

UNIVERSITE PARIS 6

THESE de DOCTORAT

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

présentée par

OUMAR KA

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet : COMPOSES II-VI SERIGRAPHIES

Préparation et caractérisation de CdS et CdTe

Soutenue le 16 Février 1988

devant le jury composé de :

MM. J. F. PETROFF	Président
G. W. COHEN-SOLAL	Rapporteur
F. MICHERON	Rapporteur
G. NEU	} Examineurs
Y. MARFAING	
G. D. COHEN-SOLAL	

REMERCEMENTS

L'étude présentée dans ce rapport a été menée au Laboratoire de Physique des Solides de Meudon-Bellevue. Je tiens à remercier son Directeur, Monsieur Y. Marfaing, pour toutes les discussions éclairantes que j'ai pu avoir avec lui.

Le thème de ce travail de thèse m'a été proposé par Monsieur G. D. Cohen-Solal. Je lui adresse mes remerciements, pour la grande liberté et les moyens dont j'ai pu disposer dans cette étude.

Je suis reconnaissant à Monsieur J. F. Petroff d'avoir bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Que Messieurs G. W. Cohen-Solal, Professeur à l'USTL de Montpellier, et F. Micheron, Directeur Scientifique à la Thomson-CGR, soient assurés de ma reconnaissance, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur G. Neu, Chargé de recherche au CNRS de Sophia Antipolis, pour avoir bien voulu participer à ce jury. Il m'a également permis d'effectuer les expériences de luminescence au LPSES, en bousculant, au besoin, son propre calendrier de travail; ses suggestions ont été hautement bénéfiques. Qu'il en soit remercié.

Durant mon séjour à Bellevue, j'ai pu trouver en J. Kandé un grand frère à qui exposer mes difficultés. Ses conseils ont été les bienvenus, car toujours utiles.

Que J. Rioux trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance. Durant ce travail, il a toujours essayé de trouver des solutions à des problèmes techniques que je lui soumettais, soit directement ou alors indirectement.

Trois ans, c'est bien long, mais avec des collègues de travail comme H. Afifi, M. Barbé et J.M. Laroche, la bonne humeur fait oublier les motifs de découragements. Ils ont toujours su, par ailleurs, se montrer disponibles pour une discussion ou un coup de main.

D. Ballutaud est également à associer à ces "trois mousquetaires" qui, comme on le sait, étaient quatre.

Durant la dernière période de ce travail, j'ai pu bénéficier d'une aide accrue de Mmes M. Dirat, E. Nogues et C. de Wandel. Que ces quelques lignes soient un témoignage de toute ma reconnaissance.

Je dois remercier A. Marbeuf, O. Gorochov et B. Ba du LPS, ainsi que Madame Rosenberg, de l'IFP, et C. Larbi, du Laboratoire d'Optique du Solide de Jussieu, pour des études effectuées dans le cadre de ce travail.

Au cours des 2 séjours que j'ai effectués au LPSES, j'ai pu apprécier les qualités de A. C. Bèye. Je le remercie très vivement. De même, j'exprime toute ma gratitude à M. H. Noroy, grâce à qui j'ai pu disposer de tout mon temps pour relever mes spectres de luminescence. J'associe également à ces remerciements A. Kosacki.

Les membres du LPS d'une façon générale sont à remercier, pour leur disponibilité. Une mention particulière à Mesdames A. Tromson-Carli, D. Schneider, M. Rommeluère et C. Grattepain, ainsi que Messieurs R. Triboulet, V. K. Pham, G. Didier, A. Heurtel, L. Svob, J. F. Rommeluère, H Canepa et J. Clément.

Il me faut également signaler la diligence avec laquelle ce manuscrit a été tiré par le service d'imprimerie, dont les membres ont su faire preuve d'une grande compréhension.

Ce travail de thèse qui arrive à son terme a pu être mené grâce à une bourse octroyée par le Ministère des Relations Extérieures de la France.

Table des Matières

Chapitre 1	DEPOT DE COUCHES PAR SERIGRAPHIE	3
1.1	PRINCIPE DE LA SERIGRAPHIE	4
1.2	FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE	7
1.2.1	Réarrangement	7
1.2.2	Processus de dissolution- reprécipitation	8
1.2.3	Phase de coalescence	8
1.3	FRITTAGE DU CDTE ET DU CDS - DIAGRAMMES DE PHASE	10
1.3.1	Phase fusible	9
1.3.2	Courbe de liquidus d'un système A-B .	11
1.3.2.1	Energie de GIBBS du système . . .	14
1.3.2.2	Formalisme de REDLICH-KISTER . .	17
1.3.2.3	Expression analytique de la courbe du liquidus	18
1.3.2.4	Méthode des tangentes	18
1.3.2.5	Résultats et discussion pour le CdTe	19
1.4	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	26
1.4.1	Encre à sérigraphier	26
1.4.2	Appareil à sérigraphier	27
1.4.3	Séchage	30
1.4.4	Recuit haute température	30

Chapitre 2	CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET	
	ELECTRIQUE	37
2.1	CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DE RAYONS	
	X	38
2.2	EPAISSEUR DES COUCHES	45
2.3	ASPECT DE LA SURFACE	46
2.4	CARACTERISATION CHIMIQUE	48
2.5	TRANSMISSION ET ABSORPTION OPTIQUES	49
	2.5.1 Transmission optique	49
	2.5.2 Absorption optique dans le CdTe	49
2.6	MESURES ELECTRIQUES	54
	2.6.1 Mesures d'effet HALL	56
	2.6.1.1 Couches de CdS	56
	2.6.1.2 Couches de CdTe	64
	2.6.1.3 Conclusion	65
	2.6.2 Jonction semi-conducteur -	
	électrolyte	67
Chapitre 3	LUMINESCENCE DES COUCHES DE CDTE	77
3.1	Propriétés de base du CdTe	78
	3.1.1 Structure et défauts de structure	78
	3.1.2 Structure de bande	81
3.2	Méthodes expérimentales	81
	3.2.1 Rappels sur le principe de la	
	photoluminescence	81
	3.2.2 Luminescence sélective - Excitation en	
	luminescence.	82
3.3	Photoluminescence du CdTe sérigraphié	85
	3.3.1 Rappels sur la luminescence du CdTe	83
	3.3.2 Luminescence du CdTe sérigraphié	86
	3.3.3 Bibliographie sur les pics B, C ou D	92

3.3.4	Luminescence excitée sélectivement . . .	95
3.3.5	Courbe de dispersion du CdTe	102
3.3.6	Excitation en luminescence	106
3.3.7	Analyse des résultats	108

Annexe A ELEMENTS DE REFLEXION A PROPOS DES CELLULES
SOLAIRES CdTe / CdS OBTENUES PAR

	SERIGRAPHIE	123
A.1	DONNEES PUBLIEES	124
A.2	TENTATIVES D'EXPLICATION	125
A.3	CONCLUSION	127

Annexe B BIBLIOGRAPHIE SUR LES DEPOTS PAR

	SERIGRAPHIE	131
--	-------------	-----

Figures

Figure 1.1: Passage de la raclette	5
Figure 1.2: Pression capillaire inter-grains	9
Figure 1.3: Distance inter-centres	9
Figure 1.4: Diagramme de diffraction du CdCl ₂	11
Figure 1.5: Diagramme de phase du système CdTe- CdCl ₂	12
Figure 1.6: Diagramme de phase du système CdS-CdCl ₂	12
Figure 1.7: Règle du levier	15
Figure 1.8: Liquidus calculé des points expérimentaux [6]	20
Figure 1.9: Liquidus calculé des points expérimentaux [6] et [7]	21
Figure 1.10: Méthode des tangentes : T = 505 °C	22
Figure 1.11: Méthode des tangentes : T = 527 °C	23
Figure 1.12: Méthode des tangentes : T = 1027 °C	24
Figure 1.13: Ecran métallique	28
Figure 1.14: Cycles thermiques	31
Figure 2.1: Diagramme de diffraction X des couches initiales	39
Figure 2.2: Diagramme de diffraction des couches de CdTe	40
Figure 2.3: Diagramme de diffraction de la poudre- source	42
Figure 2.4: Diagramme de diffraction des couches de CdS	43

Figure 2.5: Couche de CdTe mal séchée	47
Figure 2.6: CdTe : zone totalement frittée	47
Figure 2.7: Motif van der PAUW	46
Figure 2.8: Couche de CdS après recuit	46
Figure 2.9: Analyse d'un échantillon de CdTe au SEM- EDAX	48
Figure 2.10: Transmission optique des couches de CdTe	52
Figure 2.11: Transmission optique des couches de CdS	52
Figure 2.12: Principe de la déflexion photothermique (PDS)	53
Figure 2.13: Coefficients d'absorption du CdTe par PDS	53
Figure 2.14: Résistivité d'un échantillon recuit à 660 °C, refroidissement type I	57
Figure 2.15: Courbe σT^* en fonction de T^* dans le CdS	58
Figure 2.16: Courbe σT^* en fonction de $1000/T$ dans le CdS	59
Figure 2.17: Variation de R_H du CdS	61
Figure 2.18: Variation de la mobilité du CdS	63
Figure 2.19: Résistivité du CdTe et du CdS	65
Figure 2.20: Dispositif de mesures dans la jonction semi-conducteur - électrolyte	68
Figure 2.21: Courbe $C(V)$ du CdS par jonction électrolyte - semi-conducteur	68
Figure 2.22: Photocourant de la jonction CdS- electrolyte	70

Figure 3.1: Structure de bande du CdTe (CHELIKOVSKY-COHEN ⁽⁹⁾)	80
Figure 3.2: Dispositif expérimental Bellevue	83
Figure 3.3: Dispositif expérimental Sophia Antipolis	84
Figure 3.4: Spectre de luminescence ex1 ⁽¹²⁾	87
Figure 3.5: Spectre de luminescence ex2 ⁽¹³⁾	87
Figure 3.6: Spectre de luminescence ex3 ⁽¹⁴⁾	88
Figure 3.7: Spectre de luminescence ex4 ⁽¹⁵⁾	88
Figure 3.8: Luminescence des couches de type I	89
Figure 3.9: Luminescence des couches de type II	90
Figure 3.10: Luminescence du cristal de CdTe (THM)	92
Figure 3.11: Luminescence du cristal de CdTe (Bridgeman)	93
Figure 3.12: Spectres d'excitation sélective	97
Figure 3.13: Ecart d'énergie excitation-luminescence	98
Figure 3.14: Amplitude de la vibration 15.9 meV	99
Figure 3.15: Spectres d'excitation sélective (échantillon déposé sur verre)	101
Figure 3.16: Effet de contrainte biaxiale	102
Figure 3.17: Décalage en énergie sous contrainte	102
Figure 3.18: Réplique à LO de la vibration d'énergie 15.9 meV	104
Figure 3.19: Courbe de dispersion du CdTe d'après [24]	105
Figure 3.20: Courbe de dispersion du CdTe d'après [25]	105
Figure 3.21: Spectres d'excitation à différentes positions du spectromètre	107

Figure 3.22: Superposition des spectres de luminescence, d'excitation sélective et d'excitation en luminescence	108
Figure 3.23: Concentration de $V_{Ca2X_{Te}}$ en fonction de la température	111

INTRODUCTION

Longtemps réservée au domaine de la micro-électronique, la technique de la sérigraphie commence à être employée dans le domaine des semi-conducteurs et même, dans celui des supra-conducteurs.¹

Le point de départ de ce travail a été la publication de résultats étonnamment bons, par un groupe de recherche au Japon réalisant des photopiles solaires à base de tellure de cadmium et de sulfure de cadmium. Ils annonçaient, en effet, un rendement aussi élevé que 12.8 % avec des cellules où les différents dépôts étaient effectués par la méthode de sérigraphie. Même si ces résultats nous semblent surestimés², l'intérêt présenté par cette technique n'était pas négligeable, dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, voire des détecteurs de rayons X, par la simplicité de sa mise en oeuvre, allant de pair avec un coût relativement peu élevé.

Du point de vue fondamental, il était intéressant également d'étudier les caractéristiques de ces matériaux, afin de voir si des propriétés particulières étaient à la base de tels résultats.

Nous nous sommes donc proposés d'entamer une étude des propriétés de bases de couches ainsi obtenues, les matériaux à étudier étant le CdTe et le CdS.

1. Voir ANNEXE B

2. Voir ANNEXE A

La première partie du travail a consisté à obtenir des échantillons de sulfure de cadmium et de tellure de cadmium, pour en étudier les propriétés. Elle sera décrite dans le premier chapitre, après que le principe de la sérigraphie ait été présenté. Nous parlerons également, dans cette partie, du frittage en phase liquide, qui est une phase essentielle du processus d'élaboration.

Dans le deuxième chapitre, nous procéderons à des caractérisations classiquement employées pour étudier les propriétés des semi-conducteurs (caractérisations structurale et morphologique, mesures des propriétés de transport par effet HALL ou par jonction électrolyte - semi-conducteur).

Dans la troisième partie, nous étudierons plus finement les caractéristiques des couches de CdTe, par l'emploi de la luminescence, simple d'abord, mais aussi luminescence excitée sélectivement et excitation en luminescence.

Dans les pages annexes, nous présenterons une analyse critique des résultats obtenus par IKEGAMI et al., ainsi qu'une revue bibliographique de l'emploi de la technique de la sérigraphie, de plus en plus important.

Chapitre 1

DEPOT DE COUCHES PAR SERIGRAPHIE

La sérigraphie est un procédé bien connu dans le domaine de la reproduction graphique. Elle est également utilisée depuis quelques années en micro-électronique, pour la réalisation de circuits imprimés. Cette méthode est de plus en plus employée actuellement pour obtenir des couches dites épaisses (de quelques microns à quelques dizaines de microns) de matériaux semi-conducteurs ou même supra-conducteurs. C'est VOJDANI et al. qui l'ont d'abord utilisé pour la réalisation de jonctions photovoltaïques.⁽¹⁾ Dans l'annexe B (page), nous présentons les différents travaux trouvés dans la littérature à ce sujet, qui montrent l'intérêt suscité par cette méthode.

Nous allons donc dans un premier temps présenter la technique de réalisation de couches sérigraphiées. Nous parlerons ensuite du frittage en phase fusible, d'une façon générale et dans la cas particulier qui nous intéresse; ce processus a lieu à haute température. La description du dispositif expérimental sera faite dans la dernière partie de ce chapitre.

1.1 PRINCIPE DE LA SERIGRAPHIE

Pour obtenir un dépôt par sérigraphie, il faut d'abord préparer une pâte contenant le matériau à déposer sous forme de poudre très fine. Les autres composés de cette pâte sont le véhicule organique ou flux et un liant.

Une fois ce mélange effectué, le dépôt est réalisé à travers un écran métallique par passage d'une raclette (Figure 1.1).

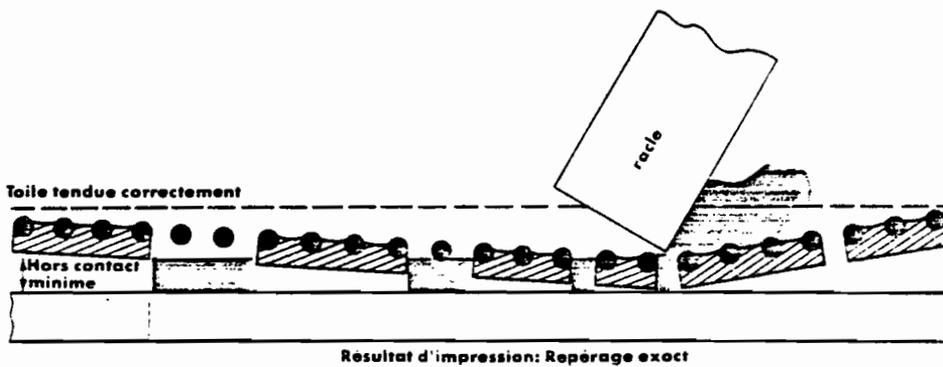
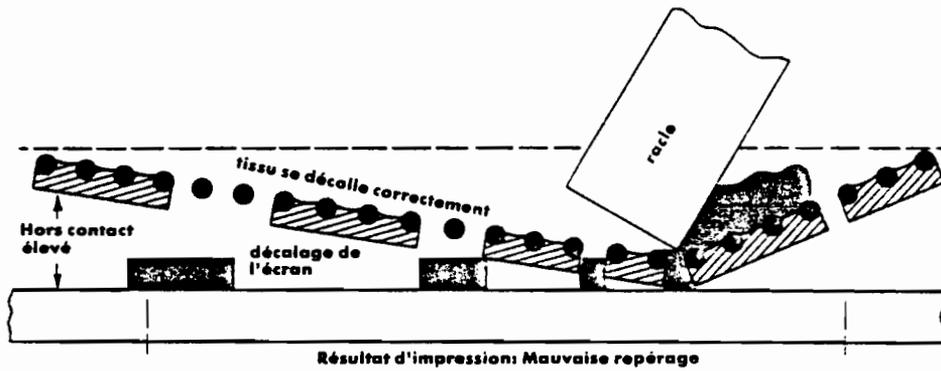
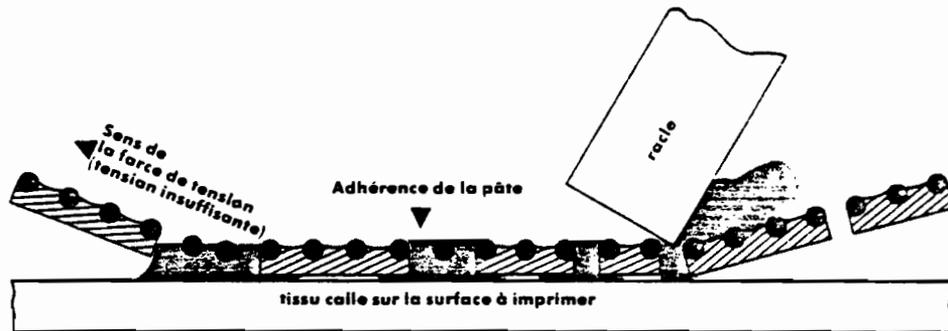


Figure 1.1: Passage de la raclette

Les proportions du mélange à déposer doivent être telles que la viscosité soit suffisamment élevée pour l'empêcher de couler, en l'absence de contrainte mécanique. Par contre, elle doit diminuer fortement pendant le passage de la raclette, afin de permettre à la pâte de passer à travers les mailles et de se déposer sur le substrat. C'est le rôle du flux organique que de conférer au mélange la viscosité adéquate.

On est donc amené à faire la remarque suivante : pour obtenir un dépôt de qualité, il est indispensable de laisser une certaine distance entre le substrat et l'écran à l'équilibre; cette distance est appelée le hors contact.

Le flux organique, ayant assuré sa fonction, est éliminé par une opération de séchage à température modérée, vers 100-150°C. Son élimination incomplète peut entraîner un craquement de la couche lors du traitement thermique à haute température qui suit.

Cette opération, communément appelée frittage, est effectuée dans le but d'obtenir une bonne adhérence du dépôt sur le substrat, ainsi que sa densification. C'est également pendant cette étape qu'on élimine une partie du troisième constituant du mélange, le liant. C'est en général une poudre broyée qui est employée dans ce rôle. Toutefois, pour éviter des réactions chimiques entre le verre et le matériau à déposer ou bien des températures de traitement trop élevées, on est parfois amené à utiliser une phase liquide dans laquelle le matériau est soluble. On réalise alors ce qu'on appelle le frittage en phase liquide que nous allons présenter dans le paragraphe qui suit.

1.2 FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

Si la sérigraphie est d'un emploi récent dans le domaine des semi-conducteurs, la théorie de l'utilisation d'une phase fusible pour assurer le processus de frittage est par contre connue depuis très longtemps. Ainsi, l'article de W. D. KINGERY⁽²⁾ qui constitue sans doute la référence dans ce domaine, remonte à une trentaine d'années.

Le frittage permet une densification et une diminution de la porosité du matériau élaboré. Une condition essentielle doit être remplie par ce dernier; il doit en effet présenter une solubilité appréciable dans la phase liquide.

On voit ainsi que la température de recuit est forcément supérieure à la température de fusion du composé assurant la phase liquide.

Le processus de densification correspond à une évolution vers une énergie de surface minimale. Il comporte trois phases qui sont le réarrangement, la phase de dissolution-reprécipitation et finalement, la coalescence.

1.2.1 Réarrangement

Il se produit lorsqu'on a la fusion du liant. Sous l'action des forces capillaires, les particules ont tendance à se mettre dans une configuration de compacité maximale, avec comme résultante, une surface de pores plus faible et une densité plus élevée. D'une façon générale, l'importance de cette densification dépend du volume de liquide présent. Ce processus ne peut en

aucun cas permettre une compacité totale si les particules demeurent sphériques.

1.2.2 Processus de dissolution-reprécipitation

Considérons deux particules rendues solidaires par la pression capillaire (Figure 1.2). En appelant τ l'énergie de surface et r le rayon du ménisque, on peut exprimer cette pression par

$$P = -\tau/r$$

Cette pression entraîne une augmentation de l'activité chimique de la phase solide suivant la relation

$$\mu - \mu_0 = RT \log(a/a_0) = PV_0$$

La solubilité des grains est donc plus importante au niveau des points de contact. D'où un transfert de matière dans la phase liquide vers les autres points de la surface des particules. La densification se traduit donc par une diminution de la distance entre les centres des particules. (Figure 1.3)

1.2.3 Phase de coalescence

Cette dernière étape se produit lorsque le processus de frittage a atteint un stade tel qu'il y ait des particules non séparées par la phase liquide. Le transfert de matière se fait alors par la phase solide et les grains les plus petits se dissolvent dans ceux qui sont plus gros.

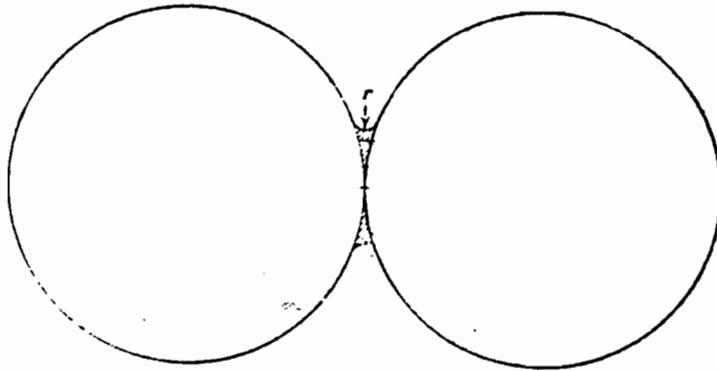


Figure 1.2: Pression capillaire inter-grains

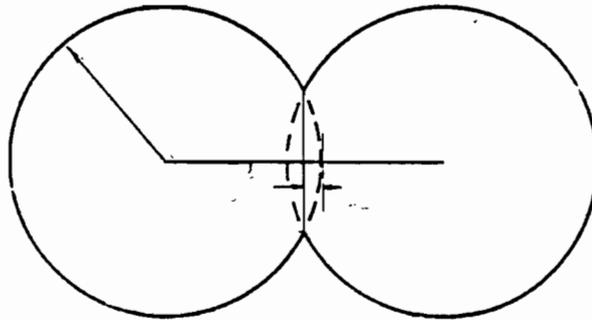


Figure 1.3: Distance inter-centres

1.3 FRITTAGE DU CDTE ET DU CDS - DIAGRAMMES DE PHASE

1.3.1 Phase fusible

Dans les cas qui nous intéressent, le chlorure de cadmium (CdCl_2) est un choix possible de phase fusible. En effet, les deux semi-conducteurs à déposer sont solubles dans ce composé. De fait, le CdCl_2 a déjà été utilisé pour l'épithaxie en phase liquide de CdTe ⁽³⁾ ainsi que dans la croissance de monocristaux de ce même matériau par THM.⁽⁴⁾

Le chlorure de cadmium est un composé à structure lamellaire dont le seuil d'absorption est situé vers 5.8 eV⁽⁵⁾. Sa température de fusion de 569°C permet de faire des recuits à des températures pas trop élevées. Il assure aussi une fonction d'agent de scellement sur les substrats utilisés pour faire les dépôts. Par ailleurs, un inconvénient majeur tient à sa pression de vapeur relativement élevée (10^{-3} atm à 550 °C par exemple⁽⁶⁾). De même, il présente la particularité d'être fortement hygroscopique; c'est d'ailleurs sous sa forme hydratée $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qu'il a été utilisé (Figure 1.4)³.

Les diagrammes de phase des deux systèmes CdTe-CdCl_2 et CdS-CdCl_2 ont déjà été publiés⁽⁷⁾,⁽⁸⁾, (Figures 1.5 et 1.6). Dans le cas du CdTe , nous avons un eutectique simple à la température de 505 °C, pour une composition en CdCl_2 de 74%. Pour ce qui est du CdS , les mesures ont été effectuées jusqu'à la composition de 30% de ce constituant et montrent un eutectique à 500 °C, la fraction molaire de CdCl_2 étant de 0.73.

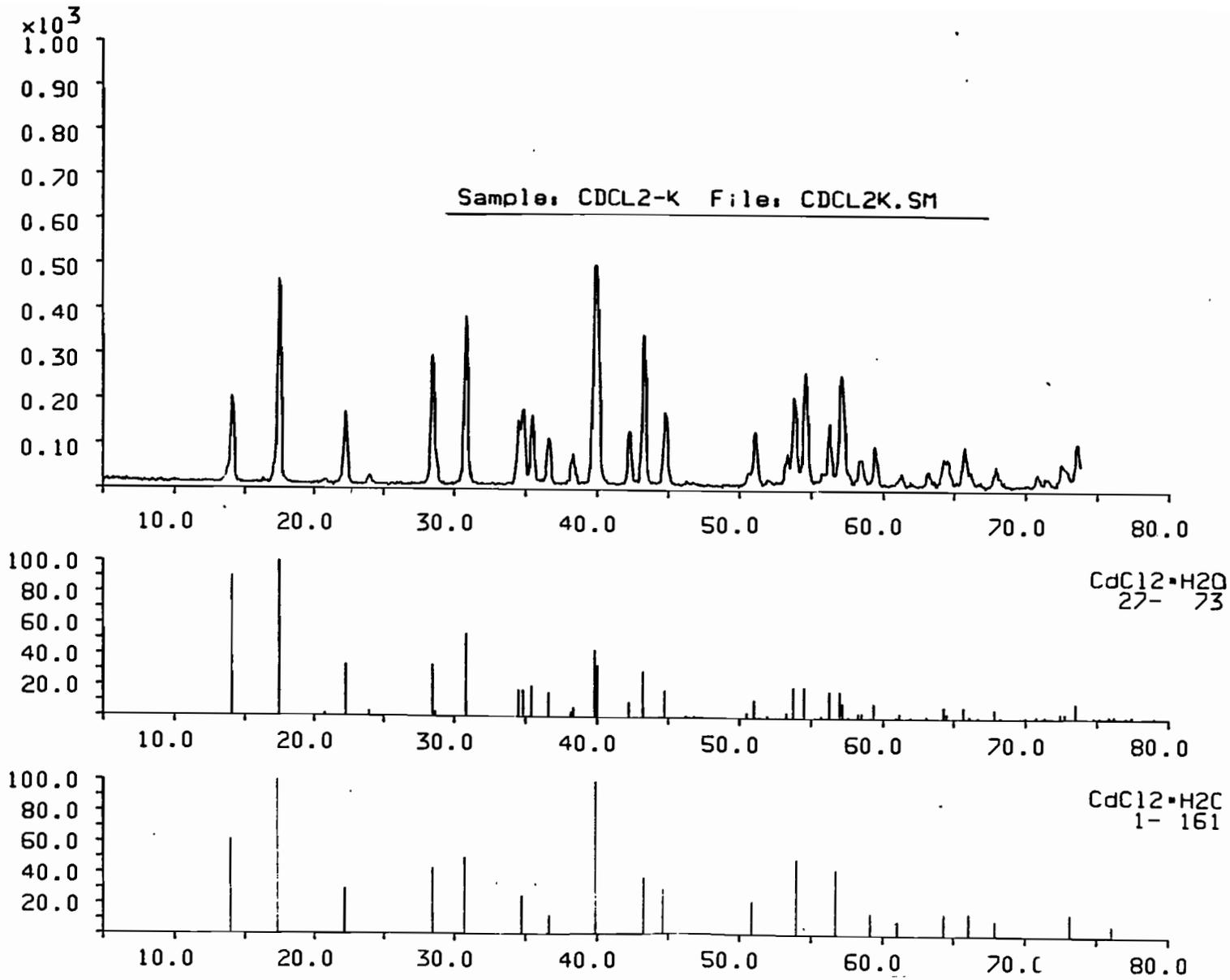


Figure 1.4: Diagramme de diffraction du CdCl₂

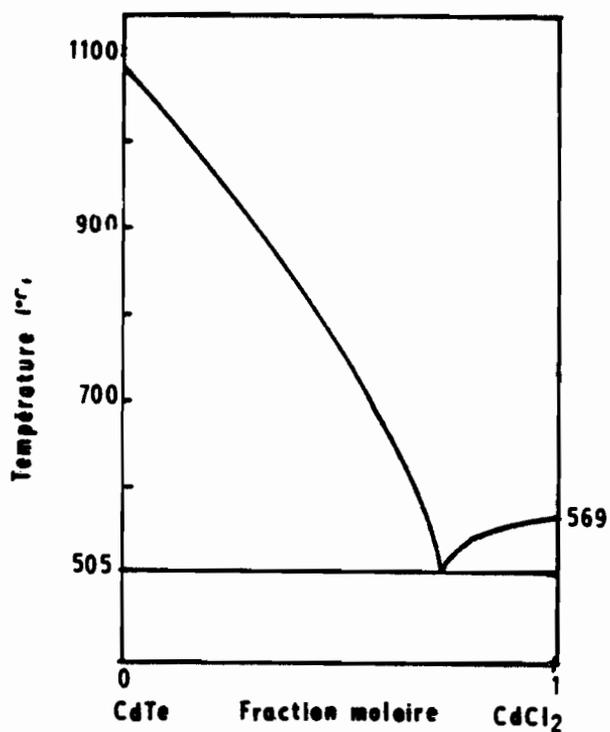


Figure 1.5: Diagramme de phase du système CdTe-CdCl₂

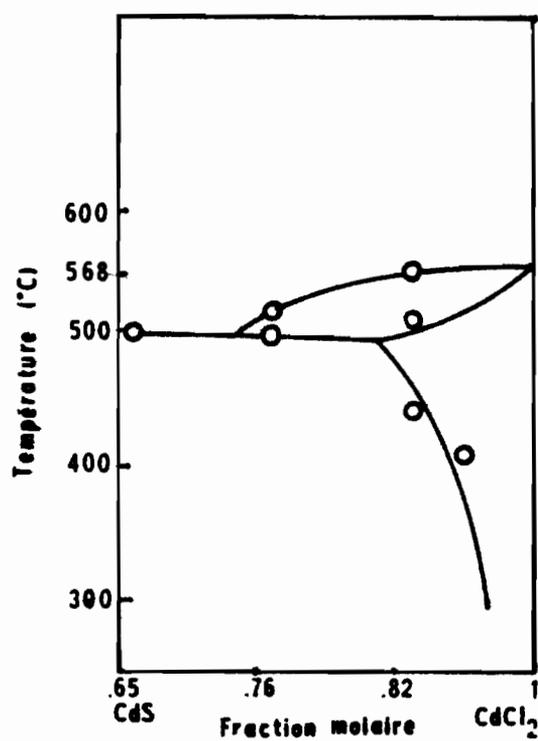


Figure 1.6: Diagramme de phase du système CdS-CdCl₂

1.3.2 Courbe de liquidus d'un système A-B⁴

Nous allons présenter deux méthodes de détermination analytique de la courbe du liquidus d'un système binaire, à partir des grandeurs thermodynamiques des constituants, en utilisant des points expérimentaux. L'application sera faite pour le tellure de cadmium.

Nous allons employer les notations suivantes :

dG	énergie de GIBBS totale du système
dG^S	énergie de GIBBS de la phase solide
dG^L	énergie de GIBBS de la phase liquide
P	pression du système
T	température du système
$T^F_{A(B)}$	température de fusion de A (respectivement de B)
$dS^F_{A(B)}$	entropie de fusion de A (respectivement de B)
$dH^F_{A(B)}$	enthalpie de fusion de A (respectivement de B)
dH^L_M	enthalpie du mélange liquide
dS^L_M	entropie du mélange liquide
x^0_A, x^0_B	compositions globales dans le mélange de A et B respectivement

4. Travail effectué en collaboration avec A. MARBEUF

x_A, x_B compositions respectives de A et B dans la phase liquide

1.3.2.1 Energie de GIBBS du système

L'énergie de GIBBS du mélange est une fonction dépendant des paramètres $P, T, x^{\circ}_A, x^{\circ}_B, x_A, x_B$.

$$dG = f_1(P, T, x^{\circ}_A, x^{\circ}_B, x_A, x_B)$$

Avec les relations $x^{\circ}_A + x^{\circ}_B = 1$ et $x_A + x_B = 1$, on pourra écrire plus simplement :

$$dG = f_2(P, T, x^{\circ}_A, x_A)$$

A une température donnée et à pression constante, dG ne sera plus fonction que de x°_A et x_A :

$$dG_{P,T} = f_3(x^{\circ}_A, x_A)$$

Si de plus le système est fermé, il restera un seul paramètre, x_A et en posant $x_A = x$, on a finalement :

$$dG_{P,T,x^{\circ}_A} = f_4(x) = dG(x)$$

La courbe du liquidus sera déterminée par les minima de $dG(x)$ à différentes températures.

L'expression analytique de $dG(x)$ s'établit à partir des énergies libres de la phase solide, dG^S et de la phase liquide, dG^L . En effet, on a la relation

$$dG = fdG^S + (1-f)dG^L$$

où f représente la fraction solide

$1-f$ correspond à la fraction liquide.

