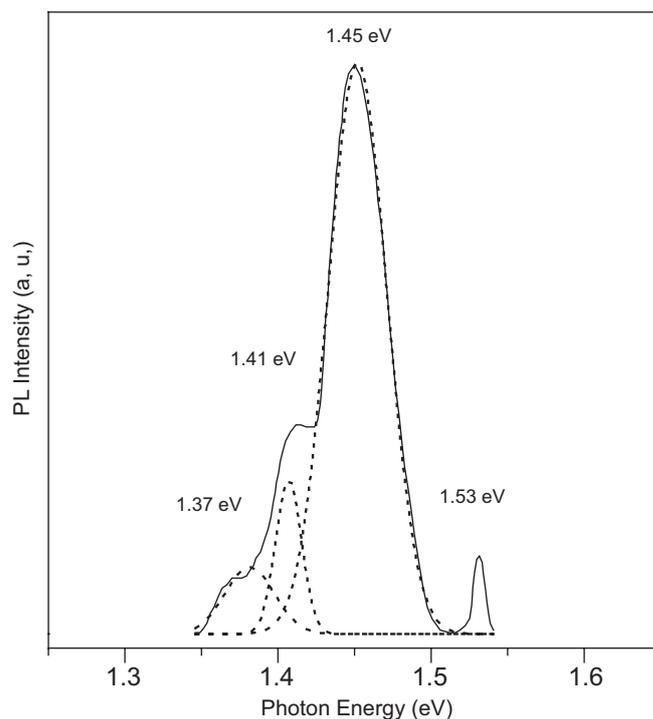


Fig. 6. PL emission spectra of CuInS_2 at 4.2 K.

The emission peak occurring at 1.45 eV shifts to higher energies upon increasing the excitation density, which is usually found for donor–acceptor pair recombination. Possible defect assignments are the sulphur vacancy as a donor and the copper vacancy as an acceptor with thermal activation energies of 43 and 70 meV, respectively [33]. The latter values are in good agreement with the that proposed

by Eberhardt et al. [34], namely 46 and 70 meV for the sulphur vacancy and the copper vacancy, respectively. This emission is very sharp because in a Cu-poor material the concentration of copper vacancies is high. A similar peak emission was also observed by various authors [28,35–37]. In general, the energy of the emitted luminescence for donor–acceptor pair recombination is given by

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r,$$

where r is the distance between the donor and the acceptor levels within the forbidden band gap, and E_A , E_D are the acceptor and donor activation energy states, respectively. Using the above mentioned tentative values of E_A , E_D , an estimate of 17 meV is suggested for the Coulomb attraction energy between ionized donor and acceptor states. The derived value of the distance r between donor and acceptor defects involved for such a transition is 7.7 nm. We consider the assignment of the peak at 1.41 eV to a donor–acceptor pair transition involving generated electrons trapped at sulphur vacancies and holes at either indium vacancies or copper on indium site as improbable. Indeed, we believe that the transition is associated with a free to bound recombination involving In_{Cu} and the valence band or due to a donor–acceptor pair transition between In_{Cu} and V_{Cu} . It is worth noting that an In_{Cu} thermal activation energy of 78 meV [38] was reported. Moreover, Eberhardt et al. [34] have revealed in their recent work, the existence of a donor defect level at 87 meV.

The energy of free to bound transition is given by the following expression:

$$h\nu = E_g - E_{D/A} + k_B T,$$

where $E_{D/A}$ stands for the ionization energy of the donor or acceptor centre which captures the free electron or free hole, respectively. Unfortunately, this assumption yielded an activation energy of 136 meV for In_{Cu} . So, it is likely to suggest the possibility of a donor–acceptor emission. In this case, the calculated distance separation r of In_{Cu} and V_{Cu} defects is 6.2 nm when the activation energies are 87 and 70 meV, respectively. Finally, despite the weakness of the 1.37 eV emission peak, it is clear that it is due to a donor–acceptor recombination [38]. Nevertheless, the assignment of the defects involved in that transition is

difficult. This transition is very likely to be related to the donor In interstitial (In_i) (i.e., this is suggested by the elemental composition of our sample which is slightly In-rich) [39] and the reported acceptor state [34] with thermal activation energy of 119 meV. It is clear that the emission process is dominated by donor–acceptor recombinations and the proposed level scheme model is shown in Fig. 7.

3. Conclusion

Contributions from various scattering mechanisms are considered to fit the mobility experimental data of single crystals. Some material parameters are consequently derived, namely the optical phonon temperature, the sound velocity and the deformation acoustical potential. It is also revealed that grain boundaries scattering processes govern the electrical transport of the charge carriers in polycrystalline CuInS_2 thin films, both at high and low temperatures. On the other hand the analysis of the observed low-temperature photoluminescence has allowed the identification of some intrinsic defects involved in the emission process. The excitonic emission yielded a band gap of 1.546 eV. The derived coulomb attraction between the sulphur vacancy and the copper vacancy is 17 meV. However, the calculated spatial separation between the donor (In_{Cu}) and the copper vacancy (V_{Cu}) is 6.2 nm. A level scheme is finally proposed.

