

Electronique

S

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

OUN/2602

THESE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE TITRE DE

MAGISTER

EN SCIENCES PHYSIQUES OPTION MICRO-ELECTRONIQUE

PAR

OUNISSI ABDELHAMID

THEME

ETUDE ET REALISATION D'UNE HETEROJONCTION
(N/P) A BASE DE SILICIUM TYPE (P).
[Pb(1-x)Cd(x)S] / [Si]

Soutenu le: 28 11 1994

Devant le jury

F. Houbar	M.C (Université de Constantine)	Présidente
S. Achour	M.C (Université de Constantine)	Rapporteur
A. Merazga	C.C (Université de Biskra)	Examineur
B. Marir	C.C (Université de Constantine)	Examineur
M. S. Aida	C.C (Université de Constantine)	Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE TITRE DE

MAGISTER

EN SCIENCES PHYSIQUES OPTION MICRO-ELECTRONIQUE

PAR

OUNISSI ABDELHAMID

THEME

ETUDE ET REALISATION D'UNE HETEROJONCTION
(NP) A BASE DE SILICIUM TYPE (P).
[Pb(1-x)Cd(x)S] / [Si]

Soutenu le: 28 11 1994

Devant le jury

F. Houbar	M.C (Université de Constantine)	Présidente
S. Achour	M.C (Université de Constantine)	Rapporteur
A. Merazga	C.C (Université de Biskra .)	Examineur
B. Marir	C.C (Université de Constantine)	Examineur
M. S. Aida	C.C (Université de Constantine)	Examineur

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur SLIMANE ACHOUR, maître de conférence à l'université de Constantine, qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre gratitude et de nos sincères remerciements pour son dévouement et la profonde amitié dont il nous a entourés.

Nous tenons aussi à remercier vivement Monsieur ABDELHAMID HARARI maître de conférence à l'université de Constantine, pour sa gentillesse et son accueil chaleureux.

Nous remercions également Monsieur CHAHDI MOHAMED et HAMOUDA CHAABANE, maîtres de conférences à l'université de Batna , qui ont bien voulu s'intéresser à notre travail et nous ont consacré un peu de leur temps.

Toute notre sympathie aux enseignants de l'institut d'électronique et tout le personnel du laboratoire de physique du solide de l'université de Constantine, qui directement ou indirectement ont contribué à l'élaboration de ce travail.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur SLIMANE ACHOUR, maître de conférence à l'université de Constantine, qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre gratitude et de nos sincères remerciements pour son dévouement et la profonde amitié dont il nous a entourés.

Nous tenons aussi à remercier vivement Monsieur ABDELHAMID HARARI maître de conférence à l'université de Constantine, pour sa gentillesse et son accueil chaleureux.

Nous remercions également Monsieur CHAHDI MOHAMED et HAMOUDA CHAABANE, maîtres de conférences à l'université de Batna , qui ont bien voulu s'intéresser à notre travail et nous ont consacré un peu de leur temps.

Toute notre sympathie aux enseignants de l'institut d'électronique et tout le personnel du laboratoire de physique du solide de l'université de Constantine, qui directement ou indirectement ont contribué à l'élaboration de ce travail.

TABLES DES MATIERES

Introduction	01
---------------------	-----------

CHAPITRE PREMIER

" GENERALITES "

I.A Processus optique des S.C	
I.A.1 absorption optique	03
B Les hétérojonctions	
I.B.1 Introduction	09
I.B.2 modèle de base des hétérojonctions (d'Anderson)	12
I.C La conversion photovoltaïque	
I.C.1 effet photovoltaïque	19
I.C.2 rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule	21
I.C.3 schéma équivalent d'une photopile	22
I.C.4 cellule solaire à hétérojonction	23

CHAPITRE II

REALISATION DE LA COUCHE MINCE $Pb(1-x)Cd(x)S$

II.A Préparation du substrat	
II.A.1 nettoyage de surface du substrat-verre	26
II.A.2 nettoyage de surface du substrat-silicium	27
II.A.3 solution d'attaque NH_4F/HF ---	27

TABLES DES MATIERES

Introduction	01
---------------------	-----------

CHAPITRE PREMIER

" GENERALITES "