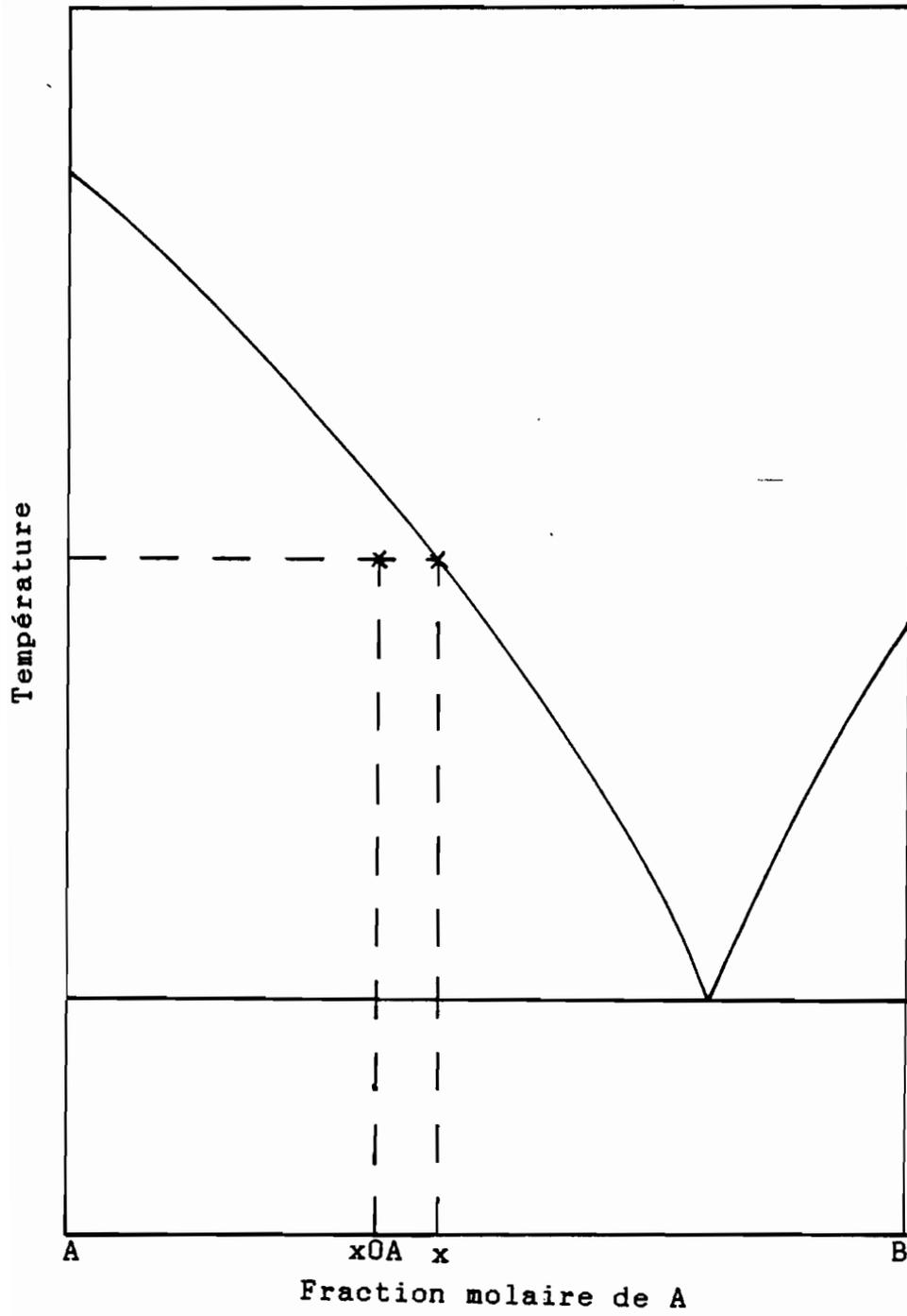


Figure 1.7: Règle du levier

f est donnée par la règle du levier (Figure 1.7)

$$f = (x^{\circ}_A - x)/(1-x)$$

$$1 - f = (x^{\circ}_A - 1)/(x - 1)$$

La phase liquide de chaque constituant sera prise comme état de référence.

a) Phase solide

Avec la référence choisie, dG^S représente l'énergie à fournir pour faire passer à l'état liquide le constituant considéré. Ainsi,

$$dG^S_A = dH^F_A - TdS^F_A$$

Cette expression peut s'écrire :

$$dG^S_A = dS^F_A(T^F_A - T)$$

De même, on a :

$$dG^S_B = dS^F_B(T^F_B - T)$$

b) Phase liquide

dG^L correspond à l'énergie de GIBBS du mélange liquide. Elle est donnée par :

$$dG^L = dH^L_M - TdS^L_M$$

Si on appelle $dS^{x^{\circ}_M}$ l'entropie d'excès du mélange liquide, on aura :

$$dG^L = dH^L_M - TdS^{x^{\circ}_M} + RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$$

Le terme $-R[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)]$ correspond à l'entropie d'une solution idéale.

1.3.2.2 Formalisme de REDLICH-KISTER

Dans ce formalisme⁽⁹⁾, les expressions de dH^L_M et dS^{xs}_M ont une forme polynomiale.

$$dH^L_M = x(1-x)[C + P_H(2x-1) + Q_H(2x-1)^2 + R_H(2x-1)^3]$$

$$dS^{xs}_M = x(1-x)[D + P_S(2x-1) + Q_S(2x-1)^2 + R_S(2x-1)^3]$$

Généralement, on s'arrête au premier ordre dans l'expression de l'entropie d'excès : $Q_S = R_S = 0$

On obtient les différents types de solution selon le cas :

- solution idéale lorsque tous les coefficients sont nuls
- solution régulière : $C = 0$ et $D = P_H = Q_H = R_H = P_S = 0$
- solution quasi ou pseudo régulière : C et $D = 0$,
 $P_H = Q_H = R_H = P_S = 0$
- solution sous régulière : C, D et $P_H = 0, Q_H = R_H = P_S = 0$

L'expression analytique de dG est ainsi obtenue; la détermination de son minimum à différentes températures permet d'obtenir le liquidus.

1.3.2.3 Expression analytique de la courbe du liquidus

En écrivant que le liquidus correspond à un équilibre entre les phases solide et liquide, on arrive à la relation :

$$T = \frac{H_{A(B)} + T^F_{A(B)} dS^F_{A(B)}}{S^{x^s}_{A(B)} + dS^F_{A(B)} - R \ln(x_{A(B)})}$$

$H_{A(B)}$ est l'enthalpie de A (ou B)

$S^{x^s}_{A(B)}$ représente l'entropie de A (ou B)

$$x_A = x, x_B = 1-x$$

$$H_A = 2x(1-x)^2 [P_H + 2Q_H(2x-1) + 3R_H(2x-1)^2] + (1-x)dH^L_M/x$$

$$S^{x^s}_A = 2x(1-x)^2 [P_S + 2Q_S(2x-1) + 3R_S(2x-1)^2] + (1-x)dS^L_M/x$$

$$H_B = -2(1-x)x^2 [P_H + 2Q_H(2x-1) + 3R_H(2x-1)^2] + xdH^L_M/(1-x)$$

$$S^{x^s}_B = -2(1-x)x^2 [P_S + 2Q_S(2x-1) + 3R_S(2x-1)^2] + xdS^L_M/(1-x)$$

1.3.2.4 Méthode des tangentes

Une autre façon de trouver la courbe du liquidus d'un mélange consiste à tracer sur un même graphique la courbe $dG^L(x)$ et celles des énergies libres des constituants du mélange, en fonction de la composition, pour différentes températures. Les valeurs de cette composition aux points de tangence entre $dG^L(x)$ d'une part et les énergies libres des composés du mélange d'autre part donnent les différents points du diagramme T,x de la courbe du liquidus.

1.3.2.5 Résultats et discussion pour le CdTe

a) Méthode de REDLICH-KISTER

Les coefficients de l'enthalpie et ceux de l'entropie d'excès du mélange liquide ont pu être déterminés en utilisant un programme d'ajustage⁽¹⁰⁾. Ce programme permet de déterminer le minimum de dG à toute température, par la méthode de NELDER-MEAD ou méthode du simplex⁽¹¹⁾.

Les grandeurs thermodynamiques qui ont été utilisées sont les suivantes⁽¹²⁾ :

$$dH_{CdTe}^F = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}, T_{CdTe}^F = 1365 \text{ K}$$

$$dH_{CdCl_2}^F = 7.2 \text{ kcal.mol}^{-1}, T_{CdCl_2}^F = 841 \text{ K}$$

Les points expérimentaux issus de la référence [6] ont pu être ajustés en utilisant trois paramètres ayant les valeurs suivantes :

$$C = -11.2120 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$P_H = -2.2712 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$D = -7.3419 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On obtient donc une solution sous-régulière présentant un eutectique à 505 °C et de composition en CdTe $x=0.26$ (Figure 1.8).

Pour ajuster l'ensemble des points tirés des références [5] et [6], il est nécessaire d'utiliser un quatrième paramètre; sa valeur est $P_S = 0,6458 \cdot 10^{-2} \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'eutectique est alors obtenu à la température de 511 °C, pour une fraction molaire de CdTe $x=0.266$ (Figure 1.9)

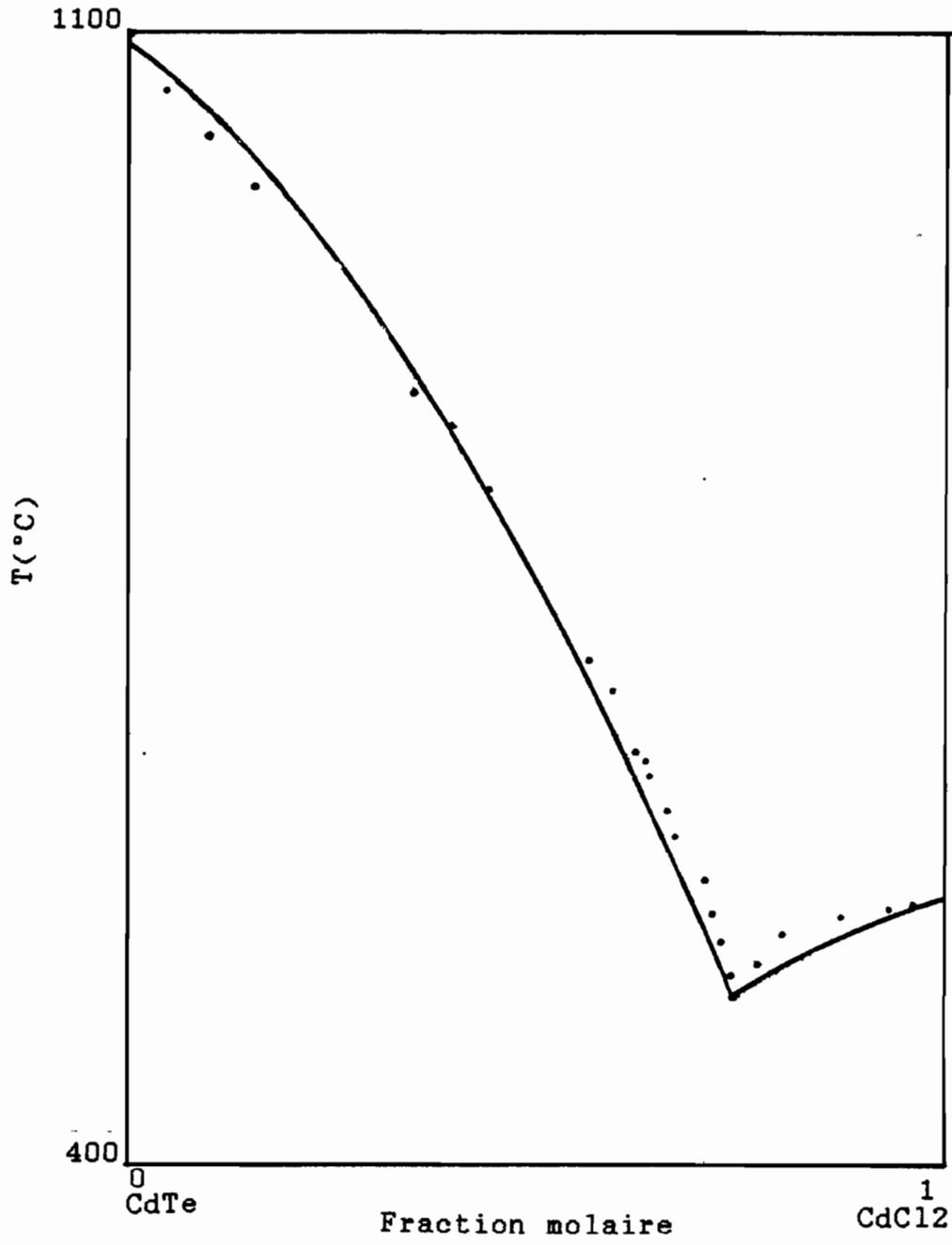


Figure 1.8: Liquidus calculé des points expérimentaux [6]

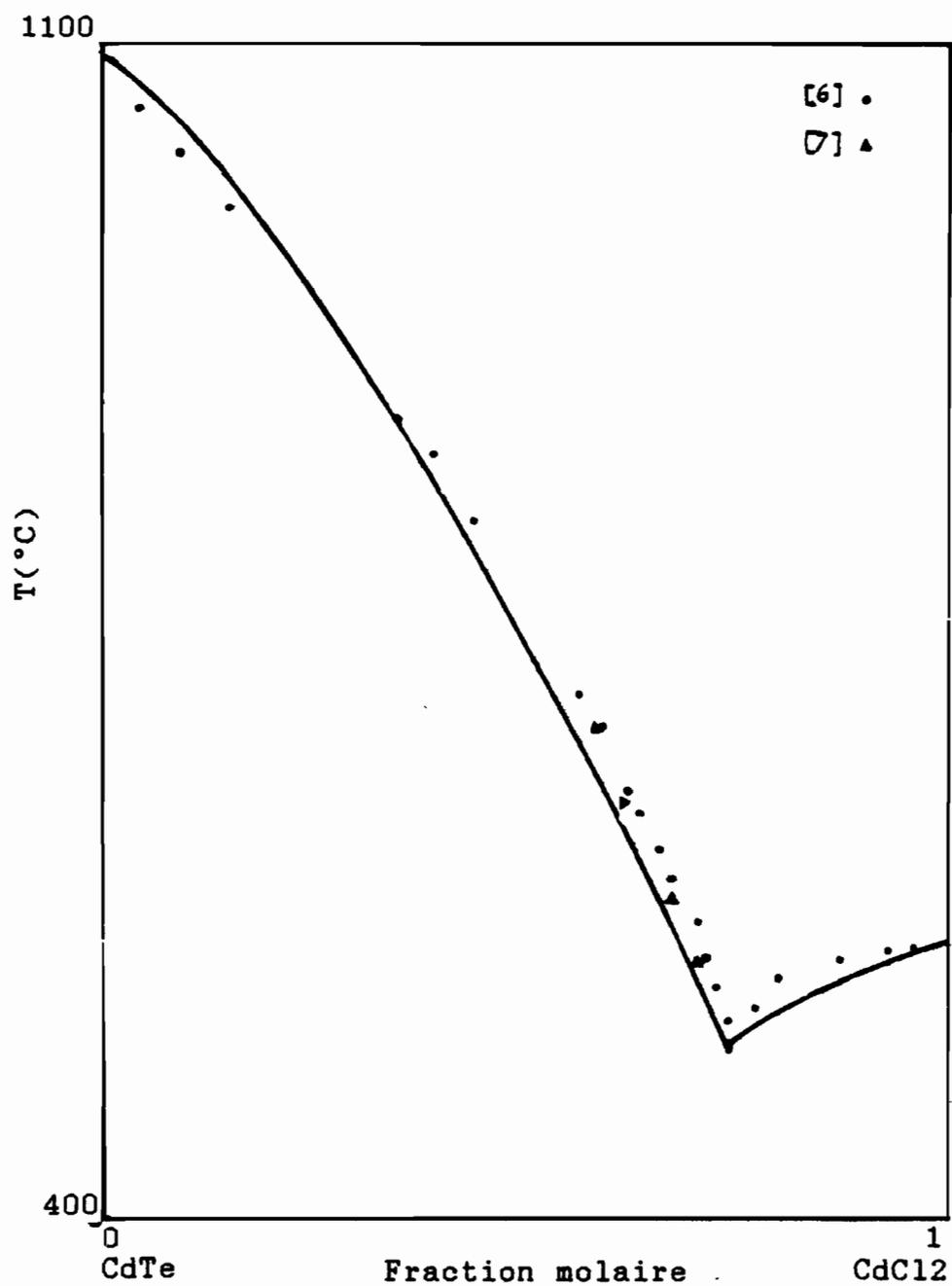


Figure 1.9: Liquidus calculé des points expérimentaux [6] et [7]

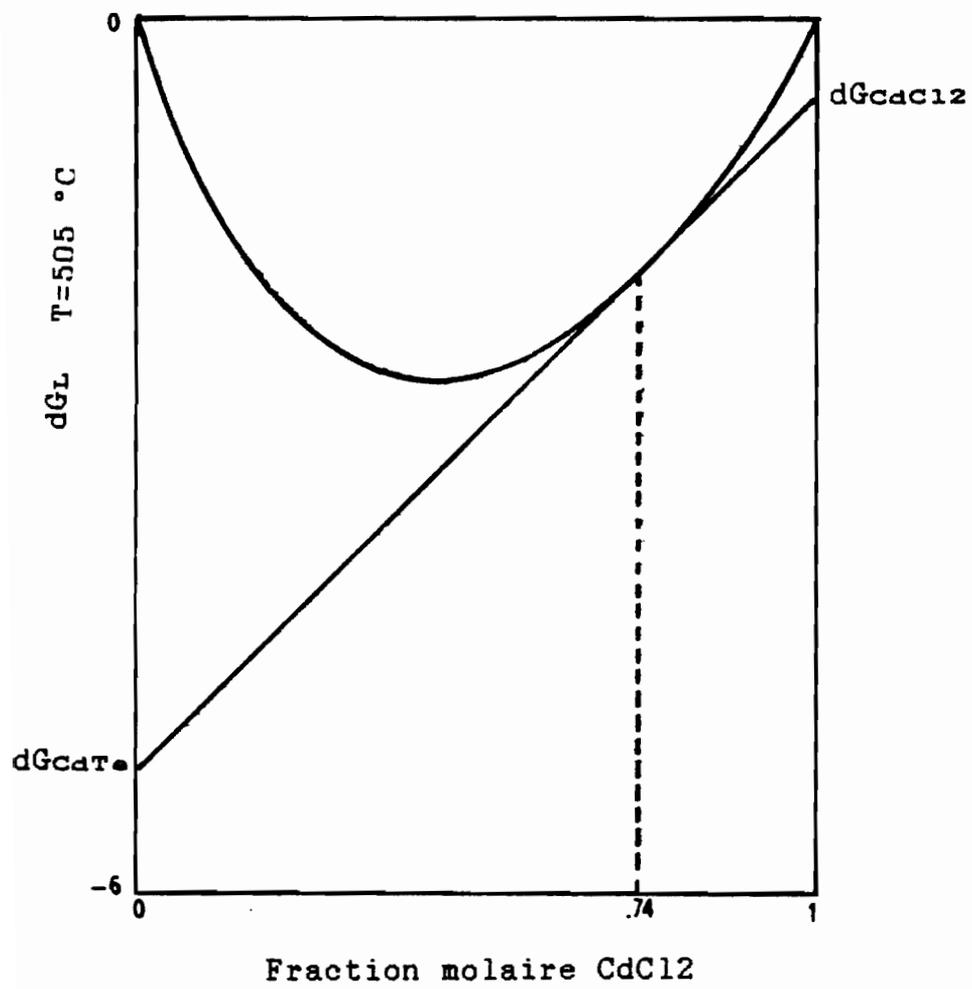


Figure 1.10: Méthode des tangentes : $T = 505 \text{ }^\circ\text{C}$

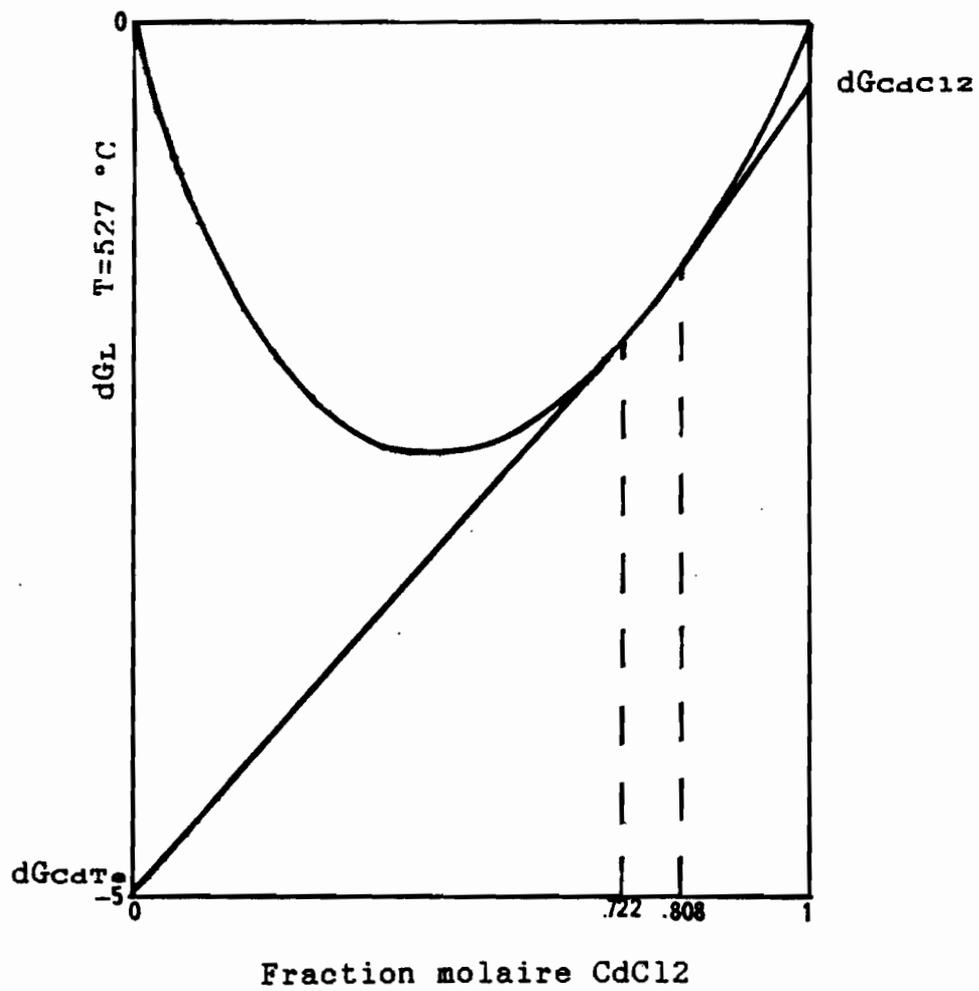


Figure 1.11: Méthode des tangentes : $T = 527^\circ\text{C}$

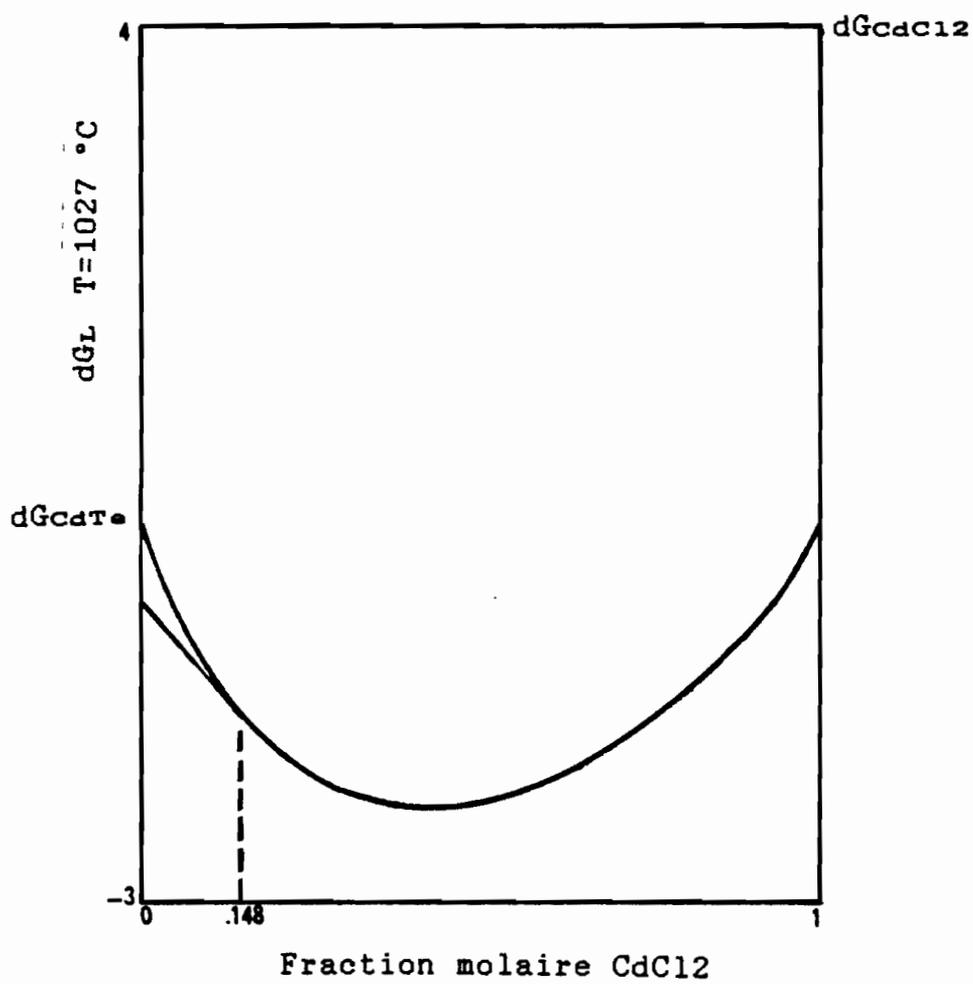


Figure 1.12: Méthode des tangentes : $T = 1027^{\circ}\text{C}$

b) Méthode des tangentes

Avec CdTe et CdCl₂, les énergies libres dG se réduisent à des points se déplaçant sur les axes -de part et d'autre de la courbe d'énergie libre dG^L(x)- en fonction de la température.

Les figures 1.10, 1.11 et 1.12 représentent des exemples d'application de cette méthode. Les résultats sont identiques à ceux trouvés par la méthode du simplex.

c) Expressions analytiques de la courbe du liquidus

Avec quatre paramètres d'ajustage C, P_H, D et P_S, les relations donnant la courbe du liquidus sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{côté CdTe} \quad T(x) &= \frac{(1-x)^2[C + P_H(4x-1)] + T^F_{CdTe} dS^F_{CdTe}}{(1-x)^2[D + P_S(4x-1)] - R \ln(x) + dS^F_{CdTe}} \\ \text{côté CdCl}_2 \quad T(x) &= \frac{x^2[C + P_H(4x-1)] + T^F_{CdCl_2} dS^F_{CdCl_2}}{x^2[D + P_S(4x-1)] - R \ln(1-x) + dS^F_{CdCl_2}} \end{aligned}$$

Dans le cas où trois paramètres suffisent pour décrire le mélange, les expressions de T(x) sont obtenues en annulant P_S dans les relations précédentes.

d) Discussion

Les deux méthodes exposées rendent bien compte de la forme générale du diagramme de phase du système CdTe-CdCl₂. On retrouve bien les deux branches et la formation de l'eutectique pour un mélange riche en CdCl₂.

Les résultats sont particulièrement bons avec les points expérimentaux issus de la référence [6] puisqu'on aboutit au

point eutectique à 505 °C pour la température et 0.26 pour la composition en CdTe. Le mélange est alors décrit par un modèle de solution sous régulière. L'écart relatif maximum entre le calcul et les mesures n'atteint pas 4%.

En considérant l'ensemble des points expérimentaux disponibles, on est amené à utiliser un quatrième paramètre. Ce modèle de solution décrit alors le mélange de façon relativement satisfaisante mais fait apparaître l'eutectique à la température de 511 °C, pour $x=0.266$. Néanmoins, l'écart relatif maximum sur la température reste acceptable, puisqu'il ne dépasse pas 5%.

1.4 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Un aspect essentiel de la sérigraphie repose sur la simplicité du processus de dépôt de couches par cette méthode. Nous allons présenter les 4 phases opératoires, à savoir la préparation de l'encre à sérigraphier, le dépôt proprement dit et les deux traitements thermiques nécessaires.

1.4.1 Encre à sérigraphier

La composante de base de la pâte à déposer est bien sûr le matériau actif. Il est utilisé sous forme de poudre finement broyée (quelques microns de diamètre) dans un mortier en agate.

Le CdS utilisé est à l'état de poudre disponible dans le commerce. La taille des grains nécessite cependant un traitement de broyage supplémentaire.

La poudre de CdTe est obtenue à partir de lingots réalisés au laboratoire.⁽¹³⁾

Avant d'effectuer le mélange, les poudres semi-conductrices subissent une attaque chimique au brome méthanol et sont mises à sécher dans un dessiccateur. Après addition de CdCl_2 dans les proportions choisies, le mélange est homogénéisé dans le mortier en agate, avec une bille du même matériau. Cette homogénéisation est également effectuée après l'addition de propylène glycol (propane diol 1,2), qui est employé comme flux organique.

Ce produit, qui présente une certaine viscosité, possède une température d'ébullition de 189°C ; sa pression de vapeur permet des séchages à température relativement basse.

L'encre ainsi obtenue, les dépôts sont effectués sur les substrats choisis avec un appareil à sérigraphier.

Diverses compositions ont été employées dans le cas du CdTe . Celle qui a été retenue finalement est de 80:20 en poids de CdTe et CdCl_2 respectivement. Dans le cas du CdS , nous avons travaillé avec un mélange contenant 90% de ce composé et 10% de CdCl_2 en poids.

Les substrats utilisés dans ce travail sont essentiellement en verre CORNING 7059. Leur nettoyage se fait avec du trichloréthylène et du méthanol.

1.4.2 Appareil à sérigraphier

Le premier élément du dispositif est constitué par un écran métallique. Il se présente sous forme d'une trame de fils d'acier (ou de nylon) dont le diamètre peut être aussi faible qu'une vingtaine de microns. Les ouvertures font environ 50 microns de côté (Figure 1.13). Le motif à imprimer est obtenu en masquant les zones adéquates (Figure 1.1, page 5). Pour cela, on réalise

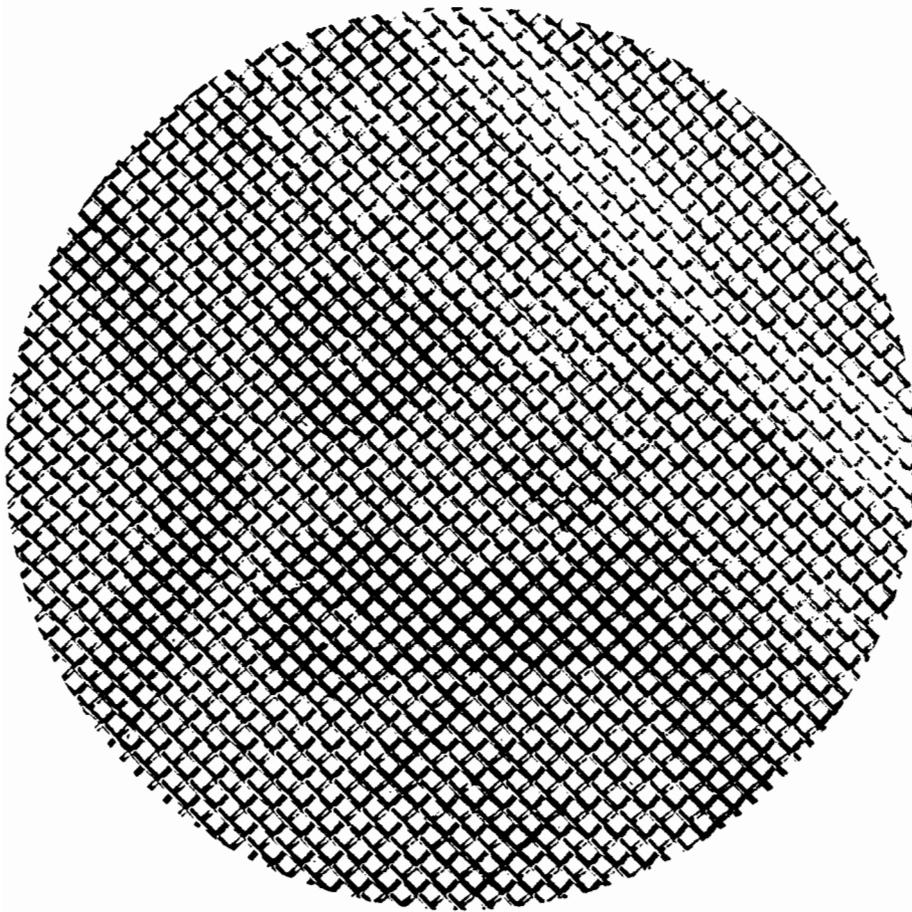


Figure 1.13: Ecran métallique

un typon négatif du motif à imprimer et, par des techniques bien connues dans le domaine de la micro-électronique, on obtient finalement un écran dont les ouvertures sont masquées sauf aux endroits qui permettent le transfert de la pâte sur le substrat (Figure 1.1, page 5). Cette même figure permet de voir que l'épaisseur maximale déposée est liée au diamètre du fil ainsi qu'à l'épaisseur de l'enduit de masquage; cette dernière est de quelques dizaines de microns.

Pour des poudres données, l'écran employé fixe également une limite supérieure de la taille de grains. Il est en effet évident que des grains dont le diamètre est plus grand que l'ouverture de la trame ne peuvent être transférés sur le substrat. Si on ajoute le fait que les techniques de masquage permettent de travailler sur des demi-maillages, on conçoit aisément l'intérêt d'employer des poudres très fines. De ce fait on peut espérer une meilleure définition des motifs à imprimer.

L'écran ainsi décrit est utilisé sur un appareil manuel de sérigraphie qui ne dispose que d'un réglage en hauteur; il ne permet pas notamment un contrôle de la vitesse de passage de la raclette, paramètre pourtant essentiel, au vu des propriétés rhéologiques que doit posséder la pâte.

Le contrôle du hors-contact est effectué grâce à un comparateur gradué au $1/100^{\text{e}}$ mm.