References

- [1] R. Scheer, K. Diesner, H.-J. Lewerenz, *Thin Solid Films* 268 (1995) 130.
- [2] J. Klaer, R. Klenk, H.-W. Schock, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5929.
- [3] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, *Sol. Eng. Mat. Sol. Cells* 67 (2001) 159.
- [4] M.A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield, R. Noufi, *First World Conference of Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii* (1994) 68.
- [5] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 7 (1999) 311.
- [6] A. Amara, Y. Frangillo, M.J. Aubin, S. Jandl, J.M. Lopez-Castillo, J.-P. Jay-Gerin, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6415.
- [7] J.M. Lopez-Castillo, A. Amara, S. Jandl, J.P. Jay-Gerin, C. Ayache, M.J. Aubin, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4249.
- [8] A. Amara, A. Drici, M. Guerioune, *Phys. Status Solidi (a)* 195 (2003) 405.
- [9] H. Brooks, *Adv. Electron. Electron Phys.* 7 (1955) 85.
- [10] E.H. Putley, *The Hall Effect and Semiconductors Physics*, Butterworth, London, 1960.
- [11] D.C. Look, J.C. Manthuruthil, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 173.
- [12] J.D. Wiley, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2485.
- [13] J.D. Wiley, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 427.
- [14] A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A. Drici, M. Guerioune, J.C. Bernède, M. Morsli, *Phys. Status. Solidi (a)* 204 (2007) 1138.
- [15] T. Irie, S. Endo, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1303.
- [16] H. Ehrenreich, *J. Phys. Chem. Solids* 8 (1959) 130.
- [17] N.N. Syrбу, M. Bogdanash, V.E. Tezlevan, I. Mushcutariu, *Physica B* 229 (1997) 199.
- [18] S.M. Wasim, *Sol. Cells* 16 (1986) 289.

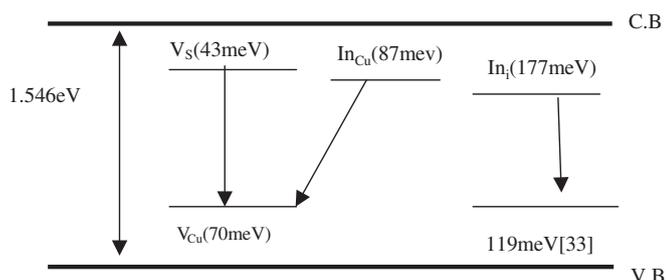


Fig. 7. Defect level model for CuInS_2 .

- [19] D.O. Henderson, R. Mu, A. Ueda, M.H. Wu, E.M. Gordon, Y.S. Tsung, M. Hung, J. Keay, L.C. Feldman, J.A. Hollingsworth, W.E. Buhro, J.D. Hrris, A.F. Hepp, R.P. Raffaele, *Mater. Des.* 22 (2001) 585.
- [20] D.L. Rode, *Semiconductors and Semimetals*, 10, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975, p. 84 (Chap.1).
- [21] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 312.
- [22] R.S. Knox, *Sol. State Phys.* 5 (1963) 325.
- [23] A. Amara, A. Ferdi, A. Drici, J.C. Bernède, M. Morsli, M. Guerioune, *Catal.Today* 113 (2006) 251.
- [24] N.F. Mott, *Phil. Mag.* 19 (1969) 835.
- [25] D. Lemoine, J. Mendolia, *Phys. Lett.* 82A (1981) 418.
- [26] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1971.
- [27] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [28] J.J.M. Binsma, L.J. Jiling, J. Boloem, *J. Lumin.* 27 (1982) 35.
- [29] K. Yoshino, T. Ikari, S. Shirakata, H. Miyake, K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 742.
- [30] K. Wakita, G. Hu, N. Nakayama, D. Shoji, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 3356.
- [31] N.N. Syrbu, M. Bogdanash, V.E. Tezlevan, I. Mushcutariu, *Physica B* 229 (1997) 199.
- [32] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (2003) 355.
- [33] K. Töpfer, J. Bruns, R. Scheer, M. Weber, A. Weidinger, D. Bräunig, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 482.
- [34] J. Eberhardt, K. Schulz, H. Metzner, J. Cieslak, Th. Hahn, U. Reislöhner, M. Gossia, F. Hudert, R. Goldhahn, W. Witthuhn, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6147.
- [35] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goosens, *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 193.
- [36] Y.B. He, A. Plity, H.R. Alves, I. Österreicher, W. Kriegseis, D. Pfisterer, B.K. Meyer, M. Hardt, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 62.
- [37] T. Onishi, K. Abe, Y. Miyoshi, K. Wakita, N. Sato, K. Mochizuki, *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 1947.
- [38] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, Y. Feofanov, A.V. Ivaniukovich, I.V. Victorov, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 130.
- [39] J.H. Schön, E. Bucher, *Phys. Status Solidi (a)* 171 (1999) 511.