I.A Processus optique des S.C

I.A.1 absorption optique	03
--------------------------	----

B Les hétérojonctions

I.B.1 Introduction	09
I.B.2 modèle de base des hétérojonctions (d'Anderson)	12

I.C La conversion photovoltaïque

I.C.1 effet photovoltaïque	19
I.C.2 rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule	21
I.C.3 schéma équivalent d'une photopile	22
I.C.4 cellule solaire à hétérojonction	23

CHAPITRE II

REALISATION DE LA COUCHE MINCE $Pb(1-x)Cd(x)S$

II.A Préparation du substrat

II.A.1 nettoyage de surface du substrat-verre	26
II.A.2 nettoyage de surface du substrat-silicium	27
II.A.3 solution d'attaque NH_4F/HF	27

II.B Préparation du film sur le verre	
(caractérisation optique du film)	
II.B.1 détermination de la bande interdite (Eg)	31
II.B.2 la composition chimique du film	
(le taux du cadmium dans le film)	33
II.B.3 préparation du film sur le silicium.	
(réalisation d'hétérojonction.)	36

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE L'HETEROJONCTION

III.A Effet photovoltaïque	
III.A.1 métallisation et contacts	47
III.A.2 dispositif expérimental	48
III.A.3 principe de la méthode de mesure	49
III.A.4 résultats expérimentaux	51
III.A.5 rendement énergétique	52
III.B Effet de la température	
III.B.1 recuit sous air	53
III.B.2 rendement optique	54
III.B.3 recuit sous plasma d'hydrogène	56
III.B.4 le taux de cadmium et le paramètre cristallin	57
III.B.5 la capacité de jonction	60
III.B.6 la concentration des impuretés	63
Conclusion générale	
Références bibliographiques	

- réalisation et caractérisation de la couche mince déposée sur le substrat silicium type (p), par méthode chimique.
- caractérisation de l'hétérojonction [Pb(1-x)Cd(x)S] / Si¹ du point de vue absorption optique et composition chimique.
- effet de la température sur l'hétérojonction [Pb(1-x)Cd(x)S] / Si.

- réalisation et caractérisation de la couche mince déposée sur le substrat silicium type (p), par méthode chimique.
- caractérisation de l'hétérojonction [$\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$] / Si¹ du point de vue absorption optique et composition chimique.
- effet de la température sur l'hétérojonction [$\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$] / Si.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.A Processus optique dans les S.C

Parmi les phénomènes importants étudiés des semi-conducteurs figurent les processus d'interaction des semi-conducteurs avec un rayonnement électromagnétique. dans la catégorie de tels phénomènes il convient de ranger la formation d'un état hors équilibre du gaz électronique sous l'action de l'énergie d'un rayonnement extérieur, et comme conséquence une variation des propriétés électriques du semi-conducteur, ainsi que l'émission d'un rayonnement dont la source est constituée par l'état excité du semi-conducteur.

I.A.1 Absorption optique d'un semi-conducteur

Lorsqu'un flux lumineux parcourt une distance (x) dans un corps, son intensité décroît exponentiellement suivant la loi de Bouguer-Lambert [1, 2, 5, 6, 12, 33]:

$$J(x) = J(0)(1 - R).Exp(-\alpha x) \quad (I.1.1)$$

R est le coefficient de réflexion. le coefficient (α) qui exprime la probabilité d'absorption d'un photon sur une unité de longueur est le coefficient d'absorption .le spectre d'absorption optique d'un semi-conducteur (variation de α en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie de la lumière incidente), se détermine par la nature et la concentration des centres d'absorptions. ces derniers peuvent être constitués par les électrons libres et liés du corps, ainsi que par le réseau cristallin. on peut distinguer plusieurs types d'absorption optique, la figure (A.1) représente schématiquement le spectre d'absorption optique d'un semi-conducteur et montre les principales bandes d'absorption (à des échelles arbitraires).

- la région 1 représente l'absorption fondamentale
- la région 2 représente l'absorption de transition indirecte
- la région 3 représente l'absorption due aux impuretés
- la région 4 représente l'absorption liée à l'excitation des atomes d'impuretés (formation d'excitons).
- la région 5 représente l'absorption due à l'augmentation de l'énergie vibrationnelle du réseau .

L'absorption fondamentale (principale) de la lumière (région 1 de la figure A.1) est liée au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (fig A.2) grâce à l'énergie des photons de rayonnement, pour la réalisation de ce passage, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$).