Les substrats sont maintenus par aspiration sur la platine à l'aide d'une petite pompe; ce faisant, les couches obtenues ne restent pas collées à l'écran.

1.4.3 Séchage

Les couches déposées subissent un traitement de séchage vers 120-130 °C. La durée habituelle de cette opération est de 1H et, de par la configuration du four prévu à cet effet, s'effectue à l'air.

Pour améliorer la stabilité thermique en cours de séchage, les plaquettes sont placés dans le four sur une masselotte en acier. On veille en outre à ce que le chauffage s'effectue par le bas pour assurer dans les meilleures conditions l'évacuation du solvant.

1.4.4 Recuit haute température

Cette phase est réalisée dans un tube de quartz, placé dans un four, divisé en trois zones chauffées indépendamment. Des résistances de dérivation permettent d'obtenir des profils particuliers dans chacune des parties. On peut donc sans peine avoir des zones de températures constantes. La dérive du four est négligeable.

Les échantillons sont enfermés dans une boîte en verre, de petites ouvertures permettant aux gaz dégagés de s'échapper.

La durée des recuits thermiques est de 1H à 1H30 selon le semi-conducteur. L'instant $t = 0$ est pris comme étant celui où le thermocouple de mesure affiche 569 °C, la température de fusion du CdCl_2 . Les températures de traitement habituellement choisies sont de 640 °C pour les couches de CdTe et de 660 °C dans le cas des échantillons de CdS .

Après ce traitement à température constante, les échantillons sont refroidis. Deux vitesses de refroidissement ont

Figure 1.14: Cycles thermiques

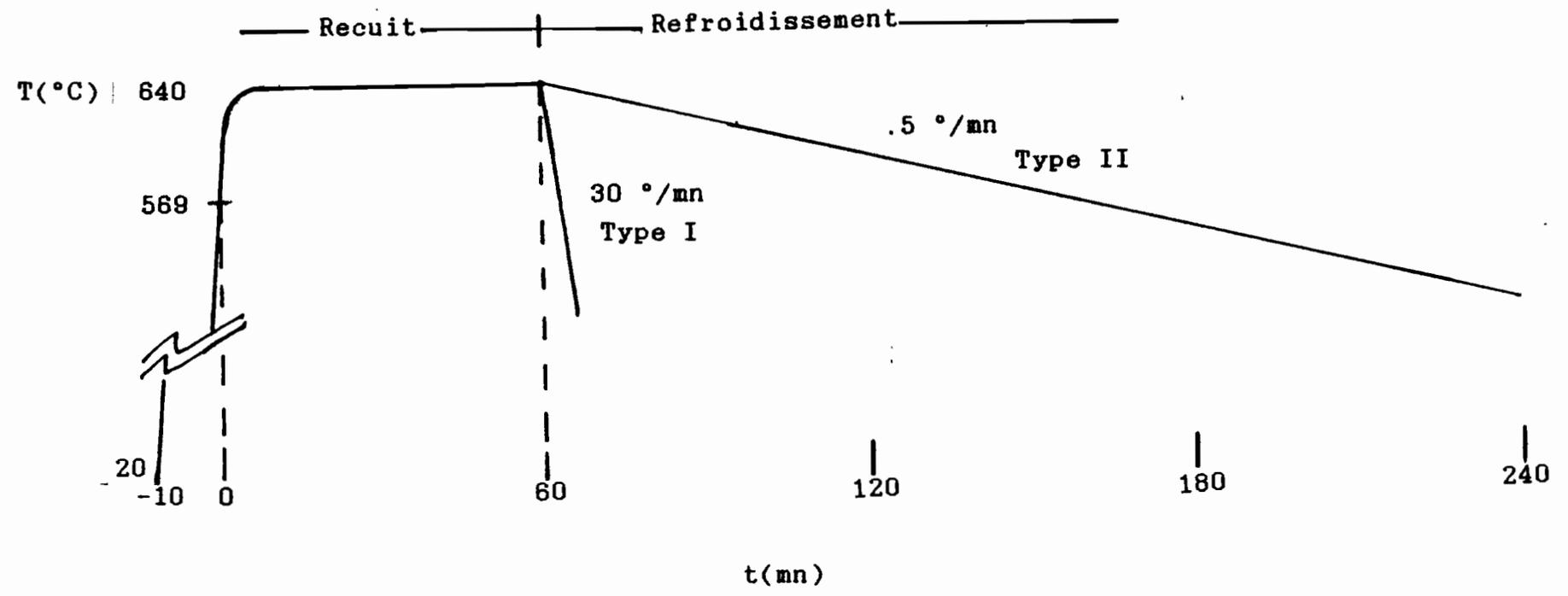


Figure 1.14: Cycles thermiques

été utilisées. La première est qualifiée de rapide (type I), puisque l'échantillon est tiré à l'extrémité du four dès la fin du recuit. Sa température chute d'environ 30 °C/mn.

Nous avons également procédé à des refroidissements dits lents, généralement à 0.5 °C/mn. Cette vitesse de décroissance très faible ne pouvait en aucun cas être obtenu de façon mécanique. Pour y parvenir avec le four classique utilisé, nous avons fait appel à une rampe de tension, mise en série avec les 3 thermocouples de régulation. Lors du refroidissement, sa tension de sortie est ajoutée à celle qui est lue par chaque thermocouple. La tension de consigne étant ainsi dépassée, le régulateur va procéder à une diminution de la puissance de chauffage du four, d'où le refroidissement recherché.

La rampe de tension est munie d'un potentiomètre grâce auquel on peut régler la pente de tension de sortie. Des ponts diviseurs convenablement choisis permettent de choisir la gamme de travail.

Ainsi, avec ce système très simple, nous parvenons à réaliser des descentes de température aussi faible que voulues.

La figure 1.14 nous montre les deux schémas typiques d'un cycle thermique, qui se termine lorsque la température devient inférieure à celle du point eutectique.

Pendant cette dernière partie, la fraction de semi-conducteur dans la phase liquide se redépose en partie sur les grains non dissouts. Dans le cas d'un refroidissement lent, on admet que le mélange reste à l'équilibre et suit la courbe du liquidus jusqu'à la formation de l'eutectique.

Le processus ainsi décrit montre donc l'analogie, dans le principe, avec l'épitaxie en phase liquide.

CONCLUSION

Dans ce chapitre le principe de la sérigraphie qui est employée ici pour obtenir des couches semi-conductrices.

Le frittage effectué à haute température utilise une phase liquide qui est assurée par le chlorure de cadmium. Ce composé a aussi un rôle de liant, pour permettre une adhérence sur le substrat

De par le principe, le frittage en phase fusible est analogue à l'épîtaxie en phase liquide puisque pendant le refroidissement, l'excès de soluté se dépose sur les grains baignant dans le liquide.

Cette méthode se révèle assez simple, puisque outre l'appareil de sérigraphie lui même, on utilise uniquement deux fours de traitement thermique.

Il reste à voir quelles sont les propriétés de ce genre de matériau, ce que nous allons faire dans le chapitre suivant, consacré aux caractérisations.

REFERENCES

- (1) VOJDANI S., SHARIFNAI A., DOROUDIAN M.
Electron. Lett. 9 (1973) 128
- (2) KINGERY W. D. J. Appl. Phys. 30 (1959) 301
- (3) SARAIE J., KITAGAWA M., ISHIDA M., TANAKA T.
J. Cryst. Growth 43 (1978) 13
- (4) TAGUCHI T., SHIRAFUJI J., INUISHI Y
Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1974) 1169
- (5) NAKAGAWA H., ABE T., MATSUMOTO H.
J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 1363
- (6) SARAIE J., KITAGAWA M., TANAKA T.
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2226
- (7) TAI H., HORI S.
J. Japan Institute Metals 40 (1976) 722
- (8) LOGINOVA M. V., ANDREEV Y. V.
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy
6 (1970) 1885
- (9) A. MARBEUF : communication privée
- (10) NELDER J. A., MEAD R.
Computer J. 7 (1965) 308
- (11) ANSARA I.
International Metals Reviews 1 (1979) 20
- (12) THERMODATA (1985)
- (13) Cristaux fournis par R. Triboulet et U. El Hahany

Chapitre 2

CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET ELECTRIQUE

Les couches réalisées par sérigraphie ont été caractérisées selon des méthodes usuelles dans le domaine des semi-conducteurs. Nous allons présenter dans ce chapitre les différents résultats que nous avons eus.

2.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

Cette méthode de caractérisation permet d'identifier très rapidement les phases en présence dans le matériau. Elle s'est révélée très utile dans la première partie de ce travail.

Les diagrammes présentés dans ce rapport ont été effectués avec un diffractomètre automatique PHILIPS (goniomètre PF 1380 et générateur PW1140, commandés par un PW 1710).

C'est en déposant les couches de CdTe qu'est apparue la nécessité d'utiliser une enceinte de recuit, comme cela était le cas dans le travail de IKEGAMI et al.⁽¹⁾ En effet, dans un premier temps, les recuits à haute température étaient effectués en posant les échantillons directement sur un porte-substrats en acier inox. Ils se caractérisaient alors par la disparition de la phase CdTe et il ne subsistait qu'une phase de CdCl₂ plus ou moins bien cristallisée (Figure 2.1).

Le CdCl₂ a une pression de vapeur relativement élevée comme nous l'avons déjà signalé. Mais la pression de cadmium résultant de la dissociation du composé est très faible, environ 1/3 de la pression minimale du CdTe à 550 °C par exemple⁽²⁾. De ce fait, on

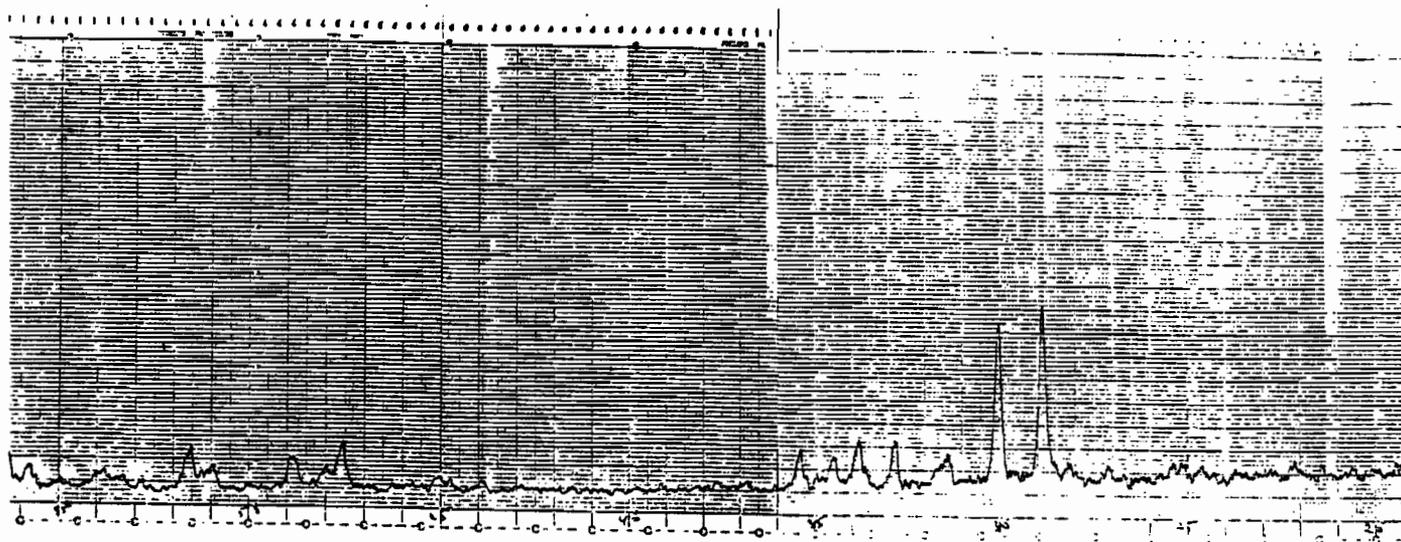


Figure 2.1: Diagramme de diffraction X des couches initiales

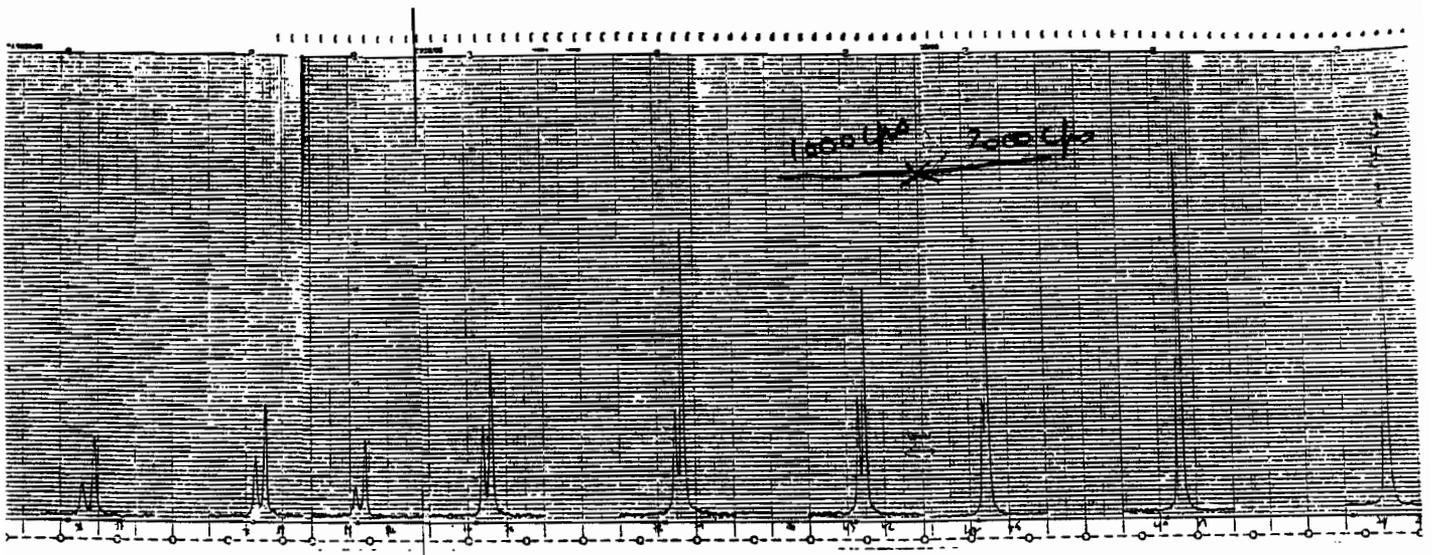


Figure 2.2: Diagramme de diffraction des couches de CdTe

peut dire que dans le cas d'un recuit sans boîte, sous l'influence du balayage d'azote, la dissolution du CdTe est très activée. Par contre, dans une enceinte de recuit, on peut penser qu'elle est largement ralentie par la pression partielle établie, qui serait plutôt due au CdCl₂.

L'influence de l'enceinte de recuit sur la qualité du frittage a déjà été évoquée⁽³⁾ ; dans la réalisation de leurs photopiles solaires, IKEGAMI et al. ont d'ailleurs étudié l'incidence de ce paramètre sur le rendement obtenu⁽⁴⁾, plus précisément, l'effet de la surface des ouvertures du couvercle, ainsi que celui de leur nombre. De même, la boîte qu'ils ont employée faisait l'objet d'un brevet.⁽⁵⁾

Dans ce travail, c'est un cristalliseur en verre qui a été employé, le couvercle étant soit un disque fritté -porosité de quelques dizaines de microns- ou alors un deuxième cristalliseur percé de deux trous de 1 mm de diamètre.

Les couches réalisées par la suite présentaient une phase oxydée de CdO qui a pu être éliminée par modification du mode opératoire.

De ce fait, nous avons obtenu des diagramme de diffraction ne révélant plus que les phases des semi-conducteurs désirés.

La figure 2.2 nous montre celui du CdTe. Les raies de diffraction correspondent à la phase cubique de ce composé. On peut dire que la structure est bien cristallisée; on observe une déconvolution des raies K_{α1} et K_{α2} à partir du 2^e pic de diffraction. On remarque que la raie la plus intense n'est pas la raie 111, mais plutôt la 220.

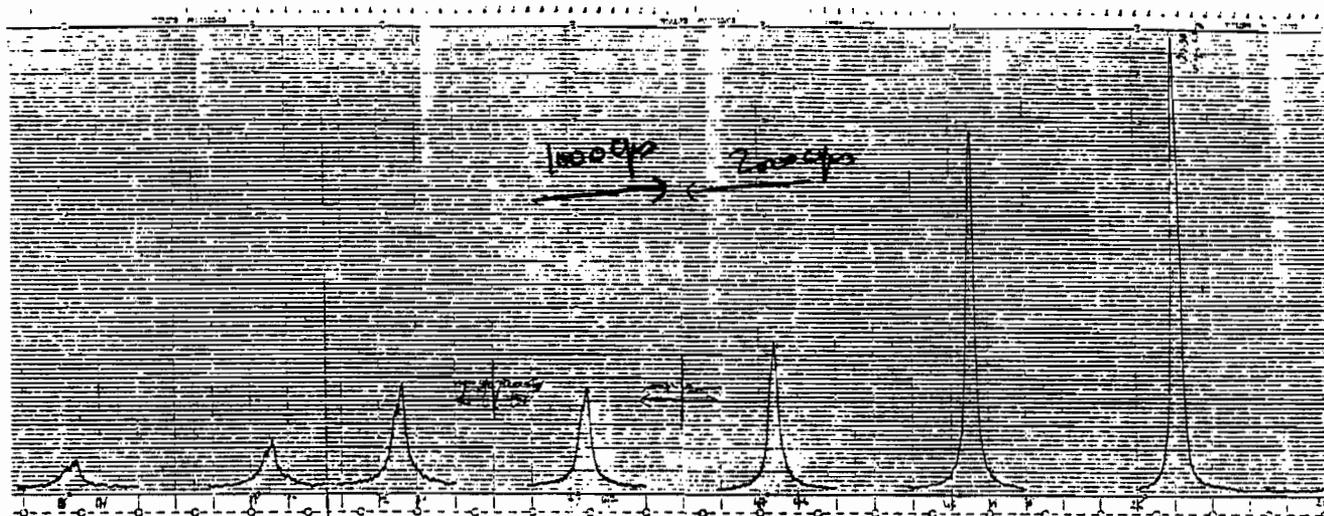


Figure 2.3: Diagramme de diffraction de la poudre-source

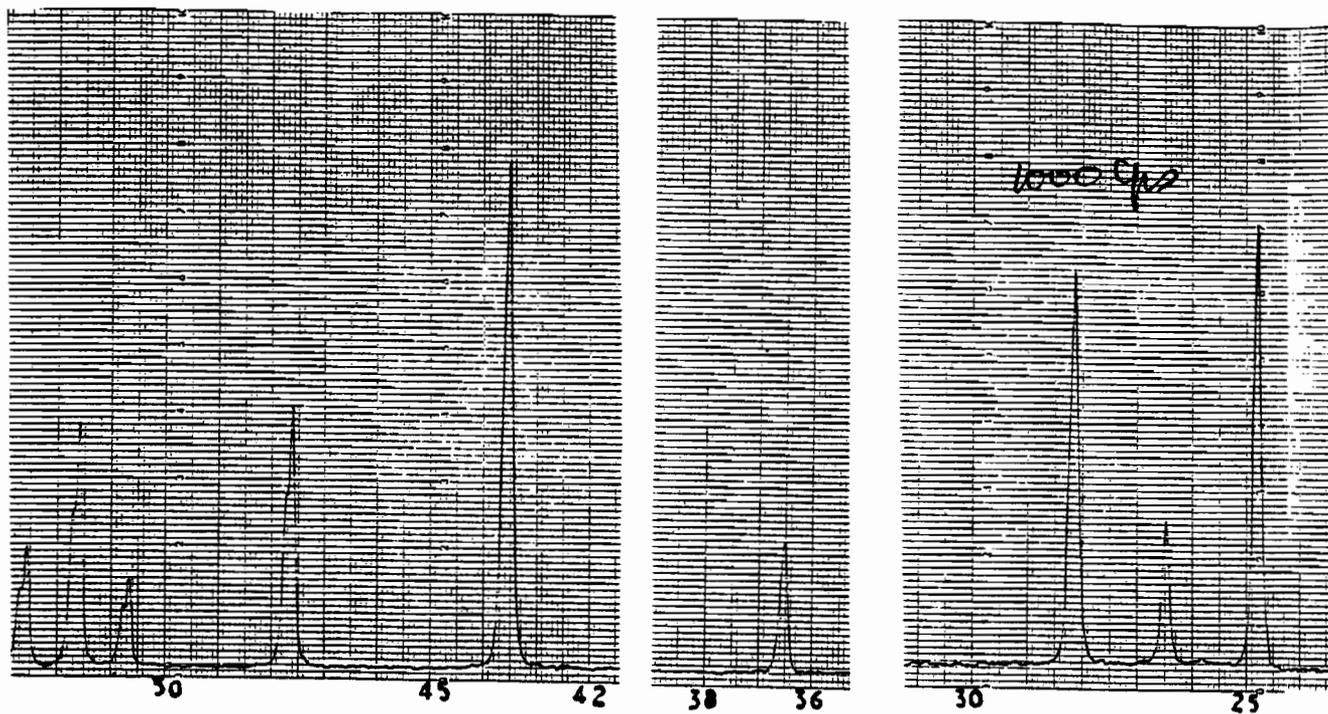


Figure 2.4: Diagramme de diffraction des couches de CdS

Le diagramme est à comparer avec celui de la poudre source, qui est typiquement telle qu'elle apparaît sur la figure 2.3. Ce diagramme de poudre donne une distance interréticulaire de 3.85 Å pour la raie 111, alors que celle des couches est de 3.73 Å (3.74 Å dans le fichier A.S.T.M.). Le rapport d'intensité du pic 111 au pic 220, sur ces deux diagrammes, permet de voir une tendance à une orientation préférentielle suivant la deuxième direction.

La diffraction des couches de CdS est montrée sur la figure 2.4. Les pics observés correspondent à la phase hexagonale du sulfure de cadmium; la distance interréticulaire pour le premier pic est de 3.575 Å, à comparer avec la valeur tabulée de 3.58 Å. L'importance de la phase hexagonale peut être caractérisée par le facteur d'hexagonalité, grâce au rapport d'intensité R des pics 101 et 002, selon la formule⁽⁸⁾.⁽⁷⁾.⁽⁸⁾ :

$$H = \frac{15.9R - 8.1}{13.5R + 25.1} + \frac{33.2 - 2.5R}{32.5 + 71.2R}$$

Cela nous donne la valeur de 66% de phase hexagonale, valeur supérieure à celle trouvée par FU et al.⁽⁸⁾ pour ce composé.

Ces couches semblent moins bien cristallisées que les dépôts de CdTe. Cela tient sans doute à une composition non optimisée pour la réalisation d'un bon frittage. La différence de type de diagramme de phase formé par ces deux composés avec le CdCl₂ (figures 1.5, page 12 et 1.6, page 12) doit aussi avoir une influence sur ce plan. On voit en effet que la température de recuit ne correspond pas à un point du liquidus; on l'atteint pendant le refroidissement et jusque là, le mélange n'est pas en équilibre. De ce fait, si les phases dans le mélange sont figées, par exemple par un refroidissement rapide ou une évaporation de

liant, on aura des précipités de CdS plus ou moins bien cristallisés.

Ainsi, grâce à la diffraction de rayons X, on est en mesure d'affirmer que les couches réalisées par sérigraphie correspondent aux semi-conducteurs utilisé dans le mélange déposé. Les phases correspondant au propylène glycol ou au CdCl₂ n'apparaissent pas sur les spectres obtenus, même à grande sensibilité.

2.2 EPAISSEUR DES COUCHES

L'épaisseur des couches déposées dépend de la composition de la pâte, de la taille des fils de l'écran et de l'émulsion employée pour réaliser le masquage -typiquement 10 microns-. Les fils des écrans utilisés ont des dimensions allant de 18 à 50 microns.

Ainsi, l'épaisseur du dépôt humide est fixée par l'écran utilisé (figure 1.1, page 5). Cette épaisseur va ensuite diminuer, lors du séchage tout d'abord, par départ du flux, puis pendant le frittage, avec les réorientations et restructurations qui ont lieu.

Table 2.1: Epaisseur des couches en fonction de l'écran et du diamètre du fil

Ecran(mesh) ⁵	Fil(μ)	CdTe(μ)	CdS(μ)
400	18	5	15
280	25	10	20
230	30	20	40
80	50	40	80

5. 1 maille par pouce, i.e. 2.5cm

Les épaisseurs de couche généralement obtenues dans ce travail sont récapitulées dans le tableau 2.1. Les valeurs indiquées sont bien sûr des valeurs moyennes, compte tenu de la rugosité de surface telle que vont le montrer les images prises au microscope électronique à balayage.

2.3 ASPECT DE LA SURFACE

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'obtenir des images de la surface des échantillons.

La figure 2.5 permet de voir la conséquence d'un séchage qui ne s'est pas bien effectué; la couche se réduit à une multitude d'îlots plus ou moins reliés entre eux. Ce résultat tient à la trop grande épaisseur déposée (plus de 50 microns), ce qui a sans doute eu comme conséquence une disparition incomplète du propylène glycol servant de flux.

Sur la figure 2.6, nous remarquons l'absence totale de porosité sur la portion de couche de CdTe qui est montrée. Les grains ont des tailles atteignant plusieurs microns. Leurs formes sont diverses, afin de satisfaire aux contraintes d'une évolution vers une compacité maximale.

Les plans cristallins qui apparaissent montrent bien une croissance épitaxique au niveau de chaque grain, comme le laisse prévoir le principe de la méthode.

Avec la figure 2.7, on peut se faire une idée de la définition obtenue par les techniques de masquage sur ce dépôt effectué avec le motif de mesure d'effet HALL par la méthode de van der PAUW. La rugosité de surface est relativement importante

et peut atteindre 5 microns sur une épaisseur de 10 microns. La présence de porosité résiduelle montre que le frittage ne s'est pas bien effectué.

L'aspect final des couches de CdS peut se voir sur la figure ???. D'une façon générale, le frittage donne un résultat plus hétérogène que dans le cas du CdTe; les raisons sont sans doute identiques à celles avancées pour la qualité cristalline. Les grains ont des dimensions dispersées mais sont en moyenne de quelques dizaines de microns.

2.4 CARACTERISATION CHIMIQUE

Nous avons essayé de caractériser les échantillons du point de vue chimique, pour contrôler notamment la stœchiométrie des composés, vérifier le départ total de la phase organique et surtout, la présence du chlore. Toutefois, la rugosité de surface déjà signalée rend inopérante notamment la technique la plus sensible pour ce type d'analyse, la sonde ionique. En effet cet appareil exige une surface de travail bien définie pour la focalisation qui lui est indispensable.

L'utilisation de la micro-sonde de CASTAING ne permet pas d'affirmer de façon certaine la présence de chlore. Les mesures semblent de toute façon très perturbées là aussi, du fait que les rapports de concentrations Cd:Te d'une part et Cd:S d'autre part fluctuent dans des proportions trop importantes pour correspondre aux concentrations réelles dans les composés.

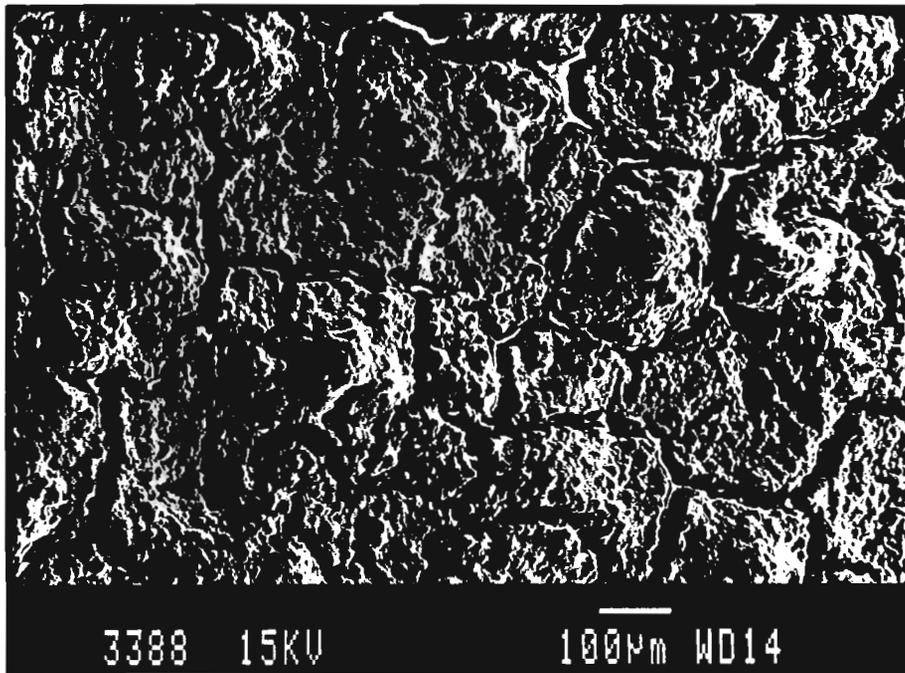


Figure 2.5: Couche de CdTe mal séchée

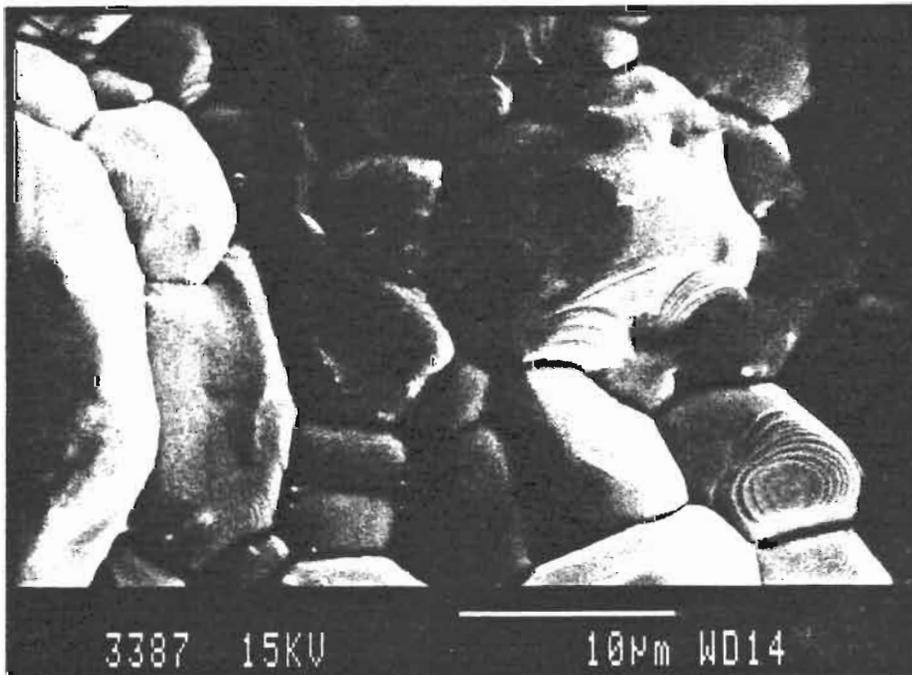


Figure 2.6: CdTe : zone totalement frittée

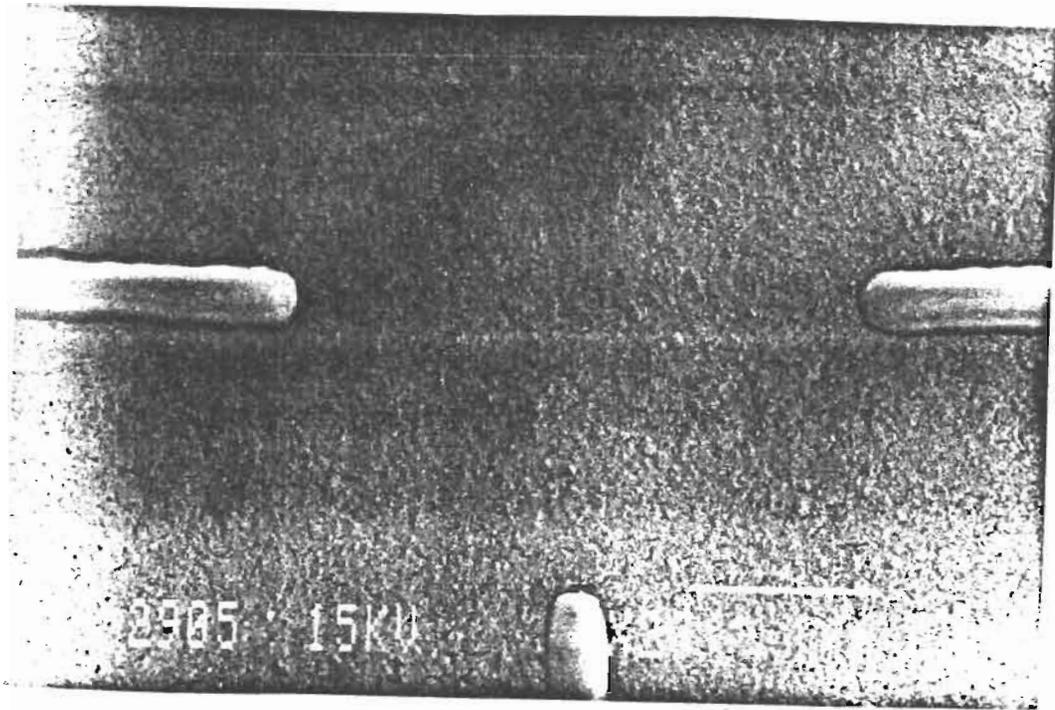


Figure 2.7: Motif van der PAUW

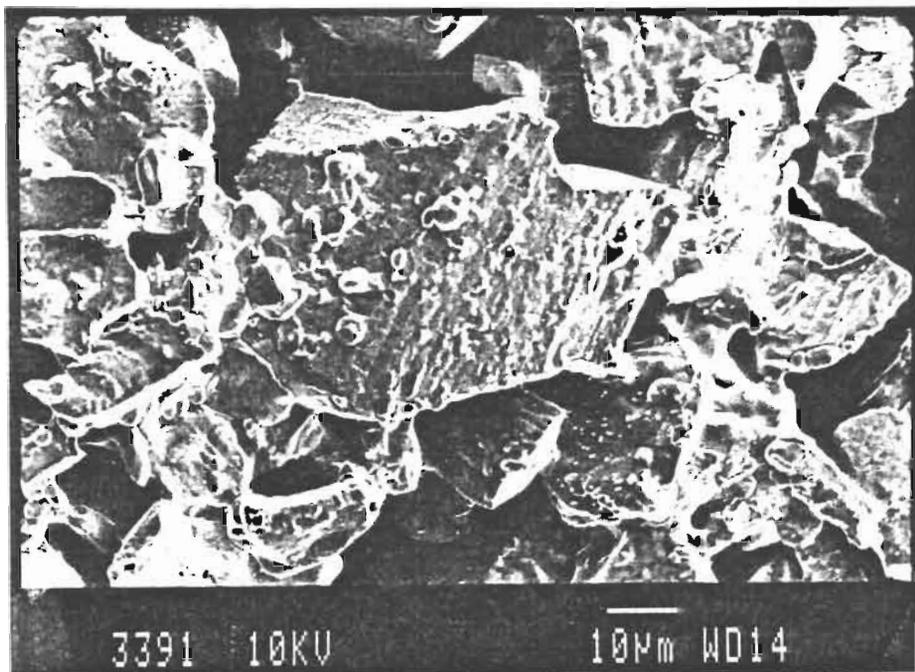


Figure 2.8: Couche de CdS après recuit

Des analyses effectuées avec un système SEM-EDAX[®] (Figure 2.9) n'ont pas mis en évidence la présence du chlore, dont la position est indiquée par une droite verticale. La limite de détection n'est toutefois que de l'ordre de 1%.

2.5 TRANSMISSION ET ABSORPTION OPTIQUES

2.5.1 Transmission optique

En utilisant un banc de réponse spectrale, nous avons mesuré la transmission optique pour obtenir les fronts d'absorption des couches déposées. Ces résultats ne sont pas quantitatifs du fait de la grande diffusion de la lumière causée par la forte rugosité de surface.

Sur les figures 2.10 et 2.11, nous pouvons constater que les seuils correspondent aux longueurs d'onde des bandes interdites du tellure de cadmium et du sulfure de cadmium, respectivement. Les queues de transmission observées indiquent la présence de pores résiduels, ce qui provoque la mesure d'une partie du flux incident.

2.5.2 Absorption optique dans le CdTe

Dans le cas du CdTe, nous avons effectué⁷ des mesures de coefficient d'absorption optique par la méthode de la déflexion photothermique^{(10),(11),(12),(13)}. Cette technique devrait

6. Mesures réalisées à l'I.F.P.

7. Au Laboratoire d'optique du Solide de PARIS VI

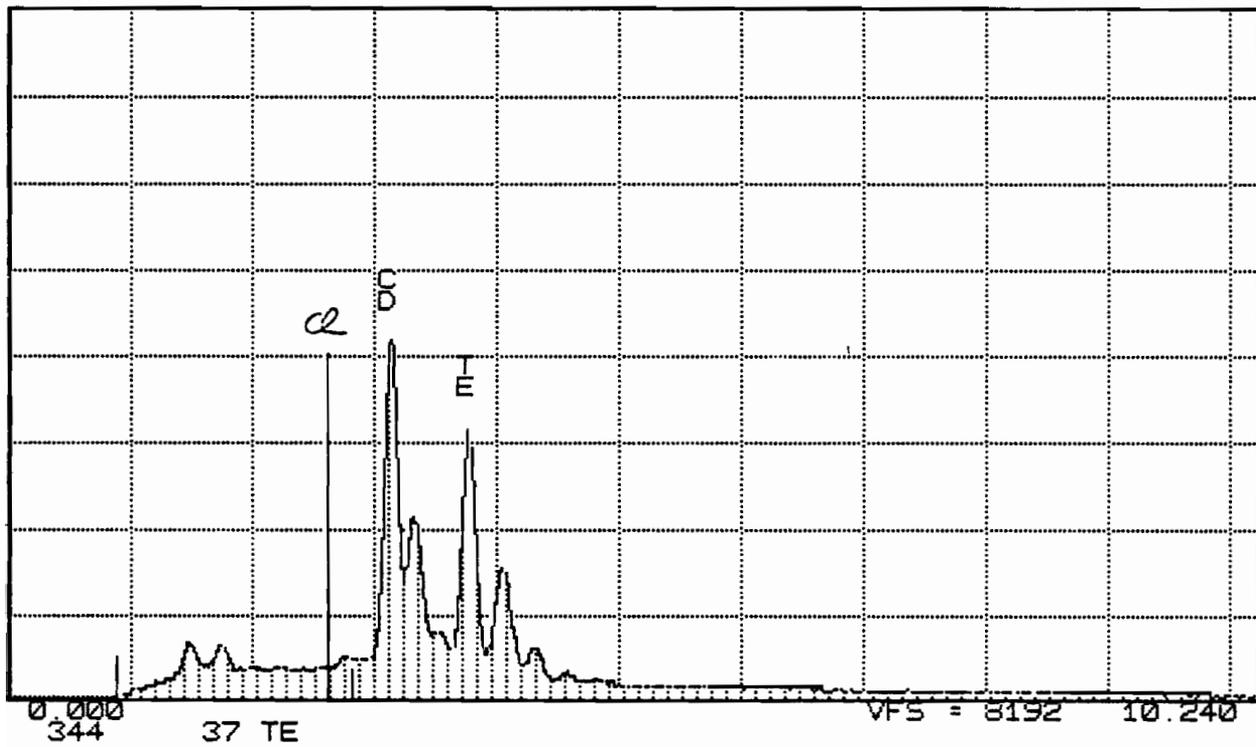


Figure 2.9: Analyse d'un échantillon de CdTe au SEM-EDAX

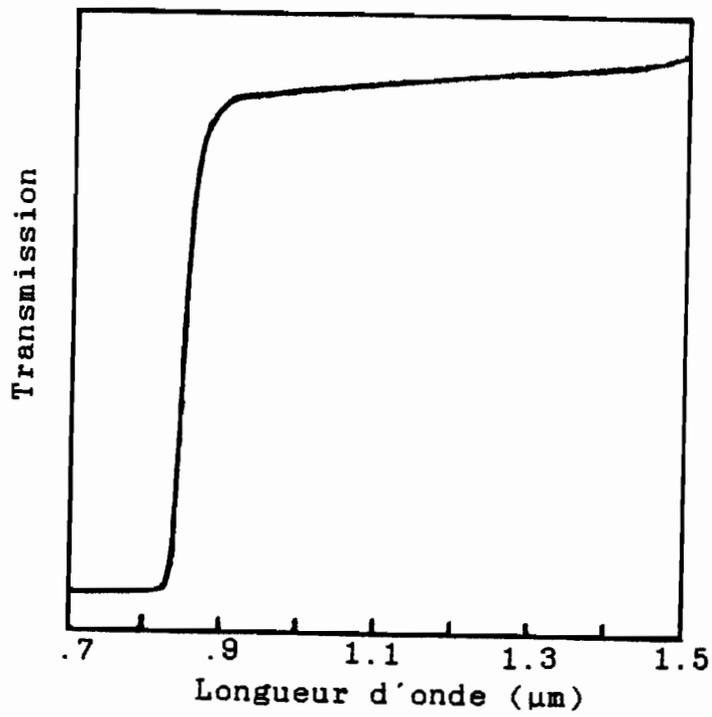


Figure 2.10: Transmission optique des couches de CuI

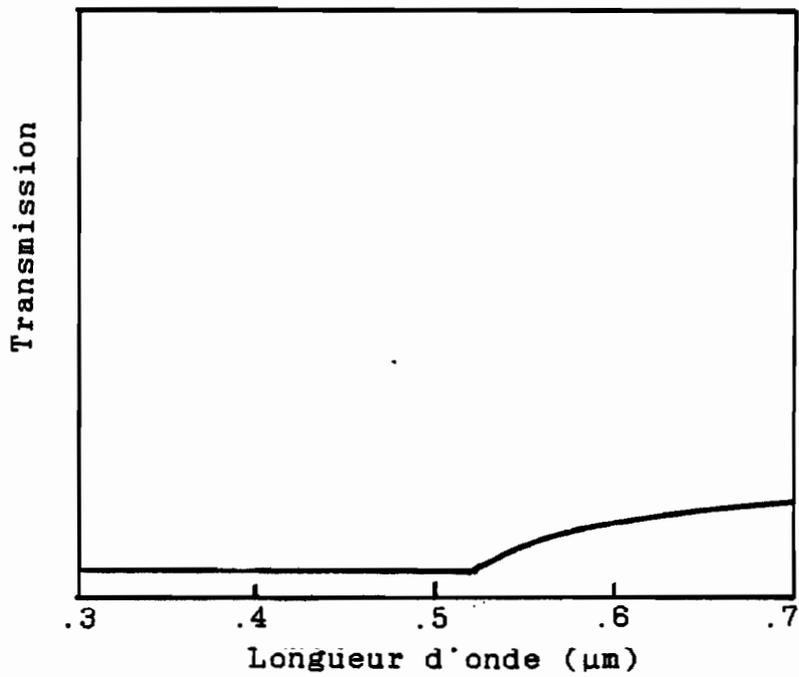


Figure 2.11: Transmission optique des couches de CdS

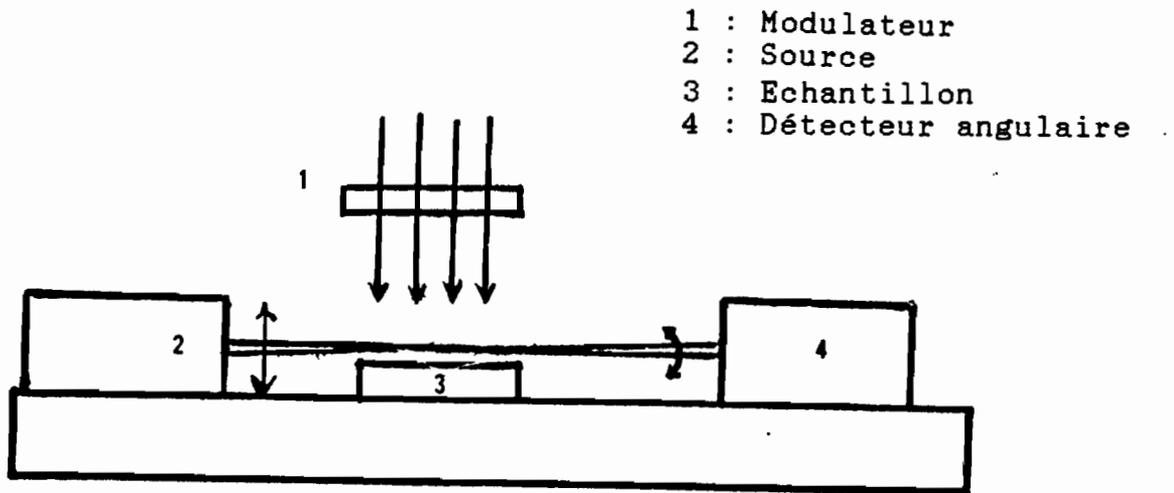


Figure 2.12: Principe de la déflexion photothermique (PDS)

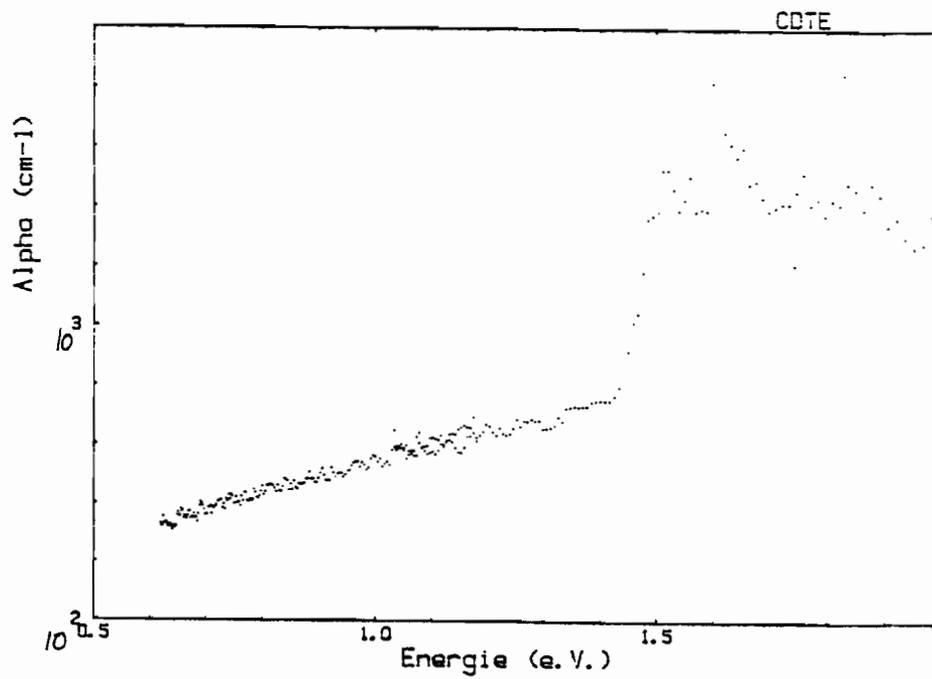


Figure 2.13: Coefficients d'absorption du CdTe par PDS

présenter l'avantage d'être moins sensible aux phénomènes de diffusion du rayonnement.

Le principe de la déflexion photothermique repose sur la variation de la température à la surface d'un échantillon éclairé par une source de lumière monochromatique périodique. Sur chaque période, on induit une variation de température, d'où une variation du gradient d'indice de réfraction entraînant une déflexion périodique d'un faisceau rasant. C'est la mesure de cette déflexion qui permet d'extraire les valeurs des coefficients d'absorption. Le schéma de principe de cette expérience est montré par la figure 2.12.

La figure 2.13 présente la courbe des coefficients d'absorption obtenus pour le CdTe. Les deux limites de valeurs ne sont pas celles obtenues habituellement dans le CdTe, par d'autres méthodes. Les coefficients saturent à une valeur inférieure à 10^4 cm^{-1} vers les grandes énergies et, du côté des basses énergies, nous observons une queue d'absorption persistante et à un niveau non négligeable.

JACKSON et AMER ont déjà observé une telle queue d'absorption dans la bande interdite pour le silicium amorphe⁽¹⁰⁾. L'analogie avec les échantillons sérigraphiés peut se faire de par la nature granulaire des couches qui entraîne un nombre important de liaisons pendantes. Ces liaisons introduisent des états dans la bande interdite du matériau.

Toutefois, il est nécessaire de vérifier l'influence de la rugosité de surface sur ce genre de spectre.

2.6 MESURES ELECTRIQUES

Si la méthode de la sérigraphie est de plus en plus utilisée pour des applications dans le domaine des semi-conducteurs, les couches obtenues ont fait l'objet de très peu d'études détaillées, pour ce qui est de leurs propriétés de transport. Les seules données trouvées dans la littérature concernent le CdS.

FU et al. (9) ont procédé à des mesures à température ambiante, en fonction de la température de recuit; ils ont obtenu des résistivités de $10^2 \Omega\text{cm}$ et des mobilités de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ils ont également étudié la photoconductivité de leurs couches.

GARCIA et al. ont également effectué une mesure de résistivité à température ambiante et annoncent une valeur de $10^{-2} \Omega\text{cm}$. (14)

Cette valeur est aussi celle donnée par MATSUMOTO et al., en utilisant une charge de cadmium. (15)

Durant leurs études, IKEGAMI et al. ont publié des valeurs à l'ambiante de $14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la mobilité et $.4 \Omega\text{cm}$ pour la résistivité. (4)

Une étude plus complète des propriétés de transport dans les couches sérigraphiées était donc souhaitable, vues les applications de cette méthode. Nous avons effectué des mesures d'effet HALL, selon la méthode de van der PAUW (16), mais nous avons également regardé le comportement des couches de CdS dans une jonction semi-conducteur - électrolyte.

2.6.1 Mesures d'effet HALL

2.6.1.1 Couches de CdS

Grâce aux possibilités de masquage offertes par la méthode de déposition employée, nous avons pu obtenir directement des échantillons avec le motif en feuille de trèfle, souvent utilisé pour minimiser les effets de contact⁽¹⁷⁾.

Des contacts ohmiques sont obtenus en utilisant des billes d'indium, la diffusion s'effectuant sous flux d'hydrogène.

Nous allons montrer les propriétés de transport en fonction de la température, selon le type de refroidissement suivi, les conditions de séchage étant identiques, de même que les durées de recuit avant refroidissement (90 mn). Ces mesures nous permettront de situer le comportement des couches sérigraphiées par rapport aux modèles proposés pour les matériaux polycristallins.

a) Courbes de résistivité

La figure 2.14 montre la variation de la résistivité d'un échantillon recuit à la température de 660 °C et qui a ensuite subi un refroidissement de type I, c'est-à-dire environ 30 °C/mn.

A basse température, la résistivité varie faiblement jusqu'à environ 50 K, avant de décroître exponentiellement lorsque la température augmente. Cette variation se fait sur 5 ordres de grandeurs et à température ambiante, on mesure une valeur de 0.5 Ωcm .

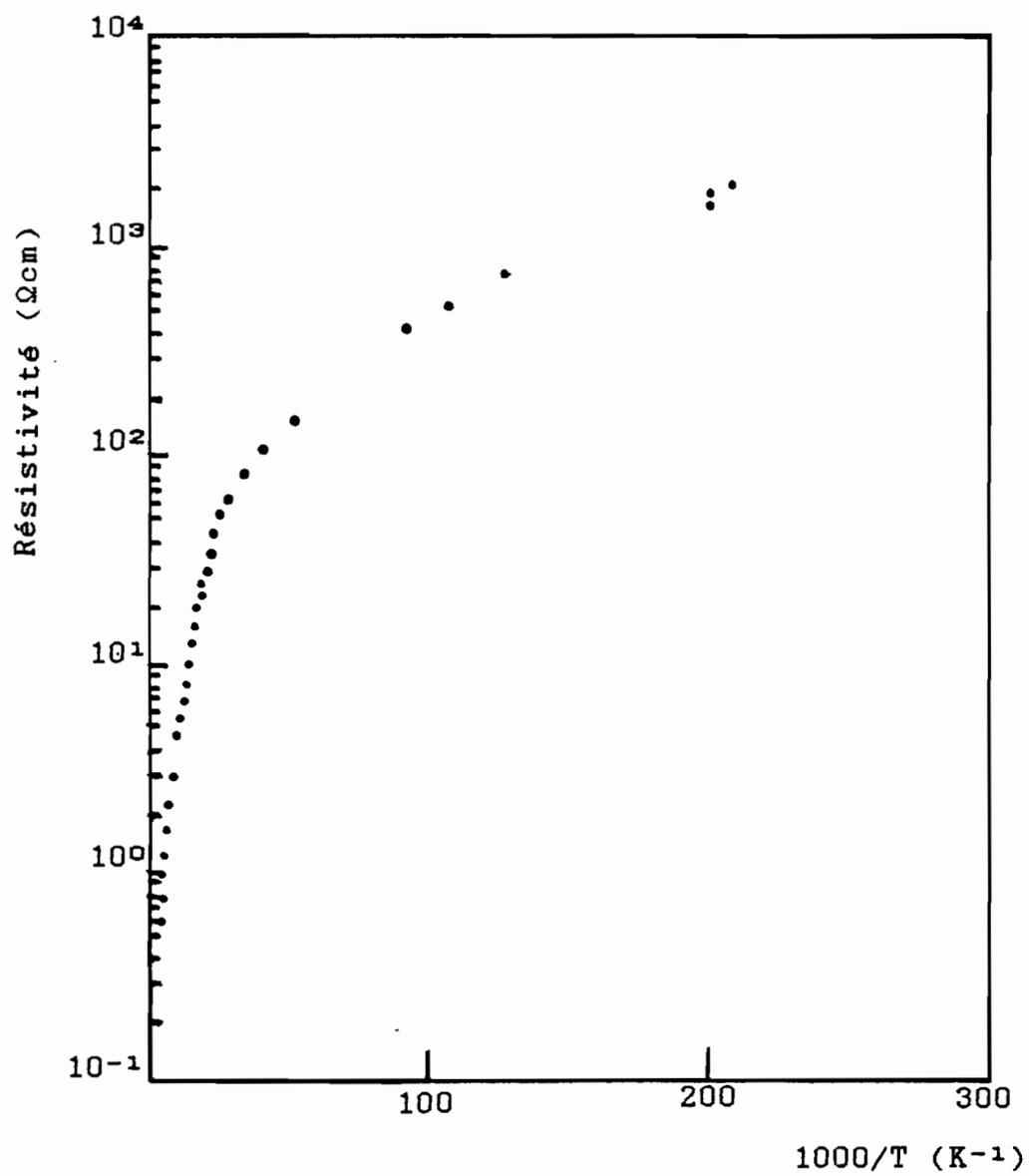


Figure 2.14: Résistivité d'un échantillon recuit à 660 °C, refroidissement type I

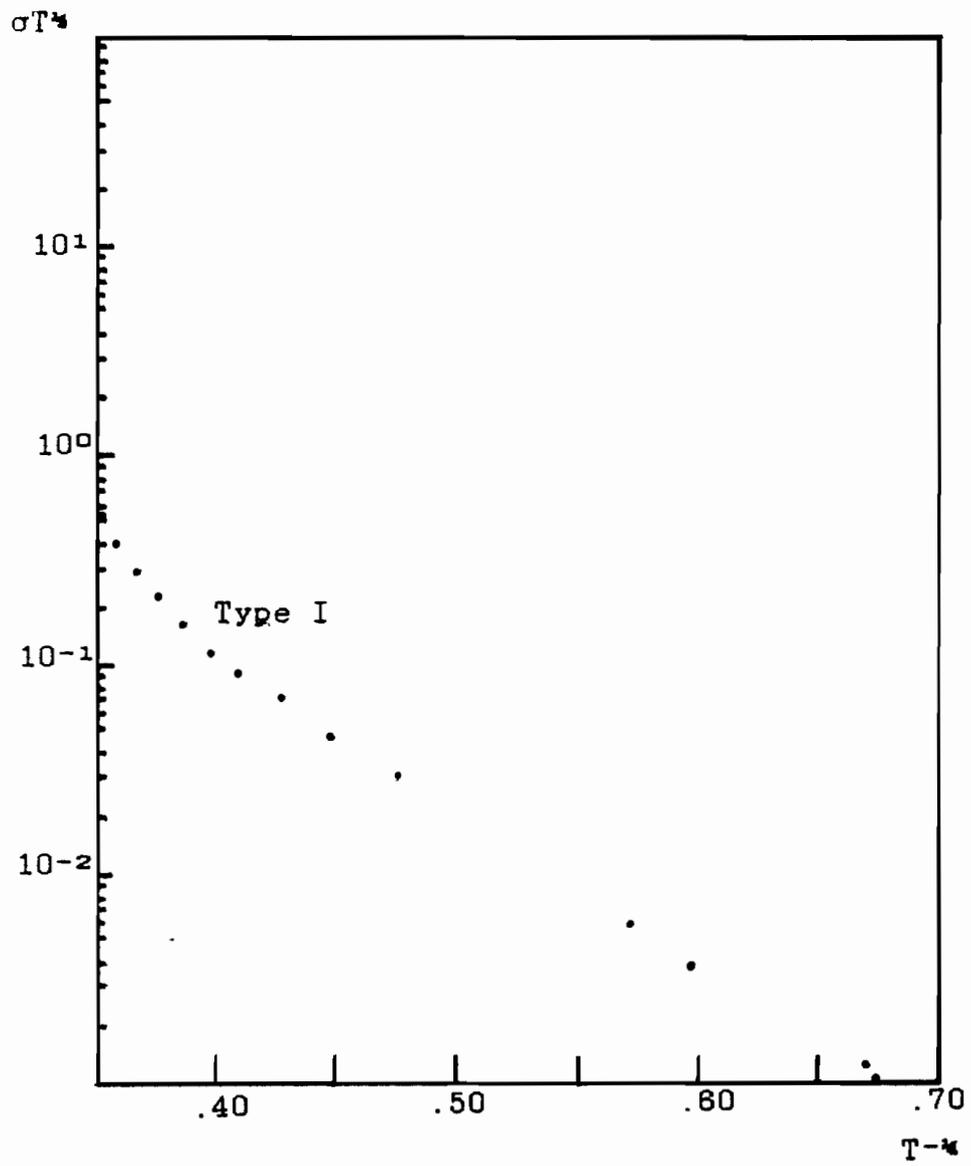


Figure 2.15: Courbe σT^4 en fonction de T^4 dans le CdS

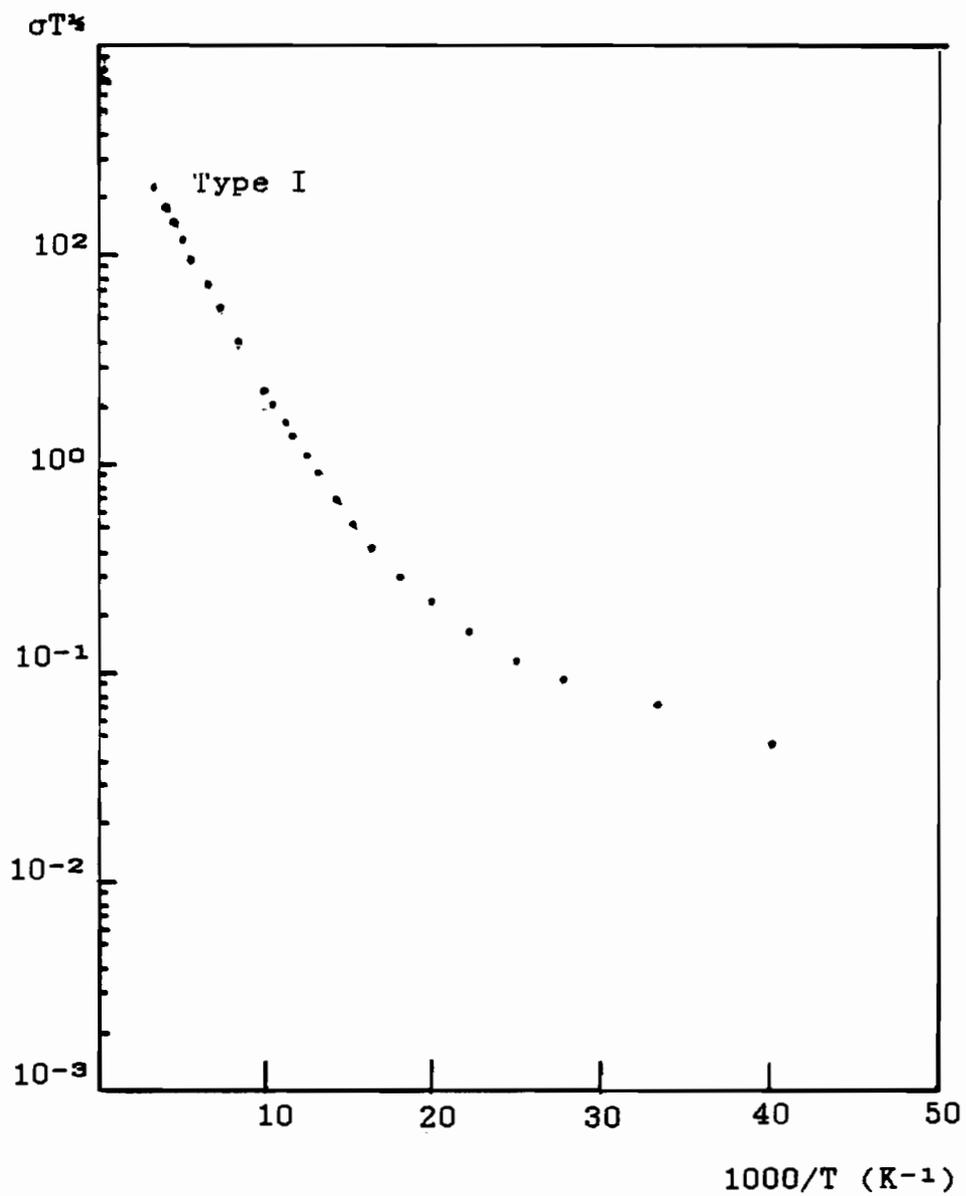


Figure 2.16: Courbe σT^2 en fonction de $1000/T$ dans le CdS

Nous observons le même genre d'allure sur des couches ayant subi un refroidissement de type II; les valeurs mesurées sont également du même ordre de grandeur.

La conductivité à basse température de l'échantillon de type I peut s'expliquer suivant le modèle de conductivité par sauts développé par MOTT.⁽¹⁹⁾ Ce modèle prévoit une variation de σ de la forme :

$$\sigma \propto T^{-1/2} \exp(T_0/T)^{1/2}$$

où T_0 mesure le désordre dans le matériau

La courbe $\sigma T^{1/2}$ en fonction de $T^{-1/2}$ (Figure 2.15) montre la zone de température dans laquelle le modèle est vérifié.

A température plus élevée (au delà de 50-100K), la croissance exponentielle de conductivité correspond au modèle de SETO⁽¹⁹⁾, d'après lequel on a la relation

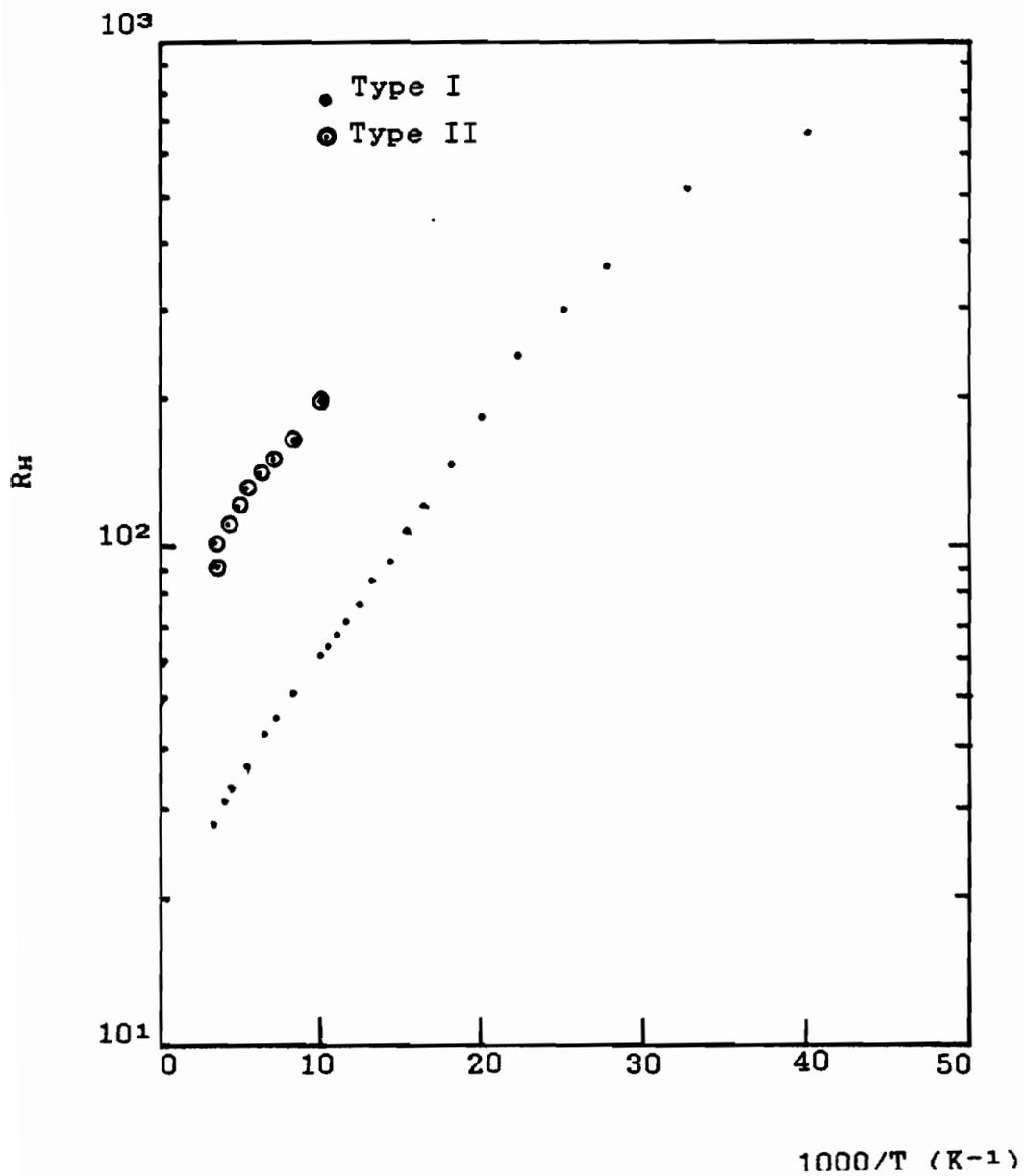
$$\sigma \propto T^{-1/2} \exp(-\Phi/kT)$$

où Φ est la hauteur de la barrière rencontrée par les porteurs de charge.

La courbe de la figure 2.16 montrant la variation de $\sigma T^{1/2}$ en fonction de $1000/T$ permet de trouver, à haute température, une valeur $\Phi = 35$ meV

b) Variation de R_H

A basse température, R_H est pratiquement constant; les porteurs de charge étant piégés.

Figure 2.17: Variation de R_H du CdS

Nous montrons, sur la figure 2.17, la courbe de variation de la constante de HALL au dessus de 200 K . A ces températures, on observe une décroissance exponentielle⁽²⁰⁾.

Là aussi, on retrouve la même tendance pour les couches de type II, avec, dans les deux cas, une faible activation (environ 10 meV).

c) Courbe de mobilité

Les valeurs de mobilité mesurés sont de $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les échantillons de type I et II, respectivement.

La figure 2.18 montre la variation de mobilité, en fonction de la température, pour un échantillon de type I. A très basse température, les mesures sont en générales perturbées. L'allure de la variation correspond à une mobilité due à une conductivité par sauts, ceci étant valable jusqu'à des températures de l'ordre de 50 K.