à des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde limite (c'est-à-dire $h\nu < E_g$) le coefficient d'absorption (α) accuse une brusque décroissance, au contraire à des longueurs d'onde inférieures à la valeur limite l'absorption propre devient prépondérante et le coefficient (α) prend une valeur nettement plus grande que pour les autres types d'absorption. dans le cas de forte énergie des photons ($h\nu > E_g$) il se produit en plus de l'absorption fondamentale encore une absorption liée à l'excitation des oscillations collectives des électrons de valence, ainsi qu'au passage des électrons dans la bande de conduction depuis des bandes situées en dessous de la bande de valence.

L'énergie de formation d'excitons étant plus faible que l'énergie de passage d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction .l'absorption excitonique se caractérise par des pics étroits situés près du bord d'absorption fondamentale (dans la région 2).les oscillations des atomes et les défauts du réseau provoquent un élargissement des pics excitoniques qui peuvent se recouvrir de façon notable avec la région d'absorption fondamentale (régions 1 et 2).lors des transitions bande à bande on distingue des transitions directes et

indirectes d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction figures (A.3). dans la transition directe le minimum absolu dans la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de la zone de Brillouin. (figure A.3.a). alors dans la transition indirecte le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés aux différents points de la zone de Brillouin (fig.A3.b).

dans ce dernier cas la transition exige la participation du réseau c'est-à-dire l'absorption ou l'émission d'un phonon. l'énergie minimale des photons nécessaire pour assurer une transition indirecte d'un électron est :

$$h\nu = E_g \pm E(\text{phonon})$$

le signe (-) correspond à l'absorption d'un phonon

le signe (+) correspond à l'émission d'un phonon

il est facile de constater sur la figure (A.3) que l'énergie dépensée pour une transition indirecte est plus faible que celle pour une transition directe. la probabilité de transition indirecte est faible, car leur réalisation exige qu'en un seul point se rencontrent non pas deux (photon et électron) comme dans la transition directe; mais trois (photon, électron et phonon) c'est pourquoi le coefficient d'absorption lié aux transitions indirectes est relativement peu élevé.

Du point de vue microscopique, on exprime le coefficient d'absorption, en termes de probabilité de transition sur des états quantiques.

si un champ électromagnétique de fréquence (ω) induit un nombre P_{ij} de transitions par unité de volume et de temps, de l'état "i" à l'état "j", alors l'énergie " dI " absorbée par un milieu d'épaisseur " dx " est donnée par [6, 2] :

$$-dI = \partial I \cdot dx = h \cdot \omega \cdot \sum P_{ij} \cdot dx \quad (1.1.2)$$

les P_{ij} étant calculées, en mécanique quantique, par l'approximation du premier ordre de la théorie des perturbations [6, 2].

La probabilité de transition d'un électron pour une unité de volume d'un état de vecteur d'espace K_1 vers une unité de volume d'un état de vecteur d'espace K_2 et pour une unité de temps est donnée par [6, 2]:

$$W = \frac{16\pi^2 h^2 e^2 K_2^2 \cdot \text{Cos}(\theta) \cdot \mu \cdot q}{c \cdot \epsilon \cdot M_0^2 \cdot \omega} \quad (1.1.2)$$

avec

$$\omega = c \cdot g \quad , \quad q = \frac{c \cdot \epsilon \cdot E_0^2}{8\pi \cdot \mu \cdot \omega} \quad \text{et} \quad \theta = (A, K_2)$$

où A représente le potentiel vecteur du champ de rayonnement et q représente le flux de photons.

Pour une transition optique directe il y a conservation d'impulsion :

$$K_2 = K_1 + K$$

Pour une transition optique directe et permise de la bande de conduction à la bande de valence le coefficient d'absorption est donné par [6, 2]:

$$\alpha = B \cdot (h \cdot \omega - E_g)^{1/2} \quad (1.1.4)$$

avec

$$B = \frac{2 \cdot e^2 \cdot (P_{nn}(0))^2 \cdot (2 \cdot M_{red}^*)^{3/2}}{h^3 \cdot \pi^3 \cdot c \cdot M_0^2 \cdot \mu \cdot \omega}$$

par contre pour une transition directe et interdite, le coefficient d'absorption est donné par [6, 2]:

$$\alpha = A.(h.\omega.-E_g)^{3/2} \quad (I.1.5)$$

avec

$$A = \frac{2.e^2.(2.M_{red}^*)^{5/2}}{3.\pi.^3.h^3.c.\omega.\mu.M_0^{*2}}$$

Pour certains semi-conducteurs, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ne coïncident pas à l'origine de l'espace des K (fig.A3.b), Pour ce type de structure, il peut y avoir des transitions indirectes entre les bandes de valence et les bandes de conduction. lors de ces transitions il y a conservation de l'impulsion et de l'énergie :

$$K_2 = K_1 + K(\text{phonon}) + K(\text{photon})$$

$$E_2(K_2) = E_1(K_1) + h.\omega + h.\omega(\text{phonon})$$

si le système excité passe par un état intermédiaire I ou I' (fig.A3.b) existant pendant une durée très faible, le principe de conservation de l'énergie peut faire défaut, en raison du principe d'incertitude [12, 2]. les états I ou I' sont dits virtuels. pour une absorption optique accompagnée de transitions indirectes permises, le coefficient d'absorption est donné par [6, 2]:

$$\alpha = A \frac{(h\omega + h\omega(\text{phon}) - E_g)^2 + (h\omega - h\omega(\text{phon}) - E_g)^2 \text{Exp}\left(\frac{h\omega(\text{phon})}{KT}\right)}{\text{Exp}(H\omega(\text{phon}) / KT) - 1}$$

relation (I.1. 6)

par contre, pour une absorption optique accompagnée de transitions indirectes interdites, le coefficient d'absorption est donné par [6 ,2]:

$$\alpha = B \frac{(h\omega + h\omega(ph) - E_g)^3 + (h\omega - h\omega(ph) - E_g)^3 \cdot \text{Exp}(h\omega(ph) / KT)}{\text{Exp}(h\omega(ph) / KT) - 1}$$

relation (I.1.7)

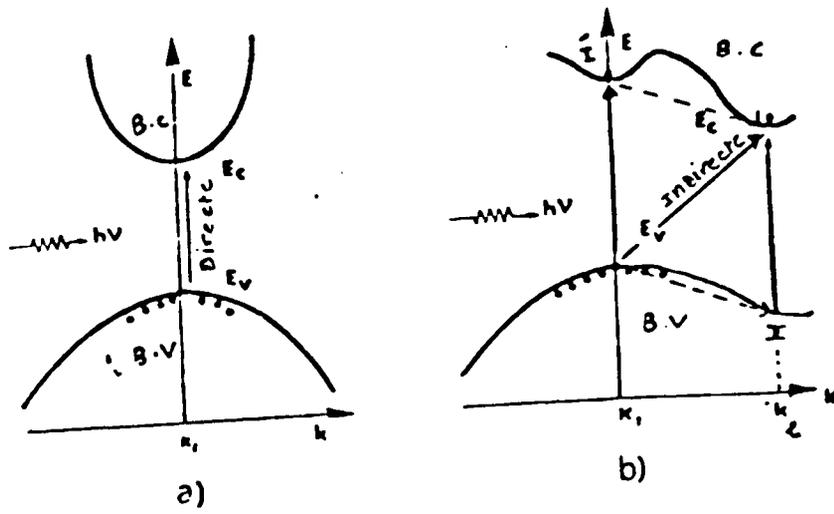


Figure A.3

- Absorption optique d'un photon par un matériau S.C
- a) structure de bande directe (verticale)
 - b) structure de bande indirecte (oblique)

I.B Les hétérojonctions

I.B.1 Introduction

Une homojonction est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouve deux régions dopées différemment, l'une de type (n) et l'autre de type (p). par contre une hétérojonction est la mise en contact de deux semi-conducteurs de natures différentes et de types opposés.