Au delà de 50 K, on observe une activation thermique, en accord avec le modèle de SETO.

Le comportement des couches de type II est également montré dans cette figure. On observe une décroissance de mobilité se produisant vers 120 K, alors que pour les couches de type I, le maximum n'est pas encore atteint à température ambiante. De même, les valeurs obtenues dans ce dernier sont supérieures.

La décroissance de mobilité est due aux vibrations du réseau.

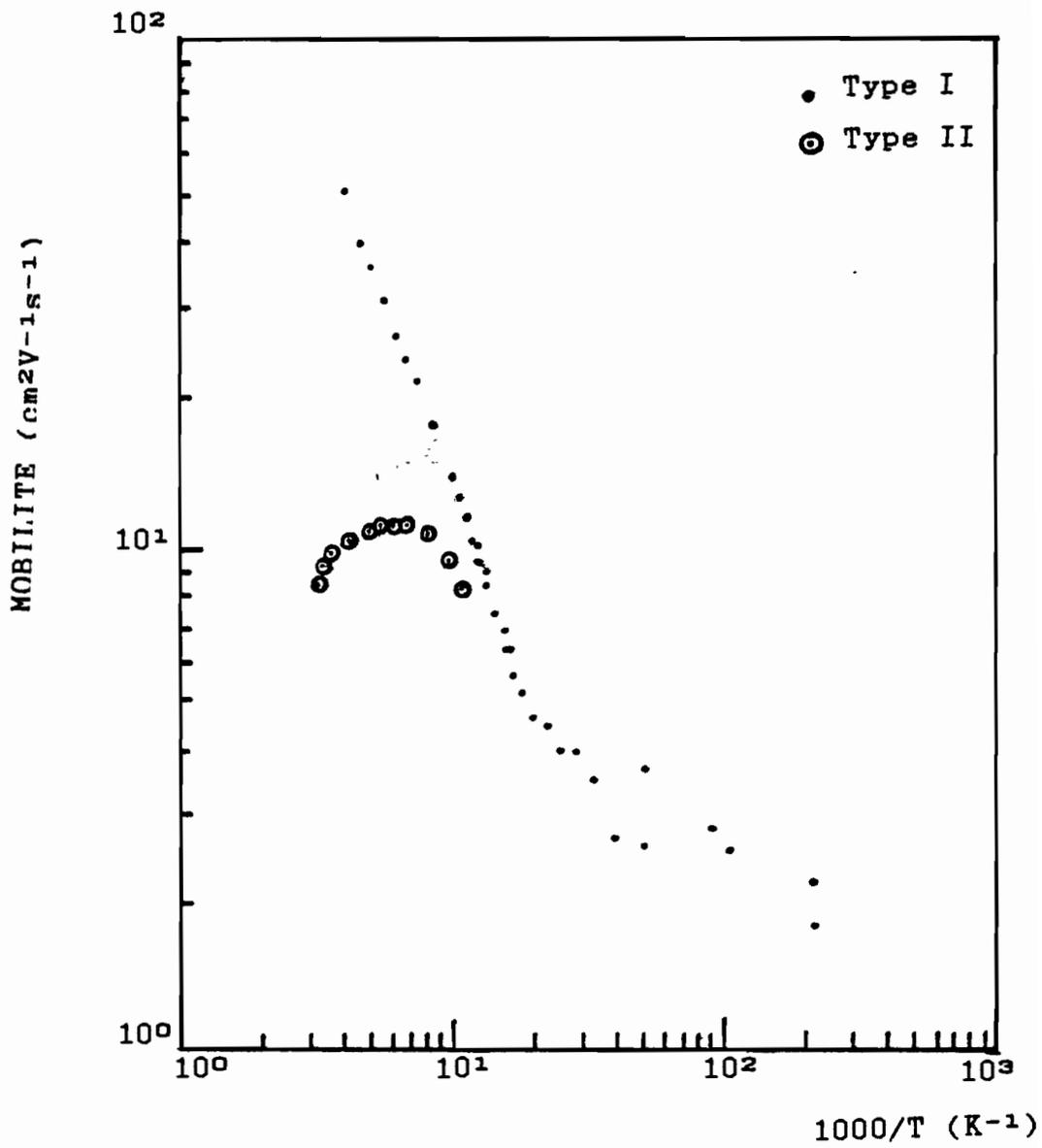


Figure 2.18: Variation de la mobilité du CdS

2.6.1.2 Couches de CdTe

Nous avons également mesuré les propriétés de transport des échantillons de CdTe.

De manière générale, comparées aux couches de CdS, celles de CdTe présentent des résistivités plus élevées. A température ambiante, les couches de type I présentent des valeurs de résistivité de l'ordre de $10^2 \Omega\text{cm}$ et celles de type II environ $10^3 \Omega\text{cm}$.

Des mesures ont pu être effectuées à partir de 100 K, pour les couches de type I. La figure 2.19 montre la variation, en fonction de la température, de la résistivité de ces couches; nous pouvons voir que là aussi, elle vérifie une décroissance exponentielle avec la température.

Nous montrons également sur cette figure la variation de la résistivité des couches de CdS. Nous observons le même type de variation avec la température et nous pouvons raisonnablement penser que les mécanismes de conduction sont identiques.

La hauteur de barrière est plus élevée que dans le cas du CdS, mais est faible également, en valeur relative.

Par contre, des mesures fiables d'effet HALL n'ont pu être faites à très basse température. Les valeurs mesurées à l'ambiante sont très faibles, de l'ordre de $10^0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

Les échantillons de types II sont encore plus résistants d'un ordre de grandeur, avec des mobilités du même ordre que pour les couches précédentes.

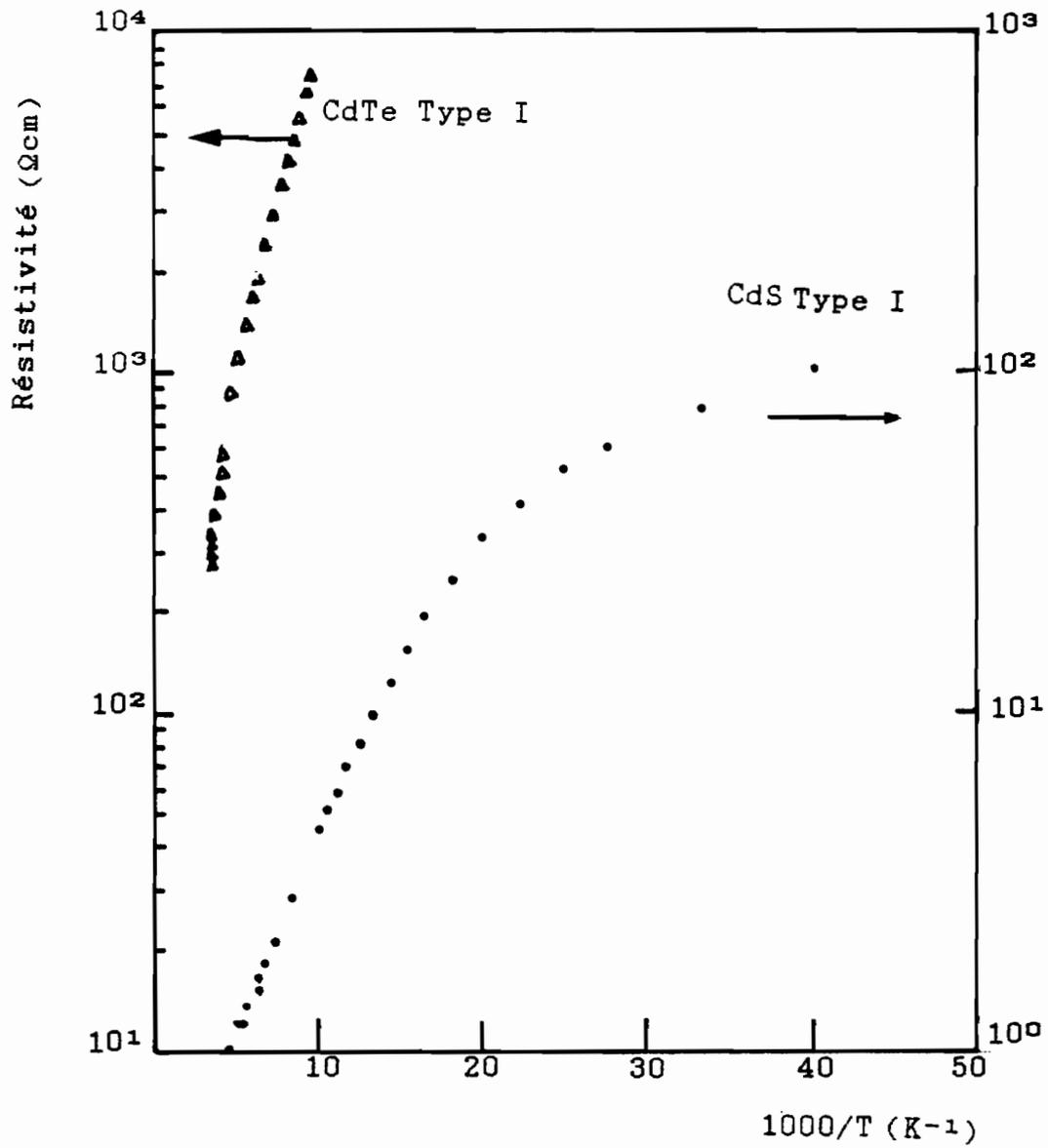


Figure 2.19: Résistivité du CdTe et du CdS

La difficulté de mesures à basse température peut s'expliquer par un effet de lignes de courant, les chemins électriques comprenant un nombre important de joints de grains, même si les barrières sont faibles. Ce point explique également, sans doute, le fait que les mobilités restent identiques pour les deux types d'échantillons.

2.6.1.3 Conclusion

Nous pouvons dire que le comportement des couches de CdS sérigraphiées correspond à celui d'un semi-conducteur polycristallin classique et peut être situé dans le cadre général du modèle du milieu effectif ou modèle à deux phases⁽²³⁾,⁽²⁴⁾, dans lequel les grains ont un comportement proche de celui des monocristaux mais sont limités par le nombre important de joints de grains qui sont représentés, dans ce modèle, par une couche très fine de très grande résistivité. Selon les domaines de température, le comportement particulier correspond à tel ou tel modèle spécifique. A haute température, on devrait trouver des valeurs se rapprochant de celles des monocristaux.

Ce formalisme a été récemment utilisé par MATHUR et al. pour analyser les mécanismes de transport observés dans du CdTe polycristallin.⁽²⁵⁾

Dans notre cas, pour le CdTe, nous retrouvons sans doute les mêmes mécanismes mais les couches sont plus résistantes que les couches de CdS et des mesures ne sont pas possibles en dessous de 100 K, pour les échantillons les plus conducteurs. Le comportement électrique peut s'expliquer par un nombre de joints de grains encore plus important, les grains de CdTe étant plus

petits d'un ordre de grandeur. De même, la présence de lacunes de cadmium doit entraîner un phénomène d'autocompensation dans les couches.

2.6.2 Jonction semi-conducteur - électrolyte

Pour les dépôts de sulfure de cadmium, nous avons également effectué des mesures basées sur la réalisation d'une jonction, en mettant le semi-conducteur en contact avec un électrolyte. On peut alors, en principe, procéder comme avec une jonction réalisée entre un métal et un semi-conducteur. (28)

La figure 2.20 montre le schéma de principe de cette méthode.

Nous avons utilisé comme électrolyte pour ces mesures une solution aqueuse de H_2SO_4 1M.

a) Mesures capacité-tension

Nous montrons sur la figure 2.21 la variation de la capacité en fonction de la tension, pour un échantillon de type I dont les mesures d'effet HALL ont donné un dopage $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La pente permet de calculer le dopage net selon la formule :

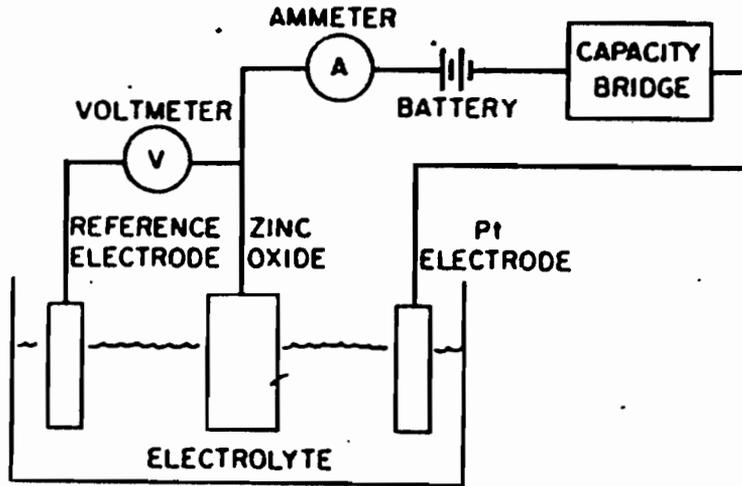
$$C^{-2} = \frac{2}{qS^2\epsilon_0\epsilon_{sc}n} (V - V_D)$$

où q = charge de l'électron

ϵ_0 = permittivité du vide

ϵ_{sc} = permittivité relative du semiconducteur (10 pour le

CdS)



Simple electrochemical measurement apparatus.

Figure 2.20: Dispositif de mesures dans la jonction semi-conducteur - électrolyte

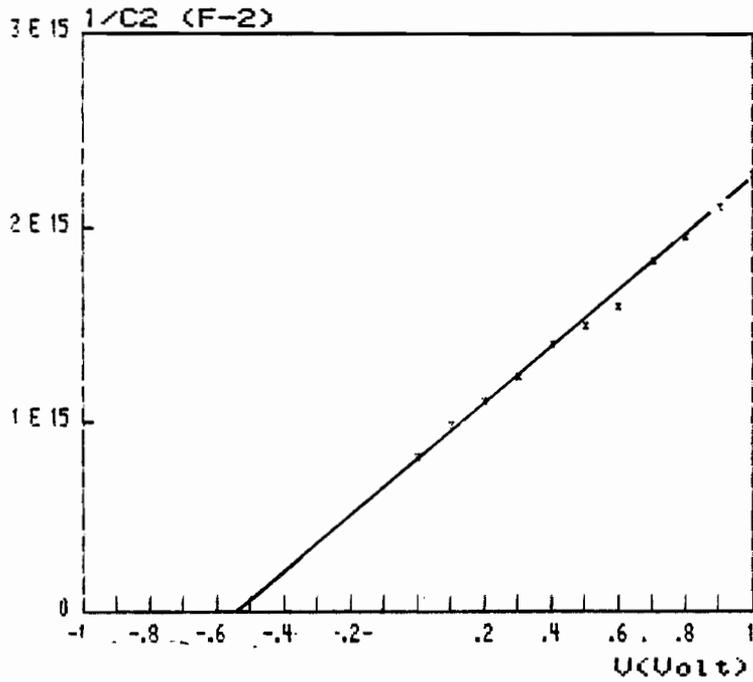


Figure 2.21: Courbe $C(V)$ du CdS par jonction électrolyte - semi-conducteur

V_D = potentiel de bande plate

S = surface de la jonction

On trouve par cette méthode $n = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, en bon accord avec la valeur obtenue par effet HALL.

b) Caractéristiques courant-tension

La méthode de la jonction électrolyte - semi-conducteur donnant des résultats corrects, nous avons essayé de mesurer des courbes courant-tension sous éclairnement, afin d'en déduire les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans les couches de CdS sérigraphiées. En effet, en supposant négligeables les recombinaisons dans la zone de charge d'espace et à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte, on obtient le modèle de GARTNER⁽²⁷⁾, dans lequel l'expression du photocourant est la suivante :

$$J = J_0 + q\Phi [1 - (\exp(-\alpha W)) / (1 + \alpha L)]$$

J_0 = courant de saturation

Φ = flux d'éclairnement

α = coefficient d'absorption

W = épaisseur de la zone de charge d'espace

L = longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Dans le cas où $\alpha W \ll 1$, il est alors possible d'écrire :

$$J = C \times (L + W), \text{ } C \text{ étant une constante}$$

La courbe $J(W)$ se déduit de $J(V)$ et l'abscisse à l'origine permet d'obtenir L .

La mesure de photocourant sur les échantillons de CdS est représentée par la figure 2.22. L'allure de cette courbe permet

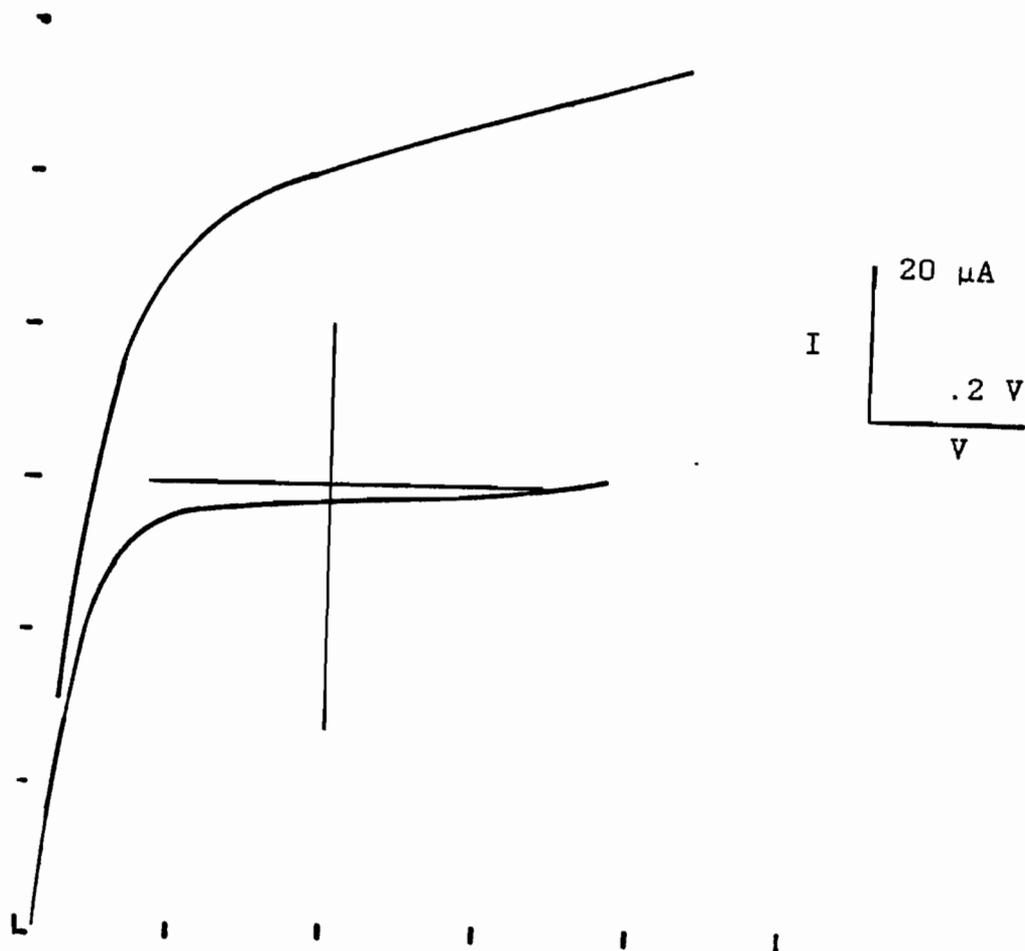


Figure 2.22: Photocourant de la jonction CdS-electrolyte

de voir rapidement que le modèle de GARTNER ne peut être utilisé ici, puisque la variation du photocourant reste toujours importante, preuve que des phénomènes de recombinaison importants ont lieu. On ne peut donc déterminer des longueurs de diffusion, dans de tels cas.

Néanmoins, il semble nécessaire de mener des études sur ce plan car la réalisation de jonction avec les couches sérigraphiées s'est avérée difficile et la méthode électrolytique permet de résoudre ce problème.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des caractérisations morphologique et électrique des couches déposées par sérigraphie.

Du point de vue structural, les diffractions de rayons X ont permis très rapidement de voir qu'on était bien en présence, après les traitements de recuit, de CdS ou de CdTe. Ce résultat acquis, nous avons procédé à différentes mesures de caractérisation de ces couches.

La qualité du frittage, contrôlée au MEB, fait apparaître des zones où subsistent des pores, mais on voit également, dans les parties bien frittées, la croissance épitaxiale sur les grains.

Du point de vue chimique, la rugosité de surface n'a pas permis de procéder à des analyses fiables, avec une grande résolution.

Les mesures optiques sont venues confirmer l'identité des composés déposés, par les seuils d'absorption de la lumière. La détermination des coefficients d'absorption par la déflexion photothermique a donné des valeurs qui semblent faibles à haute énergie et élevées du côté basse énergie. L'influence de la rugosité de surface est à étudier.

Les propriétés de transport s'interprètent selon un formalisme bien connu dans le domaine des matériaux polycristallins. Pour les couches de CdS, les échantillons refroidis rapidement

ont des mobilités de $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante, leur résistivité étant de $0.5 \text{ } \Omega\text{cm}$. Lorsque le refroidissement est lent, les valeurs de mobilité sont plus faibles, $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ alors que les résistivités restent pratiquement les mêmes.

Les couches de CdTe sont en général plus résistantes, 10^2 et $10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ respectivement, dans les deux cas de refroidissement utilisé. Les valeurs de mobilité sont du même ordre, quelque soit le type de refroidissement. La présence d'un nombre important de joints de grains et une autocompensation expliquent ce comportement.

En utilisant une jonction électrolyte - semi-conducteur, nous avons essayé de déterminer les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires, mais la recombinaison importante rend inapplicable le modèle, simple, de GARTNER.

REFERENCES

- (1) Voir références dans Annexe A
- (2) SARAIE J., KITAGAWA M., TANAKA T.
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2226
- (3) BROWN R.A.
J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1112
- (4) UDA H., MATSUMOTO H., KURIBAYASHI K., KOMATSU Y.,
NAKANO A., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1832
- (5) TANIGUCHI H., YOSHIDA M.
Japan Patent 896105 (1978)
- (6) MA Y. Y., BUBE R. H.
J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1430
- (7) SMITH F. G.
Am. Mineral 40 (1955) 658
- (8) SHORT M. A. STEWARD E. G.
Phys. Chem. 13 (1957) 298
- (9) FU S. L., HOUNG M. P., WU T. S.
Mat. Res. Bull. 20 (1985) 967
- (10) JACKSON W. B., BOCCARA A. C., FOURNIER D.
Appl. Opt. 20 (1981) 1333
- (11) BOCCARA A. C., FOURNIER D., JACKSON W. B., AMER N. M.
Opt. Lett. 5 (1980) 377
- (12) BOCCARA A.C., FOURNIER D., BADOZ J.
Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 36
- (13) JACKSON W. B., AMER N. M.
Phys. Rev. B 25 (1982) 5559
- (14) GARCIA F. J., TOMAR M. S.

- Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 535
- (15) MATSUMOTO H., NAKAYAMA N., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 129
- (16) van der PAUW L. J.
Philips Res. Rep. 13 (1958) 1
- (17) van DAAL
Philips Res. Rep. Supl. N°3 (1965)
- (18) MOTT N. F.
Phil. Mag. 19 (1969) 835
- (19) SETO J. Y. W.
J. Appl. Phys. 46 (1975)
- (20) BERGER H.
Phys. Stat. Sol. 1 (1961) 739
BERGER H., KAHLE W., JANICHE G.
Phys. Stat. Sol. 28 (1968) K97
- (21) MANKARIOUS R. G.
Solid State Electron. 7 (1964) 702
- (22) KOHLE S., KULKARNI S. K., TAKWALE M. G.
Sol. En. Mat. 13 (1986) 203
- (23) VOLGER J.
Phys. Rev. 79 (1950) 1024
- (24) ORTON J. W., POWELL M. J.
Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 1263
- (25) KULSHRESHTHA, K. K., PANDYA A., MATHUR P. C.
To be published
- (26) MORRISON R. S.
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1417
- (27) GARTNER W. W.
Phys. Rev. 116 (1959) 84

Chapitre 3

LUMINESCENCE DES COUCHES DE CDTE

Le tellure de cadmium a souvent été étudié par la photoluminescence. Ces travaux ont permis de caractériser les défauts natifs ou d'étudier le rôle des impuretés introduites dans ce semi-conducteur.^{(1), (2)} La méthode de la sérigraphie étant relativement récente dans le domaine des semi-conducteurs, il semblait donc intéressant de procéder à des caractérisations par spectroscopie de photoluminescence à basse température.

Dans ce chapitre, nous parlerons donc des expériences que nous avons menées en photoluminescence, en luminescence excitée sélectivement et en excitation de luminescence, qui sont complémentaires. Nous présenterons toutefois d'abord quelques propriétés du tellure de cadmium et nous terminerons cette partie en proposant des explications aux résultats obtenus.

Les expériences ont été menées au Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue pour la photoluminescence et au Laboratoire de Physique des Solides et d'Energie Solaire de Sophia Antipolis pour l'excitation en luminescence et la luminescence sélective.

3.1 Propriétés de base du CdTe

3.1.1 Structure et défauts de structure

Le CdTe appartient au groupe d'espace F43m; il possède la structure blende de zinc qui correspond à deux sous réseaux cubiques à faces centrées, décalés de 1/4 suivant la grande

diagonale. On trouve 4 molécules par cellule, chaque élément du composé étant au centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont constitués par l'autre élément.

Son paramètre de maille de 6.48 Å -le plus important dans la famille des composés de type blende de zinc- en fait une structure dans laquelle l'incorporation d'atomes en site interstitiel est comparativement plus facile. La force de cohésion est l'une des plus faibles; d'où une énergie de formation de lacunes plus faible également, lacunes qui, de ce fait, ont une concentration plus élevée. (3)

Par rapport aux composés III-V, les II-VI ont un caractère ionique plus marqué. C'est ce qui explique l'importance des phénomènes d'autocompensation rencontrés dans ces semi-conducteurs.

Le rôle des défauts de structure dans la compensation dans le tellurure de cadmium est étudié depuis longtemps (4). L'autocompensation sera facilitée lorsque l'énergie nécessaire à l'insertion d'un accepteur (d'un donneur) est inférieure à celle servant à ioniser un électron (un trou). (5) Cette situation est justement celle du CdTe. (6)

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les phénomènes de compensation (6), (7), (8). CANALI et al. (8) ont étudié plus particulièrement le cas du CdTe dopé au chlore, avec leur modèle "chimique".

3.1.2 Structure de bande

La structure la plus récente du CdTe a été calculée par CHELIKOVSKY et COHEN⁽⁹⁾, en utilisant un modèle de pseudo potentiels. Le résultat est montré sur la figure 3.1.

CdTe est un matériau à gap direct. La largeur de la bande interdite est de 1.606 eV à 4 K. La bande de valence, six fois dégénérée, voit sa dégénérescence partiellement levée par le couplage spin-orbite et on obtient :

- les niveaux de basse énergie, $P_{1/2}$, deux fois dégénérés dont la symétrie est Γ_7 .
- les niveaux de symétrie Γ_8 , $P_{3/2}$, qui sont quatre fois dégénérés.

3.2 Méthodes expérimentales

3.2.1 Rappels sur le principe de la photoluminescence

La photoluminescence consiste en une émission lumineuse par un matériau soumis à une radiation d'énergie supérieure au gap, dont l'absorption crée des porteurs libres. Cette émission se fait à une énergie inférieure à celle de la bande interdite; elle est due à des recombinaisons radiatives, qui se font avec émission de photons, alors que les recombinaisons non radiatives produisent des phonons, avec transfert d'énergie au réseau.

Lorsque la paire electron-trou créée par la radiation forme d'abord un exciton, la recombinaison est dite excitonique. Cet

exciton peut être libre ou lié à des niveaux localisés dans la bande interdite.

Dans le cas où les porteurs créés se piègent, après thermalisation, sur le niveau donneur pour l'électron et le niveau accepteur pour le trou, la recombinaison qui a lieu ensuite est appelée recombinaison de paire donneur-accepteur.

3.2.2 Luminescence sélective - Excitation en luminescence.

Ces deux méthodes permettent des études complémentaires et plus fines, notamment l'identification des impuretés présentes dans le matériau, ou la nature des défauts.

En luminescence sélective, l'échantillon est soumis à une radiation dont la longueur d'onde, inférieure à celle de la bande interdite, est fixée. Ce faisant, les différents chemins de recombinaison sont observés.

La spectroscopie d'excitation de luminescence permet, elle, de voir les différents chemins d'excitation qui participent à une recombinaison donnée. Elle s'effectue donc en mesurant la luminescence induite lorsqu'on fait varier l'énergie d'excitation, généralement entre celle de la transition étudiée et celle de la bande interdite.

Les figures 3.2 et 3.3 montrent les 2 montages utilisés pour les expériences effectuées.

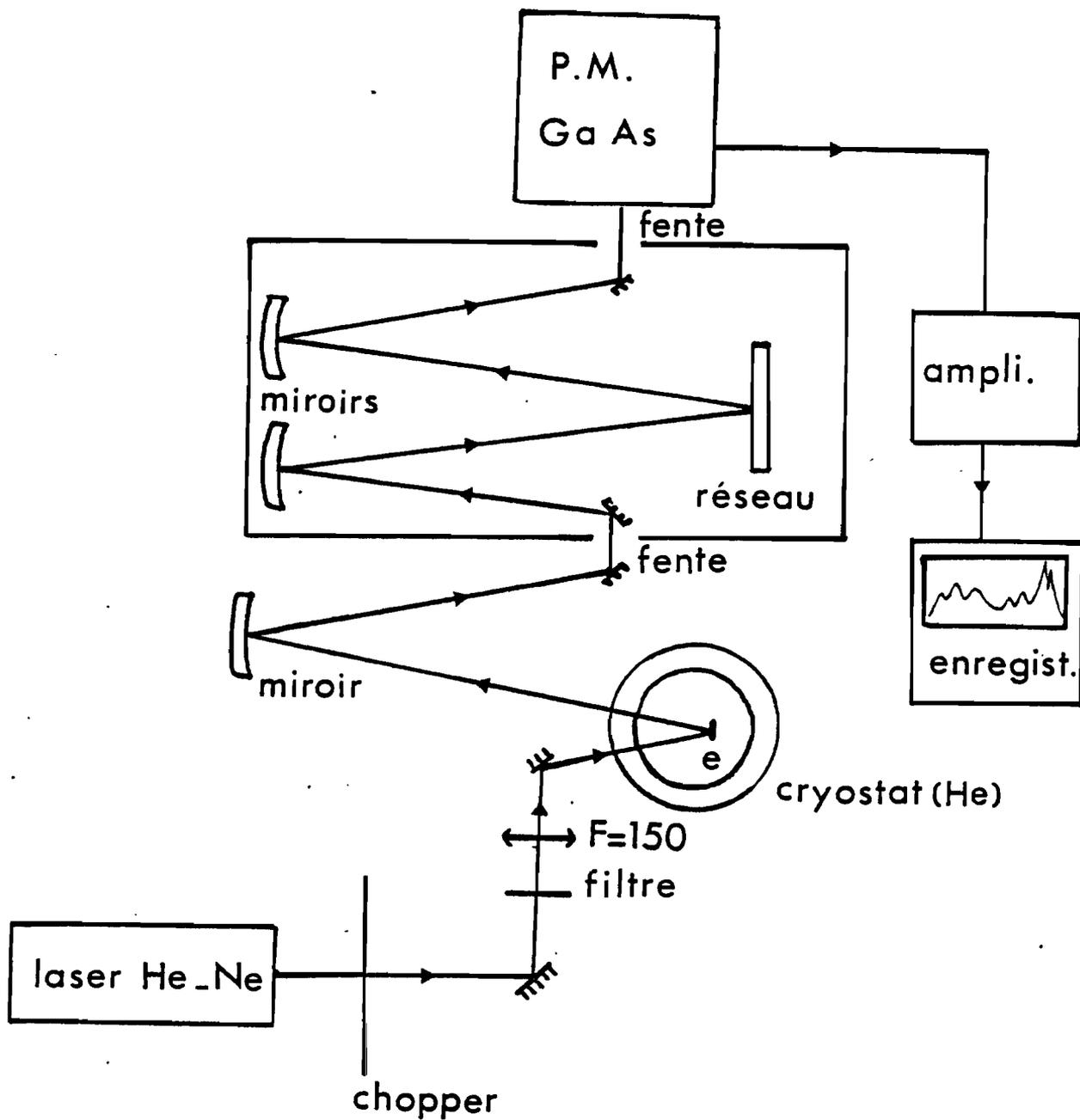


Figure 3.2: Dispositif expérimental Bellevue

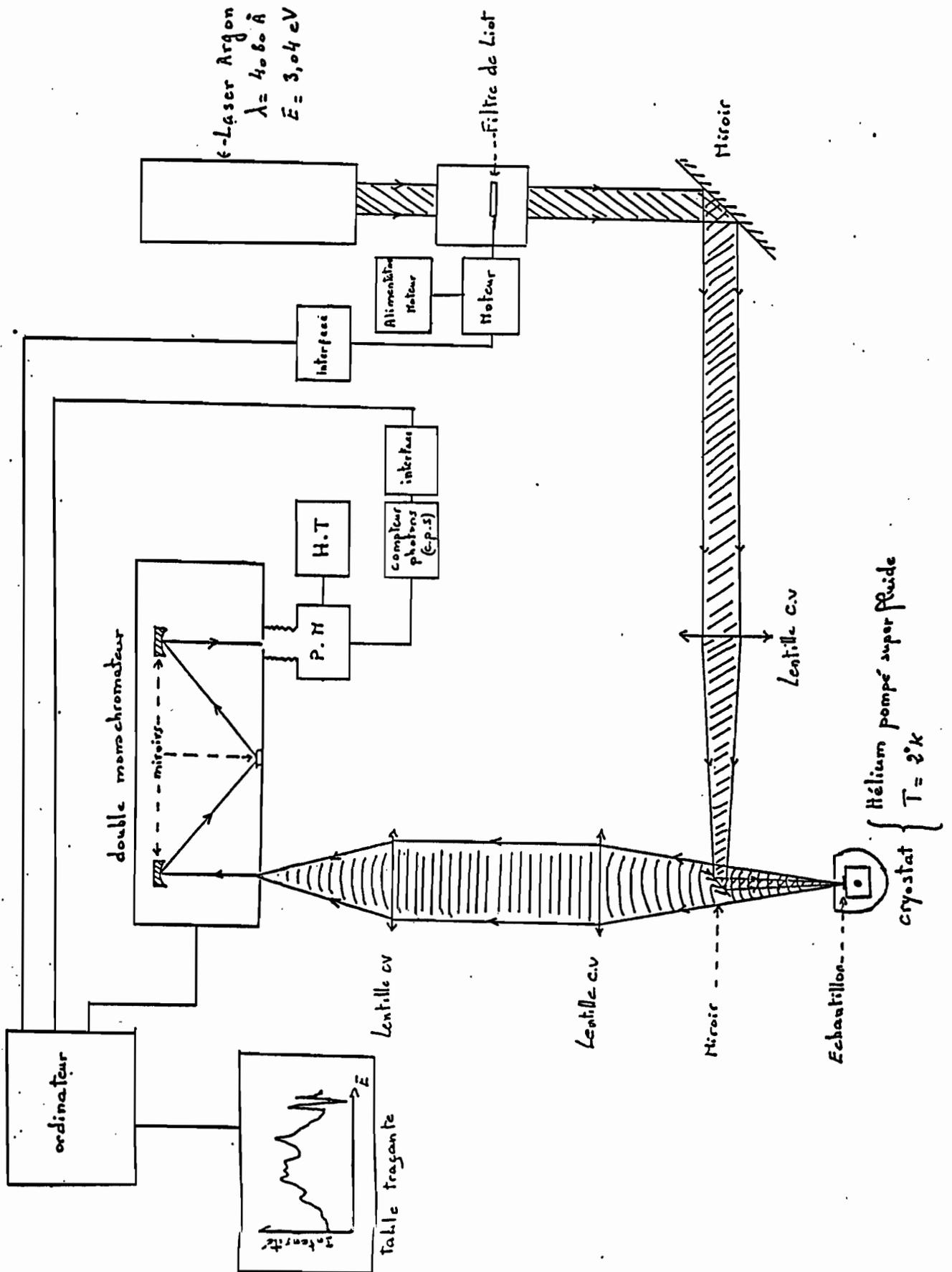


Figure 3.3: Dispositif expérimental Sophia Antipolis

3.3 Photoluminescence du CdTe sérigraphié

3.3.1 Rappels sur la luminescence du CdTe

La luminescence à basse température du CdTe a d'abord été décrite par HALSTED et al.⁽¹⁰⁾ On distingue principalement trois régions caractéristiques d'émission.

Du côté des hautes énergies (1.58 - 1.59 eV), se trouvent les transitions faisant intervenir les excitons, qu'ils soient libres ou liés. La raie d'émission de l'exciton libre (X) du CdTe se situe vers 1.596 eV, pour l'état fondamental. Les transitions des excitons liés aux donneurs neutres (D^0X) et aux accepteurs neutres (A^0X) ont leurs raies caractéristiques vers 1.593 et 1.590 eV respectivement ⁽¹¹⁾.

Les recombinaisons de paires donneur-accepteur apparaissent vers 1.50 - 1.55 eV; ce sont des bandes larges.

La région basse énergie (1.4 - 1.5 eV) correspond aux recombinaisons faisant intervenir les impuretés résiduelles qui sont couramment rencontrées dans le CdTe (Cu, Ag,...).

En plus des raies principales, les spectres de luminescence comportent des répliques vers les basses énergies, à des écarts d'énergie correspondant aux phonons intervenant dans ces répliques. Dans le CdTe, le phonon LO (optique longitudinal) a une énergie caractéristique de 21.2 meV, alors que le phonon TO (optique transverse) possède une énergie de 17.9 meV. C'est, en général, la réplique LO qui apparaît dans les spectres de

photoluminescence. A noter que la réplique de $D^{\circ}X$ est habituellement très faible.

Les figures 3.4 à 3.7 nous montrent quelques spectres de luminescence de CdTe obtenu sur différents substrats et par différentes méthodes.

3.3.2 Luminescence du CdTe sérigraphié

Des spectres de photoluminescence ont été relevés pour des échantillons ayant subi un refroidissement rapide, qui sont dits de type I (Figure 3.8) et pour des couches dites de type II, pour avoir été refroidies lentement (Figure 3.9).

On note tout d'abord la grande différence d'intensité du signal de luminescence obtenu, selon le type de refroidissement subi. Cela peut s'expliquer par des phénomènes de compensation électrique plus marqués sur les échantillons de type II, puisque la durée totale de traitement au-dessus de $500^{\circ}C$ est de 4 heures avec un refroidissement à $0.5^{\circ}C/mn$, alors que pour les couches de type I, cette durée est d'environ 1 heure. Cette explication est confortée par l'importance relative de la bande située à $1.45 eV$ pour le type I, ainsi que par les mesures électriques de transport. Rappelons en effet que les couches de type I ont des résistivités de l'ordre de $10^2 \Omega cm$, alors que pour le type II, nous avons environ $10^3 \Omega cm$.

Les transitions habituelles dans les spectres de CdTe sont bien visibles. Les pics obtenus présentent toutefois des largeurs relativement importantes. Le recouvrement des pics rend

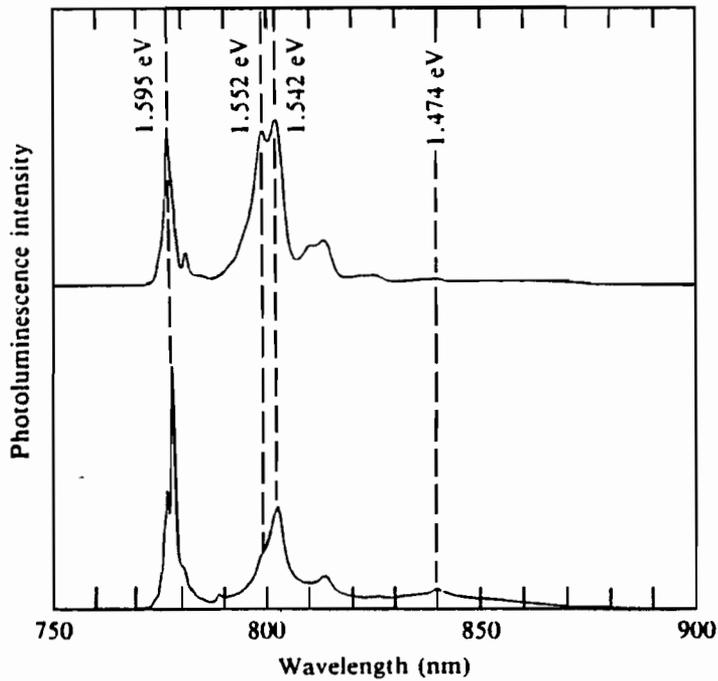


FIG. 3. PL spectra at 4.2 K for two (111) oriented CdTe epilayers. Exciton luminescence occurs at 1.595 eV. Donor-acceptor pair recombination peaks are observed at 1.552 and 1.542 eV. Defect-related PL is indicated at 1.474 eV.

Figure 3.4: Spectre de luminescence ex1<12>

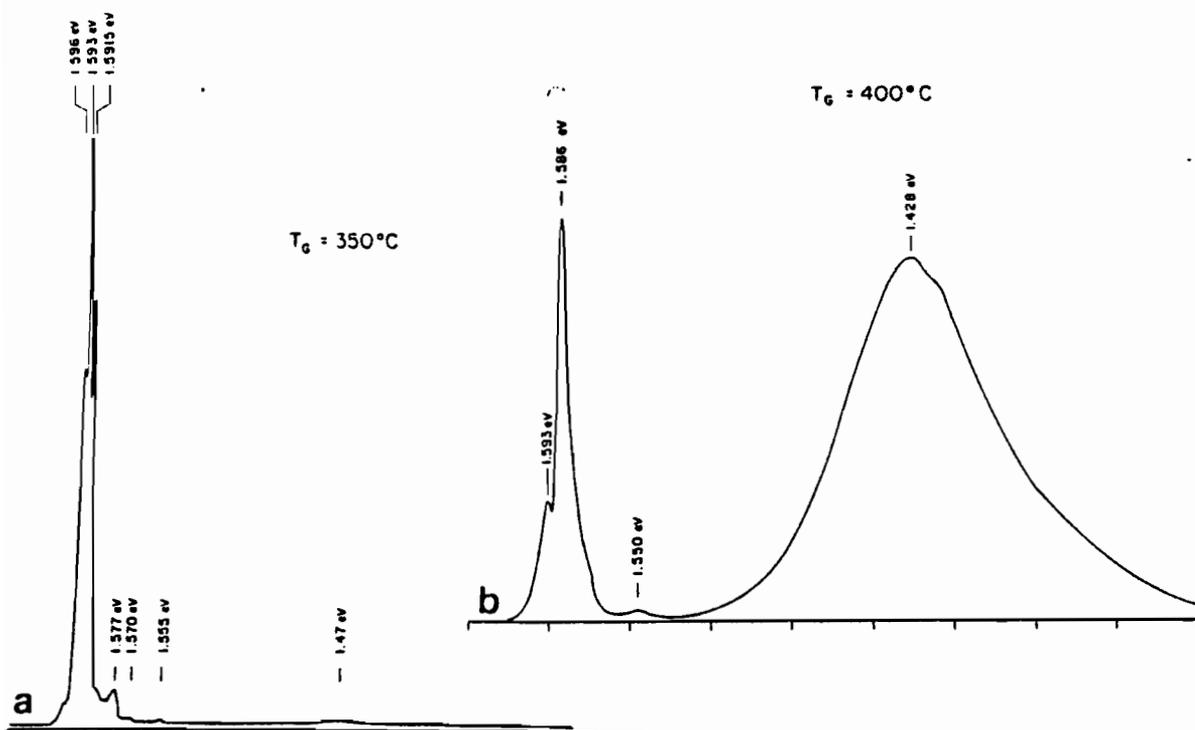


Figure 3.5: Spectre de luminescence ex2<13>

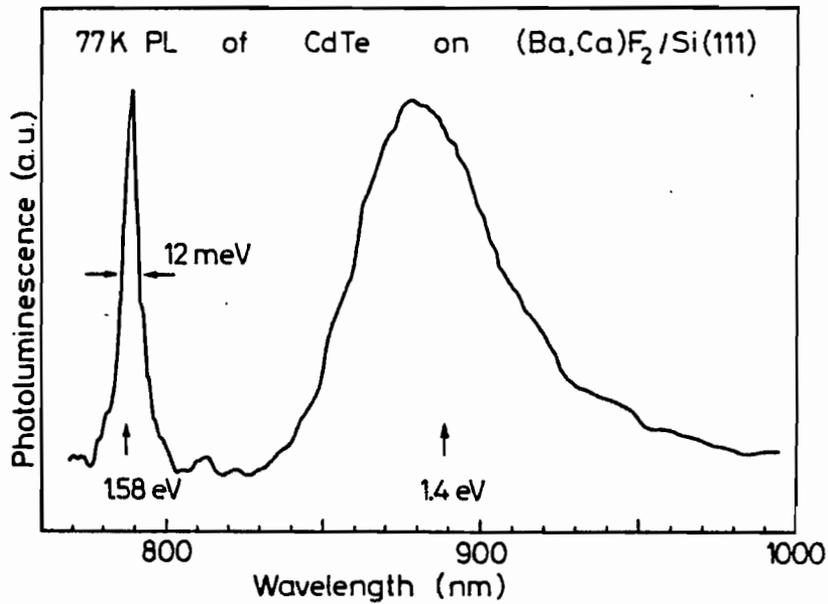


FIG. 4. 77 K photoluminescence spectrum of CdTe on BaF₂-CaF₂/Si, excited with a dye laser at 721 nm wavelength and ~ 10 W/cm² power density.

Figure 3.6: Spectre de luminescence ex3<14>

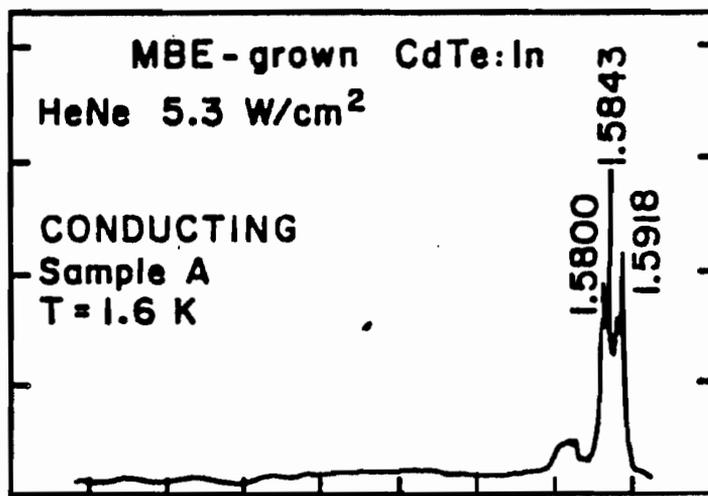


Figure 3.7: Spectre de luminescence ex4<15>

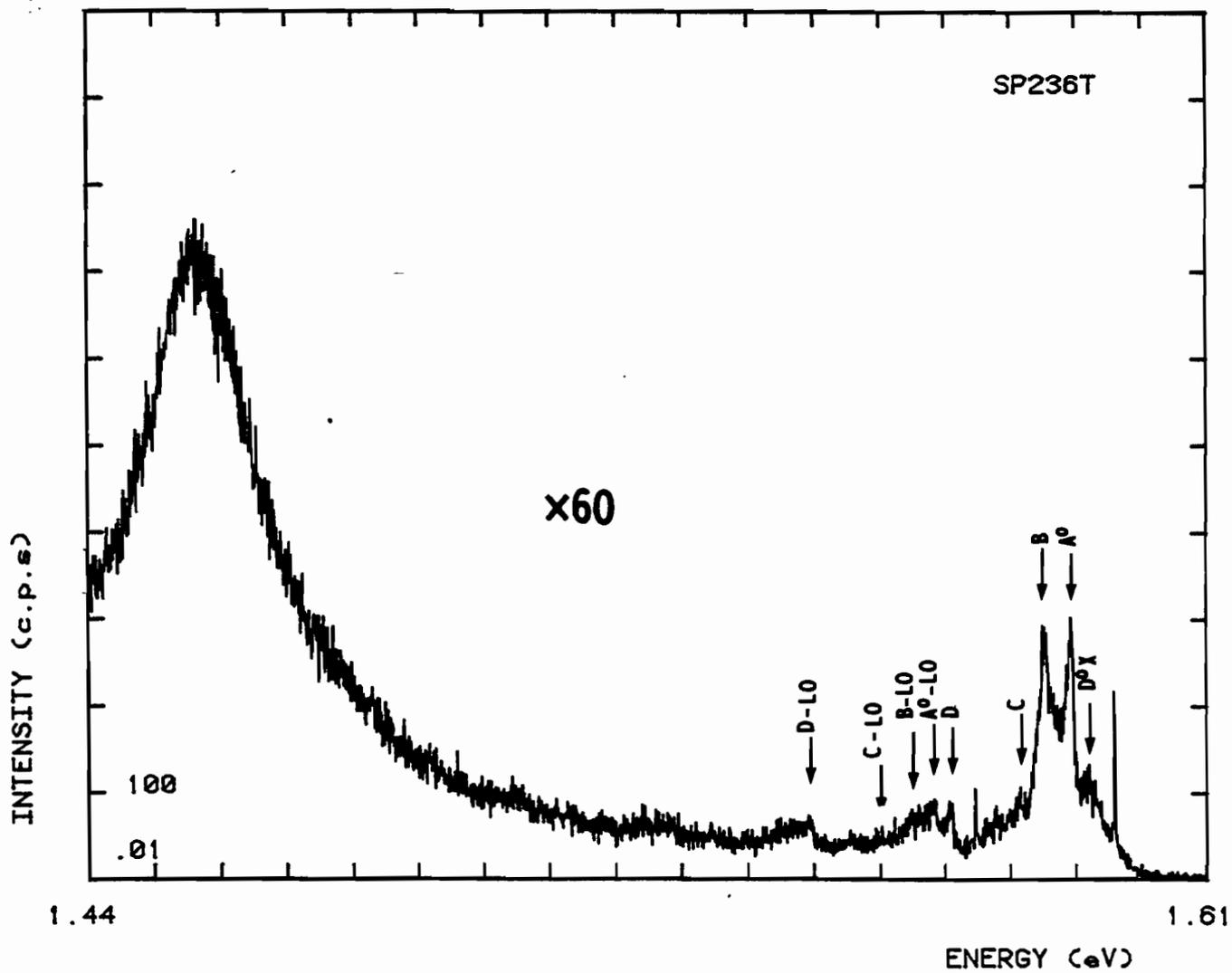


Figure 3.8: Luminescence des couches de type I

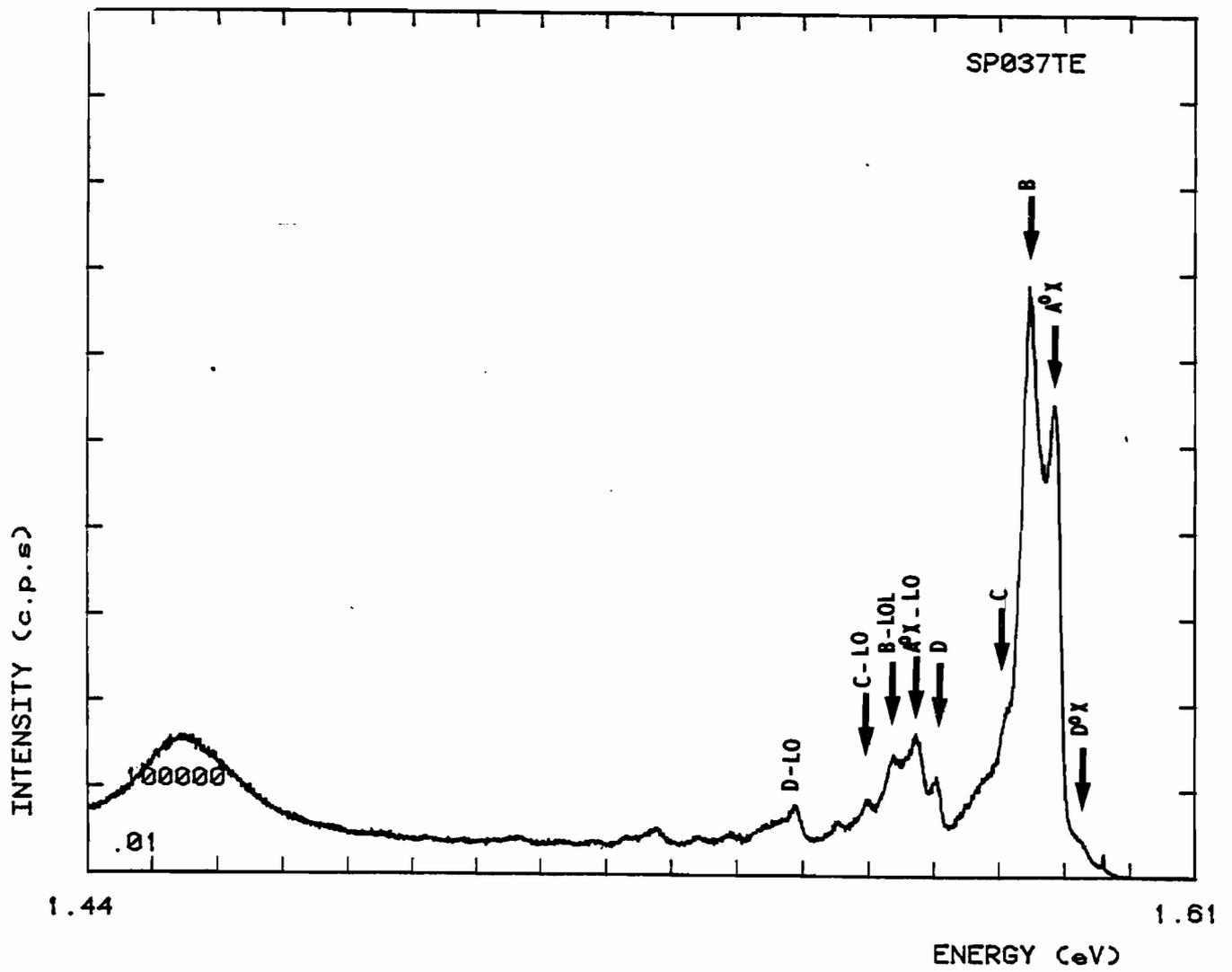


Figure 3.9: Luminescence des couches de type II

nécessaire une déconvolution, pour mesurer les largeurs à mi-hauteur. Nous pouvons toutefois les estimer à 2-3 meV.

On remarque 3 pics notés B, C et D dont les énergies respectives sont environ 1.585, 1.581 et 1.571 eV. Ces recombinaisons ne sont pas souvent observées dans les spectres de CdTe.

L'origine de ces pics n'est pas liée au lingot de CdTe utilisé pour obtenir la poudre avec laquelle on prépare l'encre à sérigraphier. Les figures 3.10 et 3.11 montrent les spectres de luminescence de lingots de tellure de cadmium ayant servis de source.

La première montre un spectre faisant apparaître des pics excitoniques intenses, témoignant ainsi la très bonne qualité cristalline du matériau; on ne remarque toutefois pas les pics mentionnés précédemment.

Dans le deuxième cas, nous avons un cristal dont la luminescence excitonique est inexistante; c'est un bout de tirage et la qualité de cette partie de la synthèse est toujours moins bonne. Là aussi, bien sûr, nous n'observons pas les recombinaisons notées B, C et D.

Ces pics sont présents, que les échantillons aient été décapés ou non au brome-méthanol. Ils ne disparaissent pas non plus par suite d'attaques chimiques successives ou prolongées.

L'hypothèse que ces raies soient liées à la méthode de dépôt employée semble ne pas être à retenir, dans la mesure où certains de ces pics ont déjà été rencontrés dans la littérature.

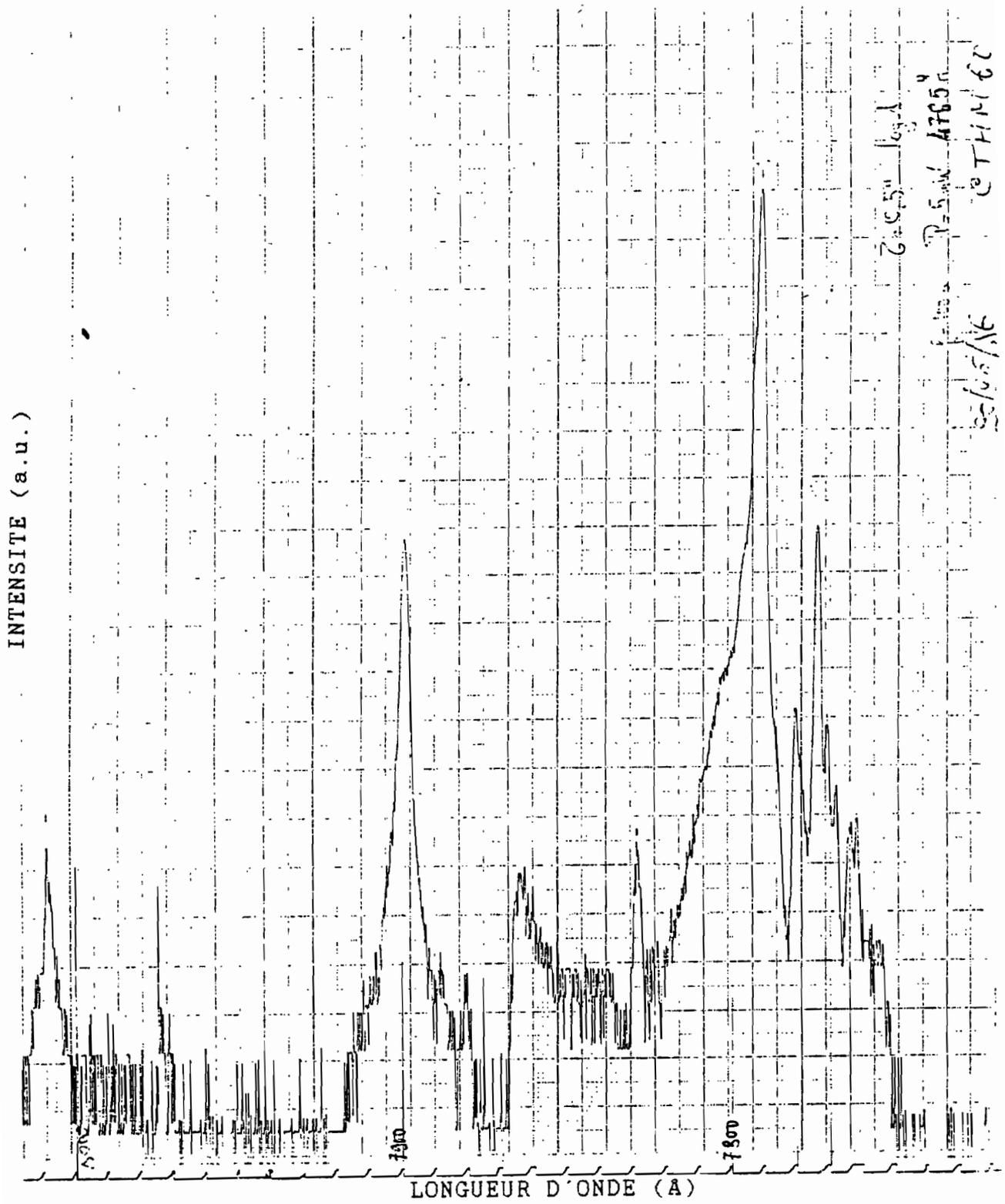


Figure 3.10: Luminescence du cristal de CdTe (THM)

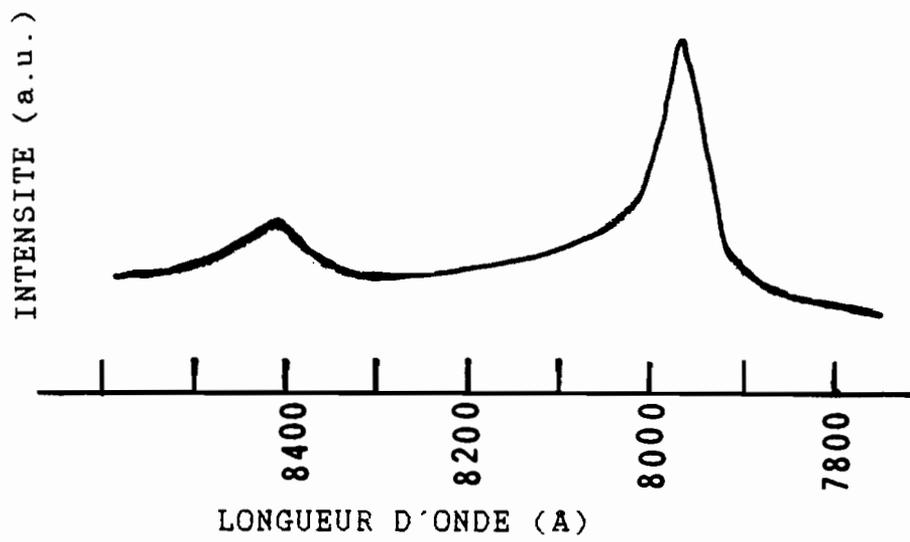


Figure 3.11: Luminescence du cristal de CdTe (Bridgeman)

3.3.3 Bibliographie sur les pics B, C ou D

Une raie à 1.584 eV a été observée dans du CdTe dopé à l'indium ⁽¹⁶⁾; elle avait été attribuée à la réplique phonon d'une transition bande à bande. Cette raie ne serait visible que dans des cristaux de très grande qualité. Toutefois, une transition bande à bande ne saurait apparaître lorsqu'on excite à une énergie inférieure à celle de la bande interdite, ce qui est le cas en excitation sélective ou en excitation de luminescence, où, comme nous le verrons, le pic B est toujours visible.

BARNES et ZANIO⁽¹⁷⁾ ont étudié des échantillons également dopés à l'indium et attribué cette raie d'émission à une recombinaison d'excitons piégés sur un centre associé à l'indium.

3 pics dont les énergies coïncident avec celles de B, C et D ont été observés au laboratoire, sur des échantillons dopés à l'aluminium et au phosphore, ainsi que sur d'autres qui contenaient de l'indium.⁽¹⁸⁾

MAR et SALANSKY⁽¹⁹⁾, sur des spectres relevés à 6.5 K, voient des raies apparaissant vers des énergies de 1.586 eV.

Un pic à 1.586 eV est observé pour des échantillons déposés sur des substrats d'antimoniure d'indium (InSb)⁽¹⁹⁾(Figure 3.5, page 87) par MAR et TASKAR; il apparaît avec à des températures de dépôt de 350 °C, mais n'est pas visible lorsque la croissance se fait à 400 °C.

GILES et al.⁽¹⁵⁾ ont déposé par MBE des couches dopées indium, pour lesquelles on voit les raies B et C. Ils donnent une interprétation en terme de donneur⁽²⁰⁾. Selon leur hypothèse,

l'indium n'occupe pas le site du cadmium auquel il se substitue, ce qui entraîne l'existence d'un niveau accepteur compensateur par l'intermédiaire de la lacune de cadmium. Il y a donc formation d'un complexe donneur-lacune. Le rôle compensateur de ces complexes a déjà été évoqué⁽²¹⁾. A noter qu'ils trouvent, en même temps qu'une énergie d'ionisation de 14.8 meV, attribuée à l'indium, un niveau à 26.4 meV qui pourrait être lié à la présence de chlore ou de brome venant de leur produit de nettoyage de surface. Cette dernière valeur est en effet à rapprocher à celle publiée par ZANIO⁽¹⁾ pour le chlore et qui est de 27 meV.

On a donc là une explication de l'origine des raies B et C qui est avancée. Toutefois la question qui se pose est de savoir si elle peut être utilisée pour des impuretés différentes puisque les couches étudiées ici ne contiennent certainement pas d'indium.

Cela nous a donc amené à entamer une étude spectroscopique de ces raies d'émission, par utilisation des méthodes de luminescence excitée sélectivement et d'excitation en luminescence.

3.3.4 Luminescence excitée sélectivement

Lorsqu'on excite sélectivement une transition, celles qui sont non activées par l'excitation restent toujours à la même énergie lorsque l'excitation est déplacée, alors que les transitions concernées apparaissent à une énergie variant en même temps que l'excitation. De ce fait, une superposition des

spectres d'excitation sélective permet de différencier très facilement les 2 types de transition.

La figure 3.12 nous montre quelques spectres correspondant à différentes énergies d'excitation, pour un échantillon de type II.

Lorsqu'on trace les écarts d'énergie entre l'excitation et la luminescence en fonction de l'excitation (Figure 3.13), on voit les transitions à énergie fixe qui se trouvent sur des droites de pente 1; elles sont indexables grâce au spectre de photoluminescence simple.

Les transitions qui gardent le même écart par rapport à l'excitation se situent sur une droite horizontale. La droite à 21.2 meV correspond au phonon optique longitudinal du CdTe. On en voit également une deuxième, correspondant à une énergie de 15.9 meV et qui est inattendue.

La raie caractéristique a une largeur qui fait penser à un phonon mais l'énergie est différente de celles qui sont habituellement rencontrées pour le CdTe, dans ce genre de spectre (correspondant aux phonons LO, TO, LA, TA ou à leurs combinaisons).

Cette raie a été observé dans un domaine d'énergie d'excitation allant de 1.581 eV à 1.589 eV, soit 8 meV. Elle présente un maximum d'amplitude à une énergie d'excitation d'environ 1.5865 eV (Figure 3.14). La largeur à mi-hauteur de cette courbe d'amplitude est de 2.5 meV.

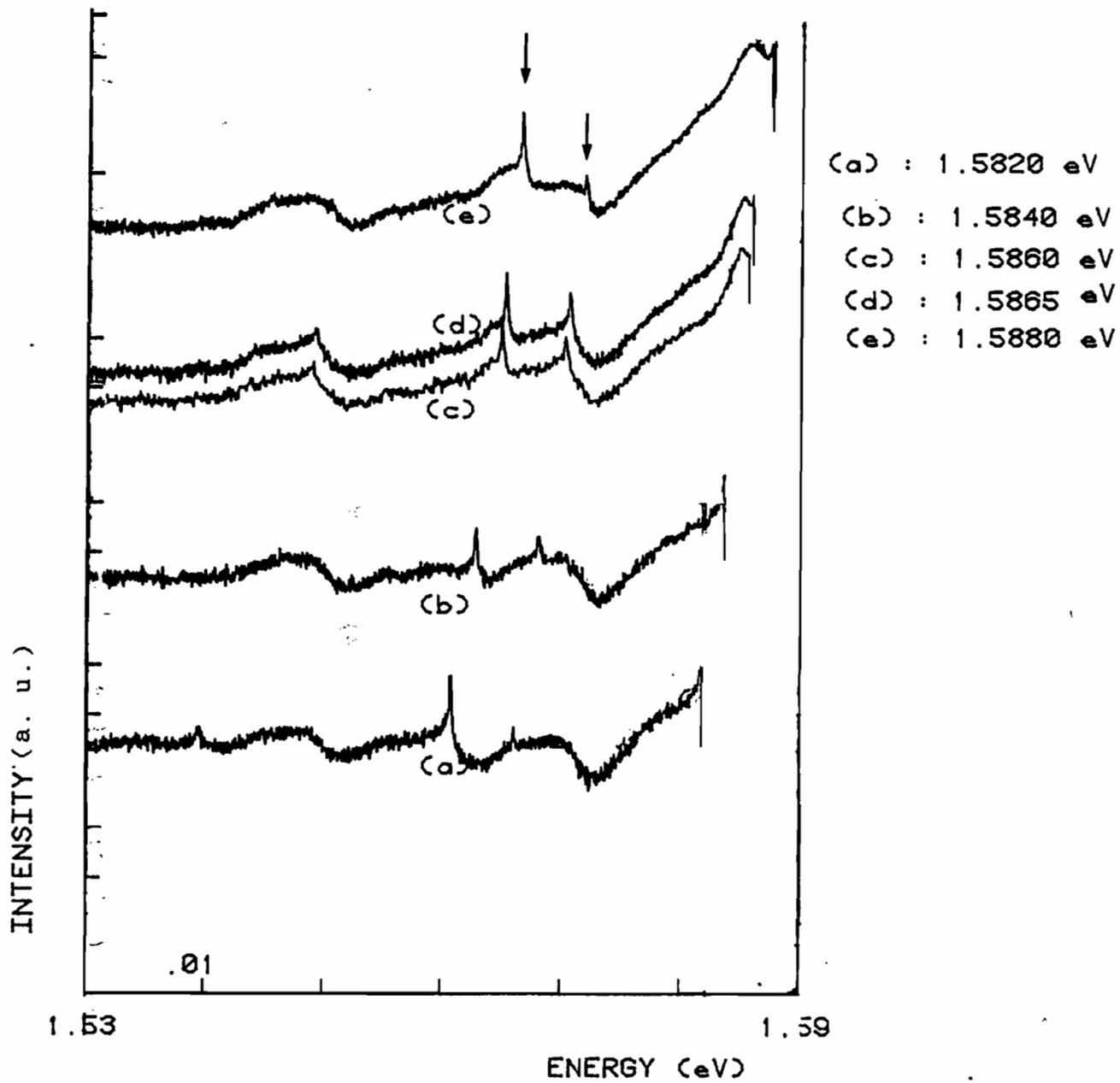


Figure 3.12: Spectres d'excitation sélective

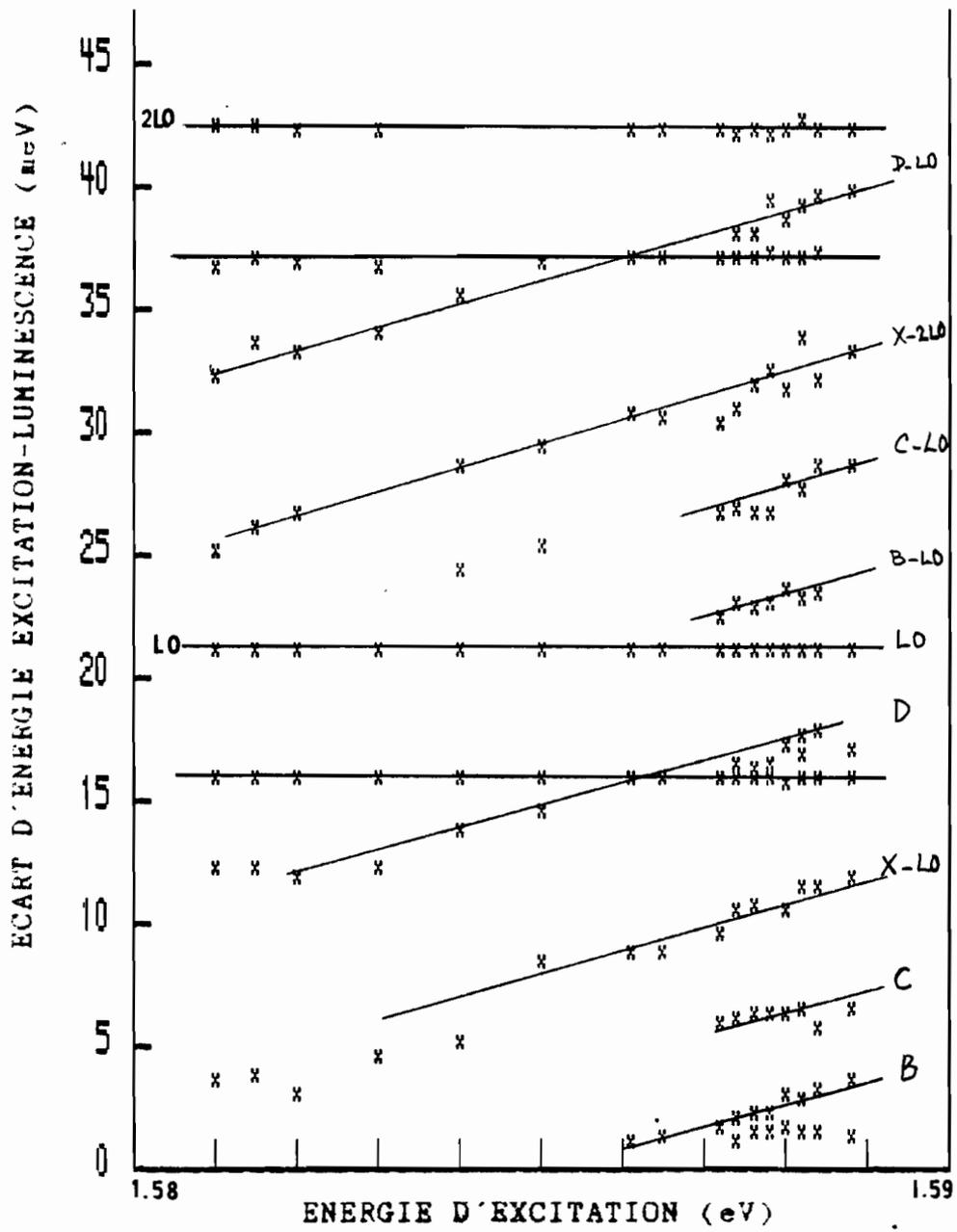


Figure 3.13: Ecart d'énergie excitation-luminescence

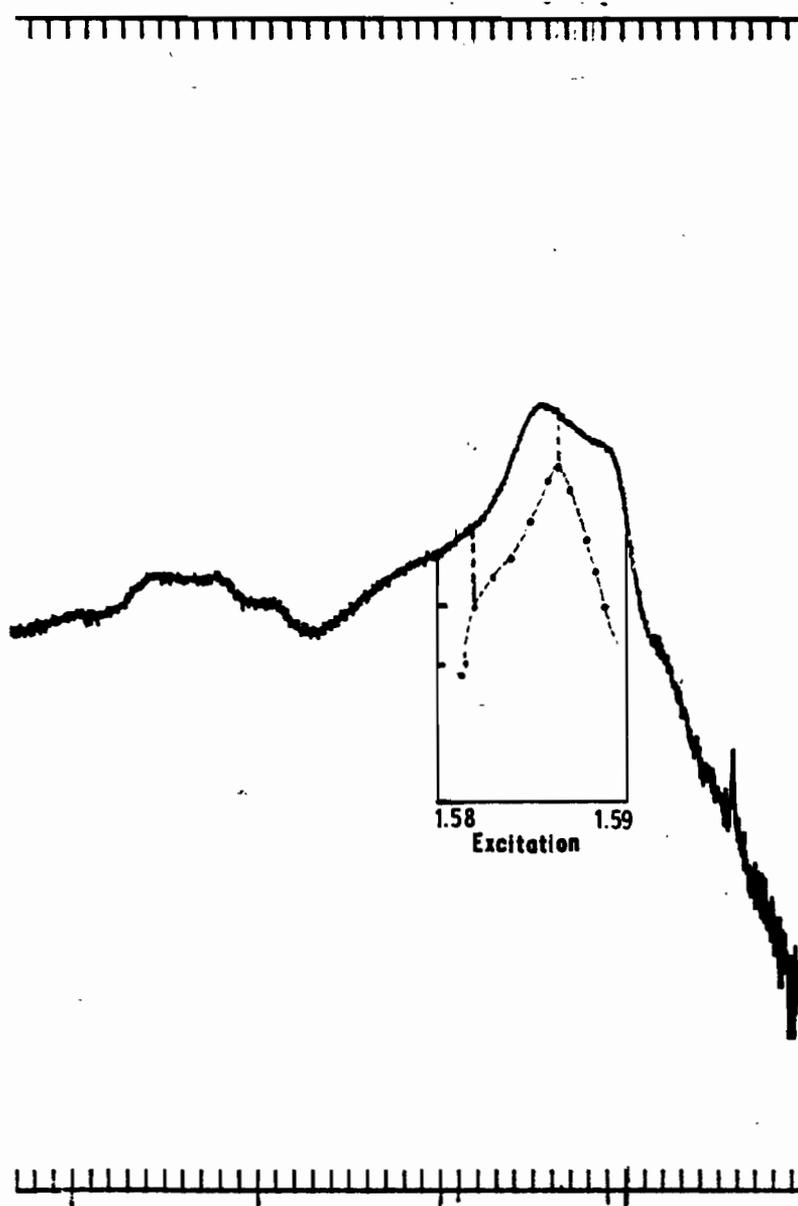


Figure 3.14: Amplitude de la vibration 15.9 meV

L'observation des spectres de luminescence sélective montre également que le pic C situé à 1.581 eV disparaît lorsque l'énergie d'excitation devient inférieure à 1.5865 eV.

Des dépôts ayant été effectués avec du saphir comme substrat, nous avons pu écarter l'hypothèse de l'influence de ce dernier. Nous observons en effet les mêmes types de spectres que ceux obtenus sur verre, que ce soit en luminescence, en sélective ou en excitation. De fait, les spectres d'excitation sélective de la figure 3.12, page 97, sont ceux d'un échantillon déposé sur substrat de saphir. La figure 3.15 nous montre des spectres correspondant à deux énergies différentes, pour une couche déposée sur verre.

De même, un effet de contrainte à basse température, lié à des différences de coefficients de dilatation, n'est pas à la base des pics observés.

Les effets de contrainte biaxiale dans les matériaux cristallisant dans la structure blende de zinc sont montrés sur la figure 3.16. La composante hydrostatique entraîne un décalage des niveaux $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ par rapport à la bande de conduction, alors que la composante de cisaillement provoque une levée de la dégénérescence des niveaux $P_{3/2}$, pour donner, en $k=0$, les 2 sous bandes de trous lourds et de trous légers. (22)

Sous cet effet, les transitions observées en luminescence voient leur énergie caractéristique subir un décalage.

Le spectre de luminescence d'un échantillon déposé sur saphir coïncide globalement en énergie avec celui d'un échantillon déposé sur verre. De plus, nous avons relevé le spectre d'une couche sur substrat de verre, pour laquelle nous observons

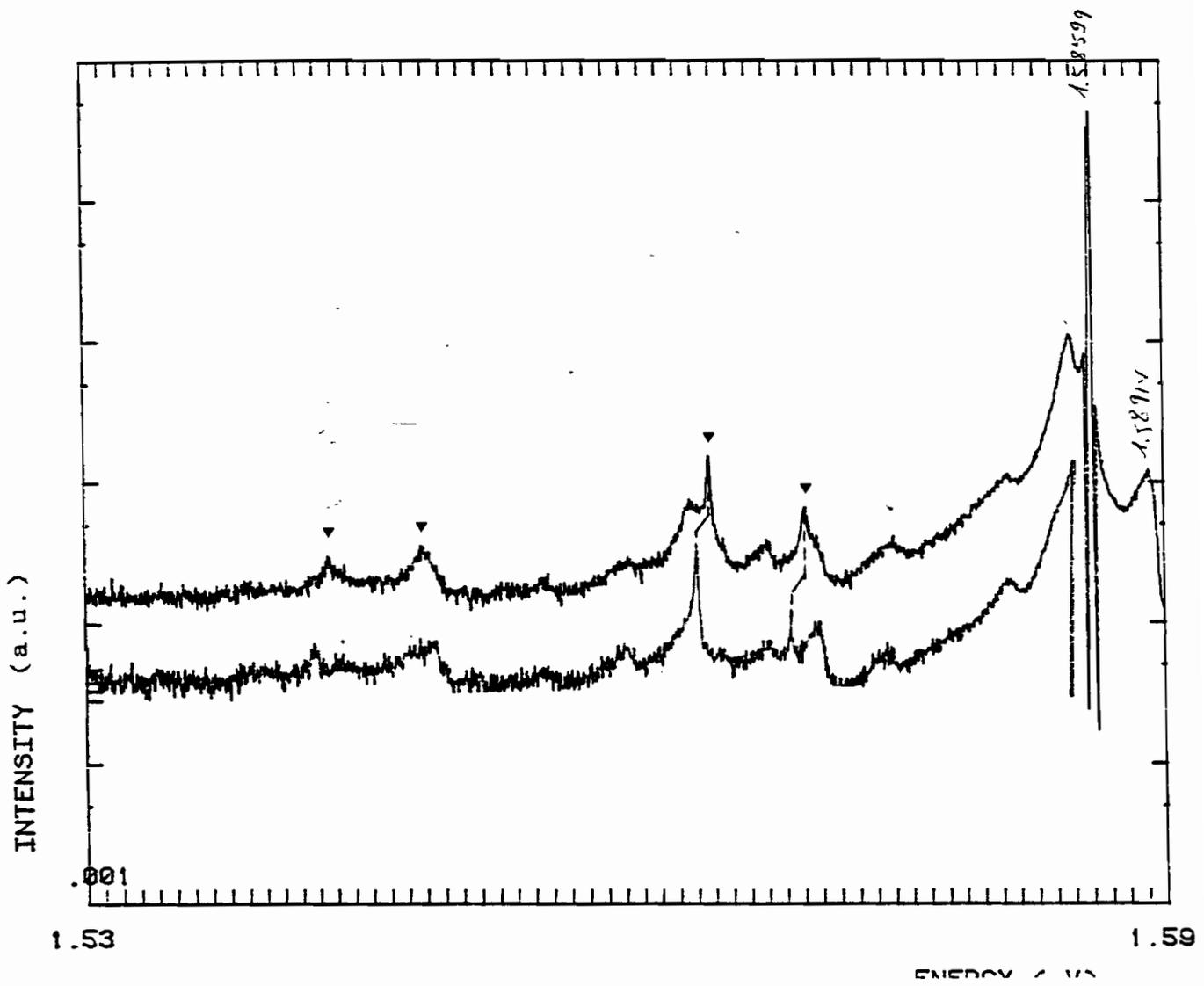


Figure 3.15: Spectres d'excitation sélective (échantillon déposé sur verre)

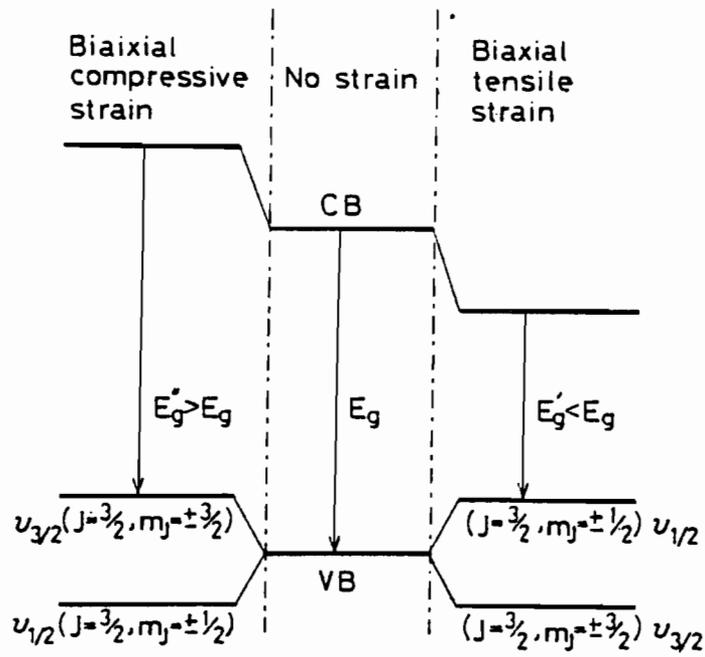


FIG. 3. Schematic band diagram under biaxial strain at the zone center.

Figure 3.16: Effet de contrainte biaxiale

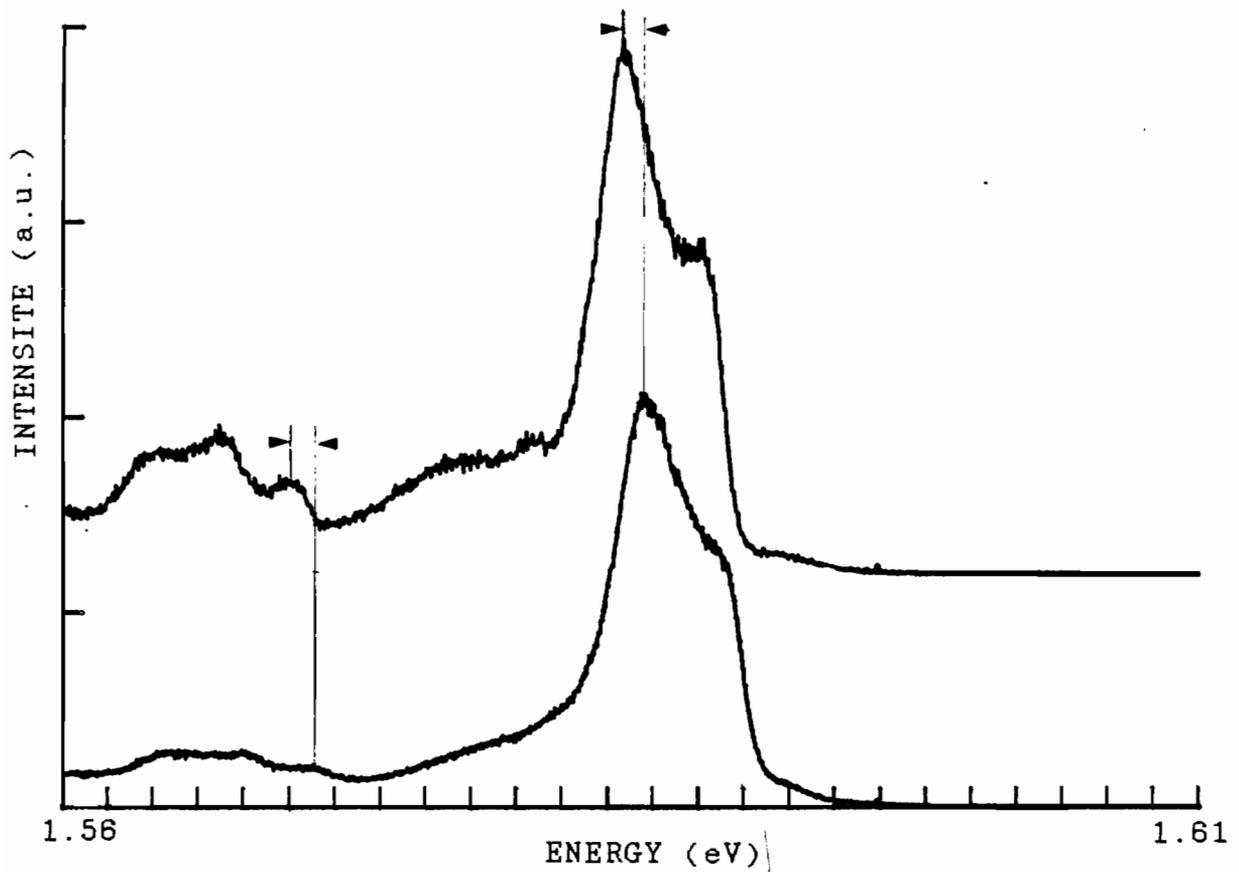


Figure 3.17: Décalage en énergie sous contrainte

ce phénomène caractéristique de l'effet de contrainte, le décalage se faisant vers les basses énergies de 1 meV. Néanmoins, cet échantillon présente toutes les propriétés de luminescence qui sont observées sur nos couches sérigraphiées. La figure 3.17 montre ce résultat.

Par ailleurs, il faut signaler que le chlorure de cadmium présente une vibration à 131 cm^{-1} (16.2 eV), vibration qui a été déterminée par effet RAMAN sur des monocristaux.⁽²³⁾ Même si les analyses chimiques effectuées n'ont pas permis de déceler avec certitude des traces de chlore, sans doute à cause d'une sensibilité insuffisante, la présence de CdCl_2 est certaine, dans la mesure où c'est lui qui assure l'adhérence du CdTe au substrat. Toutefois, la vibration observée ne saurait être liée au CdCl_2 utilisé comme liant, dans la mesure où elle se réplique à L0, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.18.

3.3.5 Courbe de dispersion du CdTe

ROWE et al.⁽²⁴⁾ ont effectué des expériences de diffusion de neutrons pour obtenir la courbe de dispersion du CdTe. Ces points ont été ajustés par différentes méthodes⁽²⁴⁾,⁽²⁵⁾ et on observe, entre 127 et 134 cm^{-1} environ, un gap de phonons en $k=0$, c'est-à-dire une région de la courbe de dispersion où on ne trouve ni branche optique, ni branche acoustique (Figures 3.19 et 3.20). La vibration observée ici se situant dans cette zone, elle pourrait de ce fait, être un mode de gap du CdTe.

Par ailleurs, l'hypothèse d'un phonon de surface est à exclure, dans la mesure où ces phonons sont caractérisés par leur

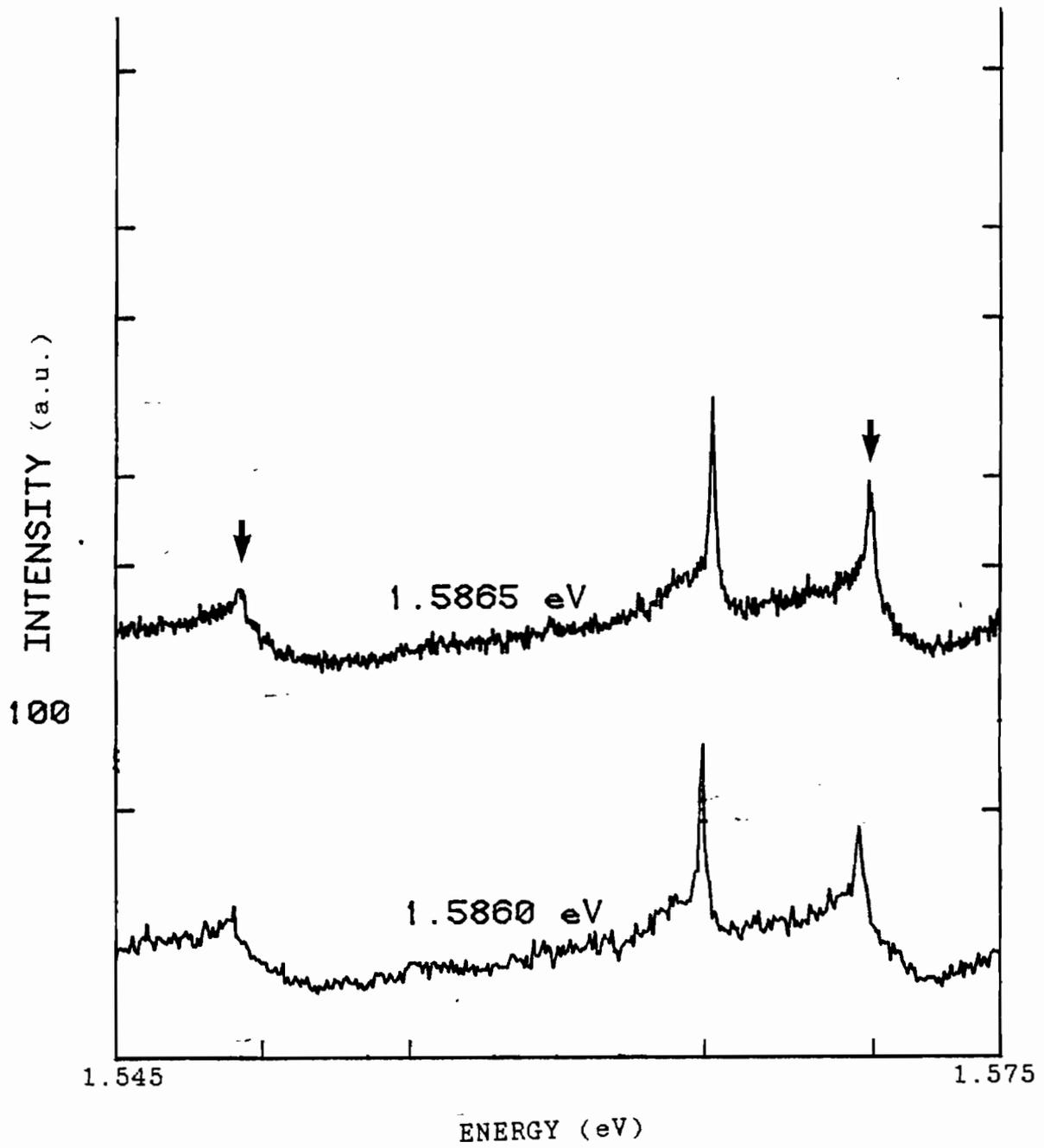
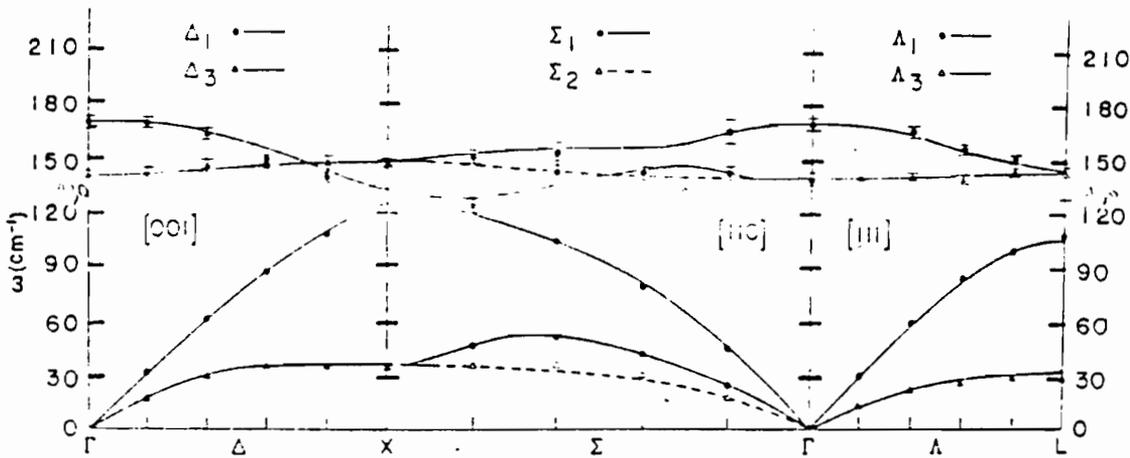


Figure 3.18: Réplique à LO de la vibration d'énergie 15.9 meV

CADMIUM TELLURIDE 300 K



Dispersion relation for CdTe at 300 K determined by Rowe *et al.* (1974). Symbols represent neutron measurements and solid lines represent shell-model calculations.

Figure 3.19: Courbe de dispersion du CdTe d'après [24]

Experimental results and calculated dispersion curves for CdTe. Solid lines denote the full RIM model (11 parameters) and dashed lines the model with 9 parameters; $E_1 = E_2 = 0$. \square Rowe *et al.* [9];

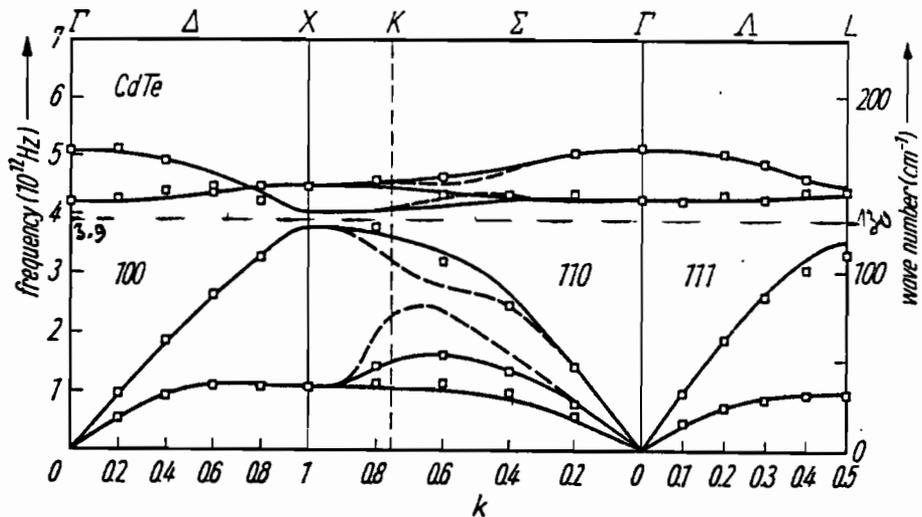


Figure 3.20: Courbe de dispersion du CdTe d'après [25]

énergie intermédiaire entre celle du phonon transverse optique et celle du longitudinal optique.⁽²⁸⁾

Les modes localisés de gap sont observés lorsqu'il se produit une diminution des forces de liaison entre des atomes du cristal⁽²⁷⁾.⁽²⁸⁾. Cela peut se produire lorsqu'une impureté se substitue à un atome plus léger ou, dans le cas contraire, en présence de lacune sur un site voisin, lacune qui entraîne une relaxation du réseau autour du défaut. Ces modes localisés de gap ont déjà été observés expérimentalement dans GaAs⁽²⁷⁾; TALWAR et VANDEVYVER ont également observé, dans CdTe:Hg⁽²⁸⁾, un mode de vibration à 134 cm^{-1} .

Pour essayer d'avoir des données supplémentaires, nous avons également effectué des expériences d'excitation en luminescence.

3.3.6 Excitation en luminescence

Nous avons d'abord procédé à l'excitation du pic B qui domine généralement nos spectres de luminescence. Cette excitation fait apparaître encore une fois l'énergie de 1.5865 eV puisqu'on observe une petite contribution à la recombinaison de B.

Il semblerait donc que 1.5865 eV corresponde à une énergie bien particulière et cela nous a amené à supposer l'existence à cette énergie d'une transition non visible sur le spectre de photoluminescence et qui se répliquerait à 16 meV vers les basses énergies, c'est-à-dire vers 1.571 eV. Cette énergie coïncide avec celle du pic D. Dans ce cas, on peut penser à une relation entre cette transition et le pic D.

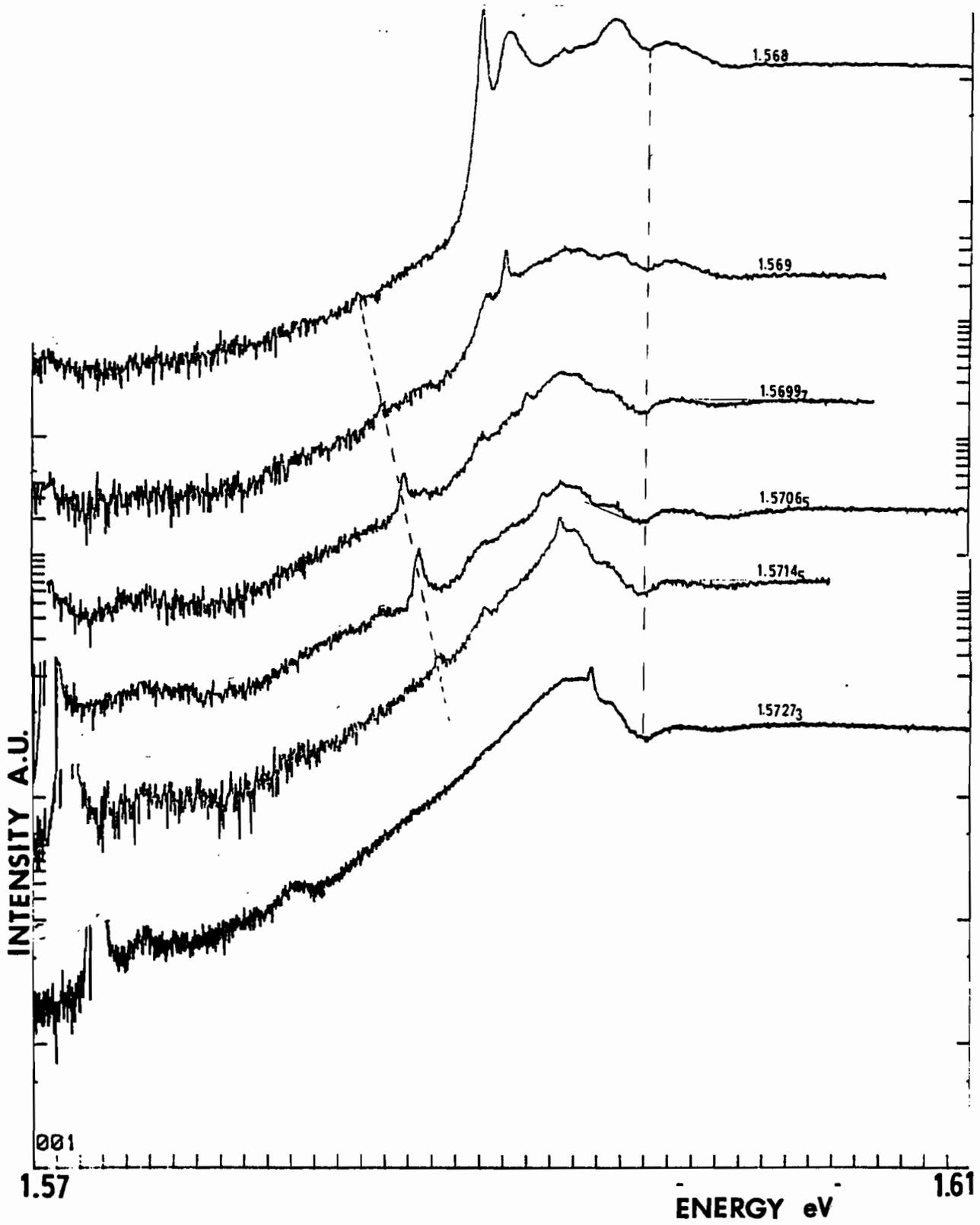


Figure 3.21: Spectres d'excitation à différentes positions du spectromètre

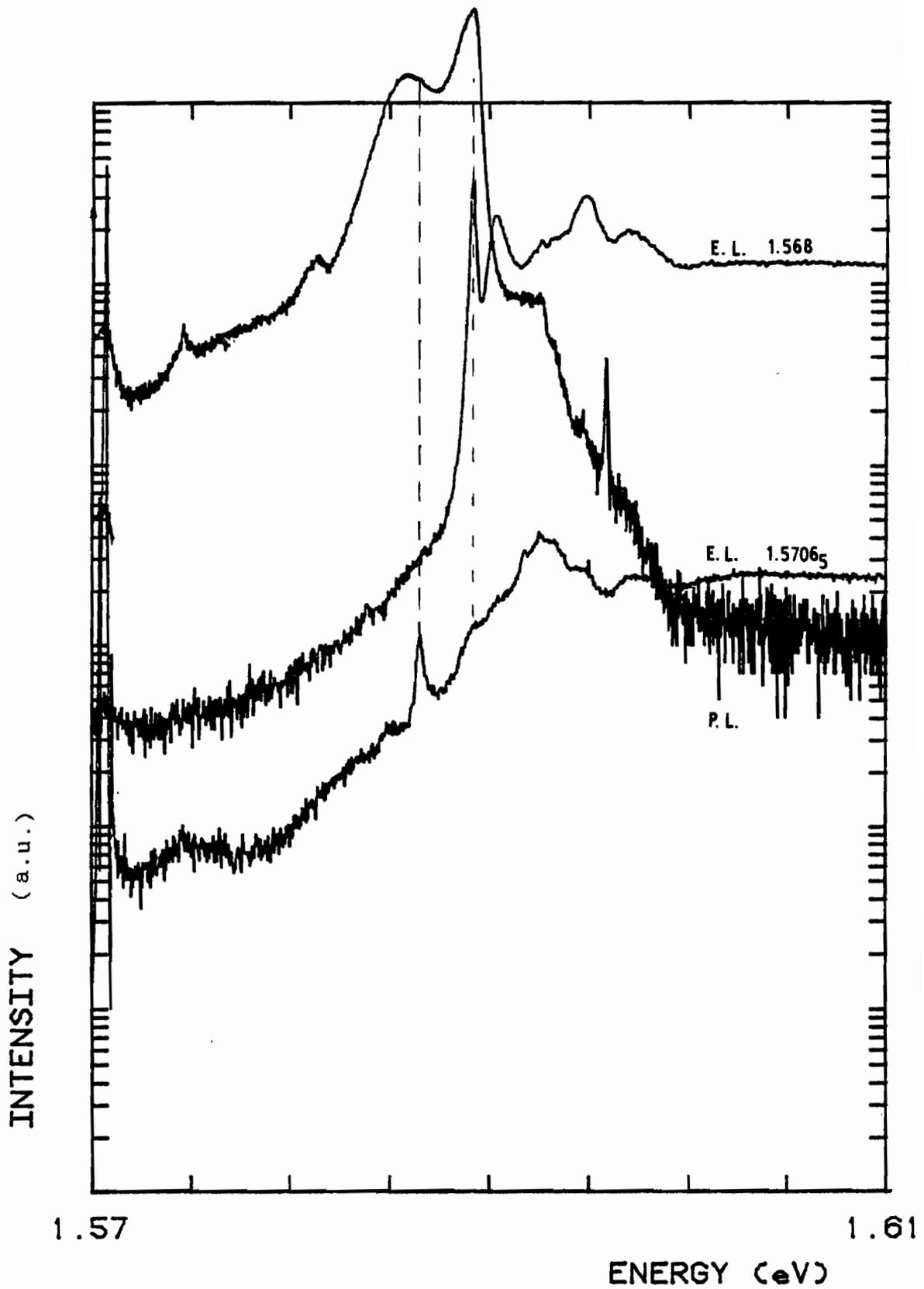


Figure 3.22: Superposition des spectres de luminescence, d'excitation sélective et d'excitation en luminescence

Nous avons donc relevé les spectres d'excitation des échantillons en réglant le spectromètre sur 1.5707 eV. Sur toutes les couches étudiées, nous avons trouvé une raie à 1.5865 eV, donc distante de 15.9 meV.

La figure 3.21 montre des spectres relevés à des énergies différentes, pour un échantillon donné. Nous voyons que le maximum d'amplitude correspond effectivement à 1.5865 eV, de la même façon que la luminescence relevée par le spectromètre, placé sur A⁰X-LO, est maximale lorsque l'excitation correspond à l'énergie de la recombinaison accepteur neutre - exciton (Figure 3.22). Ceci conforte notre hypothèse.

3.3.7 Analyse des résultats

Les différentes expériences menées nous permettent d'affirmer que le mode de vibration observé est bien caractéristique des couches de CdTe déposées par sérigraphie. Il ne dépend pas du substrat, puisqu'il est présent aussi bien avec le verre qu'avec le saphir.

De même, ce n'est pas un effet de contrainte qui l'explique. Des couches sous contraintes différentes donnent, en effet, le même genre de spectre.

Si le CdCl₂ en lui-même possède une vibration correspondant à cette énergie, il est exclu que le liant soit à l'origine du mode observé aussi bien en excitation sélective qu'en excitation de luminescence, la vibration se répliquant à une énergie caractéristique du réseau du CdTe (réplique LO).

Par contre, un complexe de CdCl₂ sous la forme V_{Cd}2X_{Te} est relativement facile à imaginer dans du CdTe, en cas

d'incorporation d'atomes de chlore, comme il s'en produit pendant le recuit. Ces atomes occupent normalement des sites tellure dans le réseau et sont donc entourés d'atomes de cadmium.

Dans leur modèle de compensation dans le CdTe chloré, CANALI et al. prédisent la formation d'un complexe $V_{Cd}2X_{Te}$, entre une lacune de cadmium doublement ionisée et deux atomes de chlore substitutionnels en site tellure, chacun étant simplement ionisé. Ce complexe est donc isoélectrique et n'introduit pas de niveau dans la bande interdite.

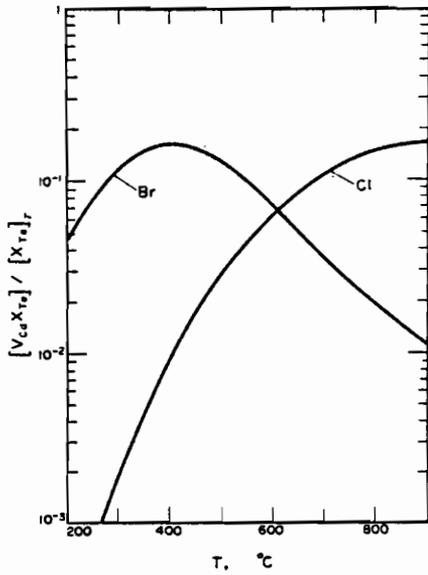
La figure 3.23 montre la variation de la concentration de $V_{Cd}2X_{Te}$, en fonction de la température, relativement à la concentration de chlore. A des températures inférieures à 400 °C environ, sa concentration domine celle des autres entités, V_{Cd} et $V_{Cd}X_{Te}$.

Ce complexe peut être considéré comme une molécule de $CdCl_2$, du point de vue chimique.

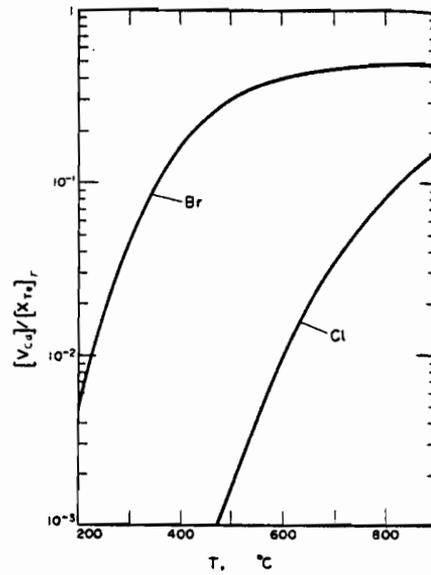
D'un autre côté, des précipités de $CdCl_2$ ont déjà été observés dans le tellure de cadmium⁽³⁰⁾. Les dimensions observées étaient de 150 Å. La présence de tels précipités dans le CdTe obtenu par sérigraphie ne peut donc être exclue, a priori.

Dans ces deux cas de figure, nous pouvons alors relier la vibration d'énergie 15.9 meV à la présence de $CdCl_2$, sous forme de complexe ou bien de précipité. La vibration est alors d'origine phononique, comme le laisse supposer sa forme.

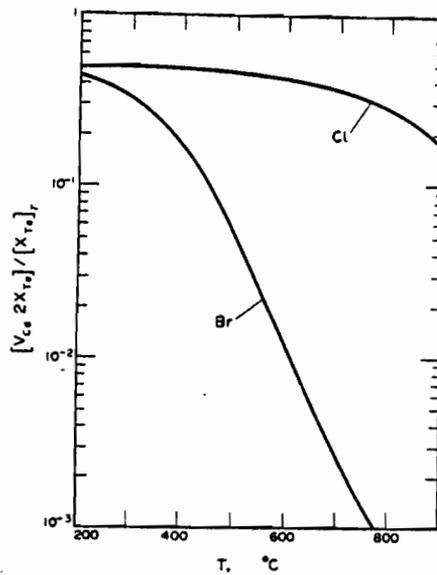
Toutefois, le couplage avec le phonon LO du CdTe autorise à privilégier l'hypothèse du complexe isoélectrique. En effet, les



Calculated dependence of the relative concentration of the complex $[(V_{Cd}X_{Te})_r]$ upon the temperature in Cl- and Br-doped CdTe.



Calculated dependence of the relative concentration of $[V_{Cd}]$ upon the temperature in Cl- and Br-doped CdTe.



Calculated dependence of the relative concentration of the complex $[(V_{Cd}2X_{Te})_r]$ upon the temperature in Cl- and Br-doped CdTe.

Figure 3.23: Concentration de $V_{Cd}2X_{Te}$ en fonction de la température

dimensions des précipités, qui sont de l'ordre de plusieurs monocouches, rendent un couplage avec le réseau du CdTe assez improbable. Par contre, dans le cas du complexe, le réseau du CdTe forme une matrice dans laquelle se trouve l'entité complexe. Du point de vue vibrationnel, l'entité "chimique" va se coupler avec le réseau de CdTe, tout en ayant son ou ses modes propres, localisés, de vibration. Ce couplage rend alors possible la présence d'une réplique à LO.

De plus, le spectre de luminescence du chlorure de cadmium tel qu'il a été publié⁽³¹⁾.⁽³²⁾ semble exclure une recombinaison à l'énergie de 1.5865 eV (12800 cm^{-1}).

La formation de ce complexe serait donc à la base de la recombinaison non observée, attribuée à celle d'un exciton lié à un complexe isoélectronique (IBE).

Dans cette assertion, le pic D est donc la réplique phonon du complexe neutre, auquel serait aussi lié le pic C, qui disparaît dès que l'exciton passe en dessous de celle de IBE. Cette transition électronique pourrait, d'une façon plus générale, être une caractéristique liée à la formation de complexes, ce qui expliquerait sa présence dans d'autres spectres.

L'utilisation de bromure de cadmium pour effectuer le mélange à déposer pourrait nous permettre de confirmer que la vibration observée ne provient pas du chlorure de cadmium employé. En effet, le mode de vibration du CdCl_2 se situant 131 cm^{-1} , est mesuré à 77 cm^{-1} pour le premier composé.

Par contre, aucune relation évidente n'a été trouvée entre le pic B et ce complexe. La formation d'un complexe lacune de

cadmium doublement ionisée-chlore en site tellure (V_{CdCl_2}), qui est de type accepteur, pourrait en être responsable.

CONCLUSION

Le CdTe monocristallin ou déposé par différentes méthodes de croissance est largement étudié par la technique de la luminescence. Les couches de CdTe déposées par sérigraphie ont donc été caractérisées par cette méthode.

Les spectres obtenus se signalent par la présence des raies excitoniques habituelles, A^0X , D^0X , de même que l'exciton libre, mais à une intensité très faible.

Dans cette région excitonique, nous observons également des raies à 1.585 et 1.581 eV, qui ont été appelés B et C. Des raies ont été parfois observés, à ces énergies, dans la littérature et dans le cas d'un dopage indium, une explication a été avancée par GILLES et al. ⁽²⁰⁾. Nous avons aussi trouvé une raie de recombinaison à plus basse énergie (1.571 eV); NEU⁽¹⁸⁾ avait également observé une raie vers cette énergie.

Nous avons essayé d'expliquer l'origine des raies observées, en effectuant des expériences de luminescence sélective et d'excitation en luminescence. Ces expériences ont mis en lumière un certains nombre de points.

Nous avons tout d'abord observé, en excitation sélective, l'apparition d'une vibration dont l'énergie est de 15.9 meV. Cette vibration est visible sur une bande d'environ 8 meV, avec un maximum d'amplitude correspondant à une excitation de 1.5865 eV.

Cette énergie de 1.5865 eV va se révéler une énergie caractéristique des spectres et nous serons amenés à supposer l'existence d'une transition se produisant à cette valeur, mais non visible sur les spectres de photoluminescence simple.

Les expériences d'excitation en luminescence nous ont confortés dans cette hypothèse.

A la suite de ces expériences, nous proposons comme origine du mode de vibration à l'énergie de 15.9 meV, la formation d'un complexe neutre $V_{Cd}2Cl_{Te}$, dont la recombinaison avec l'exciton se ferait à 1.5865 eV. Sa réplique à 15.9 meV (phonon du $CdCl_2$) explique l'apparition du pic D, d'énergie 1.571 eV. De même, le pic C semble être une transition électronique liée à la formation du complexe.

L'utilisation de $CdBr_2$ pourrait nous donner des indications confortant cette hypothèse, le mode de vibration dans son cas étant de 77 cm^{-1} .

La formation de ce complexe neutre a pour conséquence les phénomènes habituels de compensation rencontrés dans le CdTe et contribue à la résistivité élevée des couches de CdTe sérigraphié.

REFERENCE

- (1) MOLVA E., PAUTRAT J. L., SAMINADAYAR K., MILCHBERG G.,
MAGNEA N.
Phys. Rev. 30 (1984) 3344
- (2) NEU G.
Thèse de Doctorat d'état - Université de Paris VI
(1981)
- (3) ZANIO K
Semiconductors and Semimetals, Vol. 13
(Edité par WILLARDSON R. K. et BEER A.C., Academic
Press, 1978)
- (4) Physics and Chemistry of II-VI Compounds - M. AVEN and
J. S. PRENER (North Holland publishing Company -
Amsterdam 1967)
- (5) MANDEL G.
Phys. Rev. 134 (1964) A1073
- (6) CANALI C., OTTAVIANI G., BELL R. O., WALD F. V.
J. Phys. Chem. Sol. 35 (1974) 1405
- (7) MARFAING Y.
Prog. Semicond. (1983)
- (8) PFISTER J. C.
Revue Phys. Appl. 15 (1980) 707
- (9) CHELIKOVSKY J., COHEN M.
Phys. Rev. B 14 (1976) 556
- (10) HALSTED R. E., LORENZ M. R., SEGALL B.
J. Phys. Chem. Solids 22 (1961) 109
- (11) NOBLANC J. P.

Thèse de doctorat - Faculté des sciences - Université
de Paris (1970)

- (12) LEOPOLD D. J., BALLINGALL J. M., WROGE M. L.
Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1473
- (13) TASKAR N. R., BHAT I.B., GANDHI S.K.
J. Crystal Growth 77(1986) 480
- (14) ZOGG H., BLUNIER S.
Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1531
- (15) BICKNELL R. N., GILES N. C., SCHETZINA J. F.
Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1095
- (16) TRIBOULET R., MARFAING Y.
J. Appl. Phys. 45 (1974) 2759
- (17) BARNES C. E., ZANIO K.
J. Appl. Phys. 46 (1975) 3959
- (18) NEU G.
Communication privée
- (19) MAR H. A., SALANSKY N.
J. Appl. Phys. 56 (1984) 2369
- (20) GILES N. C., BICKNELL R. N. SCHETZINA J. F.
J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3064
- (21) MARFAING Y.
Rev. Phys. Appl. 12 (1977) 211
- (22) KATO H., IGUCHI N., CHIKA S., NAKAYAMA M., SANO N.
J. Appl. Phys. 59 (1986) 588
- (23) LOCKWOOD D. J.
J. Opt. Soc. Am 63 (1973) 374
- (24) ROWE J. M., NICKLOW R. M., PRICE D. L., ZANIO K.
Phys. Rev. B 10 (1974) 671
- (25) PLUMELLE P., VANDEVYVER M.
Phys. Stat. Sol. B 73 (1976) 271

- (26) RUPPIN R., ENGLMAN R.
Rep. Prog. Phys. 33 (1970) 149
- (27) GRIMM A., MARADUDIN, IPATOVA I. P., SUBASHIEV A. V.
J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 775
- (28) BARKER A. S., SIEVERS A. J.
Rev. Mod. Phys. 47 Suppl. 2 (1975) S1
- (29) TALWAR D. N., VANDEVYVER M.
J. Appl. Phys. 56 (1984) 1601
- (30) MAGEE T. J., PENG J., BEAN J.
Phys. Stat. Sol. A 27 (1975) 557
- (31) GHOSH B., MUKHERJEE R. K.
Phys. Stat. Sol. B 102 (1980) K89
- (32) TRUTIA ATH., GHIORDANESCU V., VODA M.
Phys. Stat. Sol. B 70 (1975) K19

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce rapport a consisté en la préparation et la caractérisation de composés II-VI, le tellure de cadmium et le sulfure de cadmium, en utilisant la méthode de la sérigraphie.

La technique de la sérigraphie est une méthode très simple d'emploi et repose essentiellement sur le recuit à haute température, appelé frittage. Dans notre cas, nous avons employé le frittage en phase liquide, avec utilisation du chlorure de cadmium, qui sert également de liant et assure donc l'adhérence au substrat.

Les diffractions de rayons X nous ont permis de voir que chaque produit final correspondait bien au composé désiré et n'ont pas mis en évidence de phases parasites.

Les tentatives de caractérisation chimique ont été rendues infructueuses par la grande rugosité de surface des échantillons, telle que l'ont montrées les images obtenues au microscope électronique à balayage. Sur ces mêmes images, nous remarquons l'apparition de plans cristallins, qui confirme ainsi le redépôt épitaxial prévisible, de par l'analogie de principe existant entre la sérigraphie dans la phase de refroidissement et l'épitaxie en phase liquide.

Les épaisseurs accessibles sont liées aux écrans employés et à la composition du mélange réalisé pour effectuer le dépôt.

En transmission optique, les fronts d'absorption observés correspondent à ceux habituellement trouvés pour le CdTe et le

CdS. Dans le cas du CdTe, nous avons également procédé à des mesures de coefficients d'absorption par la méthode de la déflexion photothermique. Ces mesures semblent toutefois perturbées par la surface de nos échantillons; la valeur de saturation à haute énergie semble en effet trop faible, alors que, à basse énergie, la queue d'absorption persistante est à un niveau trop élevé pour pouvoir s'expliquer en terme d'états dans la bande interdite, uniquement.

Du point de vue électrique, les couches de CdS présentent, à température ambiante, des résistivités de l'ordre de $10^1 \Omega\text{cm}$, que les échantillons aient été refroidis rapidement ou non; par contre, les mobilités sont de l'ordre de $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dans le premier cas et environ $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dans le deuxième. Les échantillons de CdTe présentent des mobilités plus faibles, environ $10^0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Leur résistivité est élevée, suite à un taux de lacune très important et des compensations électriques.

Les mesures effectuées en réalisant une jonction électrolyte-sulfure de cadmium ont fait apparaître des recombinaisons importantes se produisant à l'interface ou dans la zone de charge d'espace. Ce phénomène rend impossible la détermination de longueur de diffusion des porteurs minoritaires par la méthode de GARTNER, qui néglige cette contribution.

La spectroscopie de luminescence a été utilisée sur les couches de CdTe sérigraphiées. Elle a permis de voir qu'on obtenait des spectres de luminescence comportant trois raies supplémentaires, notées B, C et D, par rapport aux spectres généralement relevés pour ce composé.

L'utilisation de la luminescence sélective et de l'excitation en luminescence pour essayer d'expliquer l'origine de ces raies a fait apparaître une vibration d'énergie 15.9 meV. Cette vibration ne pouvait correspondre au CdTe que dans la mesure où c'était un mode de gap (de phonon).

Nous avançons, comme explication de ce mode de vibration, la formation d'un complexe isoélectronique entre une lacune de cadmium doublement ionisée et 2 atomes de chlore substitué en site tellure ($V_{Cd}2Cl_{Te}$). De ce fait, l'entité "chimique" ainsi obtenue dans une matrice de CdTe fait apparaître dans les spectres d'excitation cette vibration -qui correspond à une vibration du $CdCl_2$ -, le couplage avec le phonon LO du CdTe s'expliquant par l'effet de matrice.

De ce fait, ce complexe isoélectronique aurait une recombinaison excitonique (IBE) à 1.5865 eV, non visible sur les spectres de luminescence. La présence du pic D est assignée à une réplique phonon "CdCl₂" de ce complexe. Le pic C est aussi lié au complexe, dans la mesure où il disparaît pour une excitation en dessous de 1.5865 eV.

Par contre, ces expériences ne permettent pas d'avancer une hypothèse sur l'origine du pic B, d'énergie 1.585 eV.

Ce complexe mis à part, nous n'avons donc pas observé de mécanismes particuliers dans nos échantillons sérigraphiés pouvant expliquer les résultats obtenus par IKEGAMI et al. Pourtant, les seuls résultats pouvant permettre d'effectuer une comparaison sont du même ordre; il s'agit des mesures d'effet de transport sur le sulfure de cadmium. On peut donc penser que nos

conditions de travail se rapprochent de celles sous lesquelles ils ont travaillé.

Il faut toutefois signaler que les propriétés de leurs couches doivent certainement varier par la suite, du fait des opérations supplémentaires. Ainsi, les couches de CdS, une fois le recuit effectué, subissent encore un traitement haute température en même temps que les couches de CdTe. Par la suite, il y a encore des recuits de diffusion pour les contacts.

Des expériences de diffusion serait donc intéressantes à faire, en regard des résultats obtenus en luminescence.

Annexe A

ELEMENTS DE REFLEXION A PROPOS
DES CELLULES SOLAIRES CdTe / CdS
OBTENUES PAR SERIGRAPHIE

G. COHEN-SOLAL, M. BARBE et OUMAR KA

Des cellules solaires CdTe / CdS entièrement réalisées par sérigraphie ont fait l'objet d'une étude poussée, par une équipe du groupe MATSUSHITA au Japon. Les différents articles publiés sur le sujet nous montrent une amélioration continue des résultats obtenus, grâce à un souci permanent d'optimisation des diverses étapes de fabrication.

Quelques huit ans après la publication du premier article du groupe, les résultats annoncés font état d'une cellule de 5x.2 cm² dont le rendement intrinsèque s'élève à 12.8 %; un rendement de 9.3 % est également obtenu pour une cellule de dimensions 10x10 cm².

Lorsqu'on met en rapport la simplicité du procédé de fabrication /utilisé et les résultats publiés, force est d'accorder à la méthode un intérêt certain. On est aussi poussé vers une tentative d'analyse des résultats.

A.1 DONNEES PUBLIEES

Une tentative d'explication des résultats publiés (1)-(16) est rendue difficile par l'absence de la plupart des paramètres habituels permettant de vérifier la cohérence des résultats avancés (vitesses de recombinaison, longueurs de diffusion, etc...). Un certain nombre d'éléments ont cependant été relevés.

+ A aucun moment, il n'est fait mention d'un traitement anti-reflets des cellules étudiées; cet élément devra être pris en compte lors de l'analyse.

+ La couche de CdTe obtenue a, sans doute, des qualités cristallines médiocres, vu le procédé de synthèse du CdTe utilisé.

+ On note la formation d'une couche de CdS_xTe_{1-x} qui semble avoir une influence sur la largeur de bande interdite.

+ La jonction pn se forme au-dessus de l'électrode de carbone par diffusion du cuivre contenu dans ce dernier (environ 50 ppm).

+ La mesure d'effet électro-voltaïque indique une jonction à 3 μ m de profondeur. L'épaisseur de la zone neutre n de CdTe est alors certainement très faible, pour expliquer la forme de la réponse spectrale.

+ Les réponses spectrales publiées sont des réponses relatives.

A.2 TENTATIVES D'EXPLICATION

Quelques hypothèses ont été formulées pour expliquer les résultats annoncés.

+ La réponse spectrale s'étend jusqu'à $.9 \mu\text{m}$ sans doute par suite de la formation du composé $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$. On parvient ainsi à collecter des photons au-delà de $.85 \mu\text{m}$ comme le prévoit la largeur de bande interdite du CdTe.

+ La surface active indiquée semble sous-évaluée. Cela pourrait venir d'une diffusion latérale du cuivre dans le CdTe, de telle sorte que la jonction correspond finalement à toute la surface du CdTe.

Par exemple, la surface active de la cellule $5 \times 2 \text{ cm}^2$ serait, non pas de $.78 \text{ cm}^2$, mais de $.92 \text{ cm}^2$. D'où une densité de courant mesurée $I_{\text{ccm}} = 23.7 \text{ mA/cm}^2$ et non 28 mA/cm^2 .

Une surface active plus grande aurait aussi comme effet de diminuer la valeur du rendement, qui passerait de 12.8% à 10.85% .

Ainsi donc, le passage à une surface active $S_A = .92 \text{ cm}^2$ nous donnerait :

$$I_{\text{ccm}} = 23.7 \text{ mA/cm}^2$$

$$\eta_{\text{im}} = 10.8\%$$

+ Les caractéristiques I-V des photopiles ont été obtenues avec un simulateur. On peut penser que la concentration du faisceau donne lieu à des réflexions multiples dans la cellule. Ces réflexions auraient pour effet d'augmenter le flux créant des paires électrons-trous et, par suite, le rendement.

Les calculs effectués indiquent un gain maximum de l'ordre de 4%, ce qui fait passer le flux à 104 mW/cm², là où on croyait avoir 100 mW/cm².

La courbe de réponse de rendement quantique, avec un maximum de 100 à la longueur d'onde de 0.84 μm, nous conduit à $I_{cc0} = 22.6 \text{ mA/cm}^2$ pour 100 mW/cm². Ramenée à 104 mW/cm², la densité de courant de court-circuit est alors $I_{ccr} = 23.5 \text{ mA/cm}^2$.

Cette valeur est en bon accord avec la densité obtenue en corrigeant la surface active. Donc, un gain de l'ordre de 4% nous donne $I_{ccr} = 23.5 \text{ mA/cm}^2 \approx I_{ccm}$.

REMARQUES : - I_{ccr} est obtenue en prenant 100% pour le maximum de rendement quantique; c'est donc ici encore une valeur en excès que nous avons.

- un rendement quantique de 100% entre .52 et .87 μm nous donne $I_{ccm} = 26.1 \text{ mA/cm}^2$ (104 mW/cm² de flux). On voit donc que les 28 mA/cm² semblent d'autant plus excessifs.

- En tenant compte de la réflexion habituelle sur le verre, il faudrait une puissance incidente de l'ordre de 110 mW/cm² pour avoir 104 mW/cm² de flux créant des paires électrons-trous.

Finalement, le rendement obtenu est alors

$$\tau = 23.7 \times 754 \times 606 / 110 = 9.8\%$$

+ Fit de la réponse spectrale

Sur la base de l'hypothèse d'une vitesse de recombinaison à l'interface CdS/CdTe pas très élevée (quelques 10⁴ cms⁻¹), on a essayé de paramétrer la courbe de rendement quantique. Deux voies se sont dégagées :

- épaisseur de zone de charge d'espace de l'ordre de celles trouvées habituellement, soit environ $1 \mu\text{m}$

- zone de charge d'espace large, hypothèse envisagée du fait que les mesures d'effet électro-voltaïque semblent situer la profondeur de jonction à $3 \mu\text{m}$

Le premier cas nous conduit à une mobilité de l'ordre de celle du monocristal et, encore plus surprenant, à des longueurs de diffusion égales ou supérieures à celles du monocristal.

Pour le second cas, on obtient une faible mobilité, mais avec des longueurs de diffusion comparables à celles du monocristal. La contribution de la zone de charge d'espace à la réponse spectrale est largement prédominante.

A.3 CONCLUSION

Il apparaît ainsi qu'en appliquant les théories classiques de la physique du solide, on est conduit à déterminer des grandeurs caractéristiques "équivalentes", de valeurs et de qualités comparables à celles obtenues avec les meilleurs monocristaux !

JANVIER 1985

REFERENCES

- (1) NAKAYAMA N., MATSUMOTO H., YAMAGUCHI K., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2281
- (2) NAKAYAMA N., MATSUMOTO H., NAKANO A., IKEGAMI S., UDA H., YAMASHITA T.
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 703
- (3) NAKAYAMA N., MATSUMOTO H., NAKANO A., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) sup.19-2 161
- (4) NAKANO A., MATSUMOTO H., NAKAYAMA N., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) sup. 19-2 157
- (5) MATSUMOTO H., NAKANO A., UDA H., IKEGAMI S., MIYAZAWA
Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 800
- (6) MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y., NAKANO A., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) sup. 21-2 103
- (7) MATSUMOTO H., NAKANO A., KOMATSU Y., UDA H.,
KURIBAYASHI K., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 269
- (8) UDA H., MATSUMOTO H., KOMATSU Y., NAKANO A., IKEGAMI S.
Proceedings of the 16th IEEE photovoltaic specialists
conference (1982)
- (9) MATSUMOTO H., UDA H., NAKANO A., KOMATSU Y.,
KURIBAYASHI K., IKEGAMI S
National Technical Report 1 (1983) 120 (in japanese)
- (10) MATSUMOTO H., KURIBAYASHI K., KOMATSU Y., NAKANO A.,
UDA H., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 891

- (11) IKEGAMI S., MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y., NAKANO A., KURIBAYASHI K.
Topic number 5 (1983)
- (12) IKEGAMI S., MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y., NAKANO A., KURIBAYASHI K.
Preprint of 5th EC photovoltaic energy conference,
Athens (Greece) (1983)
- (13) UDA H., NAKANO A., KURIBAYASHI K., KOMATSU Y.,
MATSUMOTO H., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1822
- (14) KURIBAYASHI K., MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y.,
NAKANO A., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1828
- (15) UDA H., MATSUMOTO H., KURIBAYASHI K., KOMATSU Y.,
NAKANO A., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1832
- (16) MATSUMOTO H., KURIBAYASHI K., UDA H., KOMATSU Y.,
NAKANO A., IKEGAMI S.
Sol. Cells 11(1984) 367

ADDENDUM

- (17) NAKANO A., IKEGAMI S., MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y.
Sol. Cells 17 (1986) 233
- (18) IKEGAMI S.
Sol. Cells 23 (1988) 89

Annexe B

BIBLIOGRAPHIE SUR LES DEPOTS PAR
SERIGRAPHIE

Un avantage essentiel de la sérigraphie est son faible coût d'utilisation. Elle a donc été employée dans l'électronique, pour la réalisation de contacts.⁽¹⁾

DUBEY a consacré un article de revue⁽²⁾ à cette méthode, dans son utilisation pour fabriquer des cellules solaires avec des hétérojonctions CdTe/CdS (voir ANNEXE A) ou bien, à base de silicium.

Dans le domaine des hétérojonctions, IKEGAMI et al.⁽³⁾ ont également réalisé des cellules CdS/Cu₂S par immersion d'une couche de CdS sérigraphiée dans une solution aqueuse de CuSO₄, avec un rendement annoncé de 9%, pour une surface active de .9 cm².

De même, GARCIA et TOMAR ont réalisé une hétérojonction du type CdS/CuInSe₂⁽⁴⁾.

Avec le silicium, la sérigraphie a été employée aussi bien pour déposer des couches de diffusion ou de champ arrière (BSF), que pour réaliser une couche anti-reflets et, bien sûr, les contacts métalliques.⁽⁵⁾ Le silicium utilisé est monocristallin ou polycristallin.

BÖHM et al.⁽⁶⁾ ont réalisé, avec du silicium, des jonctions Schottky et des homojonctions, en utilisant la recristallisation lors du refroidissement.

Des dépôts de couches de ITO (oxyde d'indium-étain) ont également été obtenus avec cette méthode par SAIM et al.⁽⁷⁾

Signalons enfin la réalisation de couches supra-conductrices sérigraphiées par KOINUMA et al.⁽⁸⁾, avec une température critique $T_c = 42$ K.

- (1) FUNK W.
Philips Res. Rep. 35 (1975) 144
- (2) DUBEY G. C.
Sol. Cells 15 (1985) 1
- (3) MATSUMOTO H., NAKAYAMA N., IKEGAMI S.
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1983) 129
- (4) GARCIA F. J., TOMAR M. S.
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) sup. 22-1 535
- (5) CHEEK G. C., MERTENS R. P., van OVERSTRAETEN R.,
FRISSON L.
IEEE Trans. on Elec. Devices 31 (1984) 602
- (6) BÖHM M., URBANSKI E., DELAHOY A. E., KISS Z.
Sol. Cells 20 (1987) 155
- (7) SAIM H. B., CAMPBELL D. S., AVARITSIOTIS J. A.
Sol. En. Mat. 13 (1986) 85
- (8) KOINUMA H., HASHIMOTO T., KAWASAKI M., FUEKI K.
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L399

**Réalisé avec le concours du Service Imprimerie de la 5ème Circonscription
1, Place Aristide-Briand – 92190 Meudon – Tél. 45 34 75 50 – Téléx 204135**

RESUME

Le dépôt de couches par sérigraphie est d'un intérêt certain pour la fabrication de photopiles solaires du fait de son faible coût. Ce travail est consacré à l'étude des propriétés fondamentales de couches de CdTe et de CdS ainsi déposées.

La sérigraphie se fait en trois étapes : le dépôt de la pâte contenant le semi-conducteur désiré, une opération de séchage et, ensuite, un frittage à haute température.

Les couches obtenues présentent les phases habituelles : cubique pour le CdTe et hexagonale pour le CdS. La rugosité de surface est importante. Les fronts d'absorption observés correspondent aux valeurs usuelles.

Du point de vue des propriétés de transport, le comportement des couches est régi par le modèle à deux phases de Volger, pour les matériaux polycristallins.

En spectroscopie de luminescence, nous avons observé un mode de vibration que nous attribuons à un complexe isoélectronique entre 1 lacune de cadmium doublement ionisée et 2 atomes de chlore substitués en site tellure. Ce complexe étant dans une matrice de CdTe, on observe également un couplage avec le phonon L_0 de ce dernier. Sa formation permet d'expliquer la présence de deux des trois pics supplémentaires observés par rapport au spectre de luminescence habituel du CdTe.

- MOTS CLES :
- semi-conducteurs II-VI
 - $CdCl_2$
 - sérigraphie
 - caractérisation morphologique
 - caractérisation électrique
 - luminescence
 - complexe isoélectronique