Dans un semi-conducteur une variation de concentration d'impureté du même type, ne permet pas d'obtenir une barrière de potentiel assez élevée; elle est de l'ordre de (0.15 eV) dans le Silicium pour un dopage variant de 10^{16} à 10^{19} cm^{-3} , une jonction permet d'augmenter considérablement cette valeur.

l'apparition de cette barrière provient du fait qu'à l'équilibre les niveaux de Fermi dans les deux types de matériaux s'alignent, ceci reste vrai si les deux semi-conducteurs sont différents on obtient alors une hétérojonction. les barrières de potentiel introduites dans le diagramme de bande d'énergie par la différence entre les énergies-gaps des deux semi-conducteurs constituant l'hétérojonction permettent l'apparition de nouveaux mécanismes électroniques d'où l'intérêt scientifique de la recherche dans le domaine des hétérojonctions.

pour que deux semi-conducteurs soient utilisés dans une hétérojonction il est nécessaire d'avoir un certain degré d'adaptation entre les deux réseaux cristallins de ces deux corps semi-conducteurs.

on notera que deux semi-conducteurs qui présentent respectivement des structures cristallines cubique et hexagonale peuvent être considérées comme hétérojonction à cause de la similitude qui existe entre ces deux structures.

I.B.2 modèle de base des hétérojonction (modèle d'Anderson)

Plusieurs modèles ont été développés pour étudier le flux du courant dans les hétérojonctions semi-conductrices. le modèle de base utilisé, est celui proposé par Anderson (1962) [2,3,4], ce modèle considère que dans une hétérojonction le courant est entièrement dû à l'injection de porteurs au dessus des barrières existantes dans les bande de conduction et de valence après jonction des semi-conducteurs considérés.

mais en réalité le courant est constitué par trois courants différents :injection, tunnel et recombinaison .

Considérons deux semi-conducteurs le premier de type (n) et le second de type (p), caractérisés par les affinités électroniques χ_1 et χ_2 , les gaps (E_{g1}) et (E_{g2}) et les travaux d'extraction ϕ_1 et ϕ_2 , en l'absence de tout contact, les diagrammes énergétiques dans chacun des semi-conducteur, sont représentés sur la figure (B.1.a).les deux semi-conducteurs étant indépendants, la distribution des électrons dans chacun d'eux est indépendante de l'autre, de sorte que les distributions sont caractérisées par les deux niveaux de Fermi différents.

Lorsque les deux semi-conducteurs, sont en contact, ils échangent des électrons du type (n) vers celui du type (p) de manière à réaliser l'alignement des niveaux de Fermi, cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître comme dans la jonction P/N , une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel qui arrête la diffusion des porteurs de charges et définit l'état d'équilibre.

Le diagramme énergétique de l'hétérojonction est représenté sur la figure (B.1.b), le champ électrostatique est discontinu au niveau de l'interface à cause de la différence des milieux des semi-conducteurs mis en contact.

Quand on soumet cette hétérojonction à un voltage extérieur (V_a) la résolution de l'équation de Poisson donne les largeurs de transition dans les deux semi-conducteurs :- dans la région du S.C 1 du type (n)

$$X_0 - X_1 = \frac{(2 \cdot N_{a2} \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{d1} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.1)$$

- dans la région du S.C 2 du type (p)

$$X_2 - X_0 = \frac{(2 \cdot N_{d1} \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{a2} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.2)$$

la largeur totale de la région de transition est alors de :

$$W = X_2 - X_1 = \frac{(2 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot (N_{a2} + N_{d1}))^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{d1} \cdot N_{a2} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.3)$$

les tensions supportées par chacune des substances semi-conductrices formant l'hétérojonction lors de l'application d'une tension extérieure (V_a) sont données par :

$$V_n = V_{d1} - V_1 \quad (1.2.4)$$

$$V_p = V_{d2} - V_2 \quad (1.2.5)$$

avec

V_n tension totale du S.C du type (n)

V_p tension totale du S.C du type (p)

V_1 portion de V_a supportée par le S.C 1 (type n)

V_2 portion de V_a supportée par le S.C 2 (type p)

Quand on soumet cette hétérojonction à un voltage extérieur (V_a) la résolution de l'équation de Poisson donne les largeurs de transition dans les deux semi-conducteurs :- dans la région du S.C 1 du type (n)

$$X_0 - X_1 = \frac{(2 \cdot N_{a2} \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{d1} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.1)$$

- dans la région du S.C 2 du type (p)

$$X_2 - X_0 = \frac{(2 \cdot N_{d1} \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{a2} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.2)$$

la largeur totale de la région de transition est alors de :

$$W = X_2 - X_1 = \frac{(2 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot (N_{a2} + N_{d1}))^{1/2} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}}{(q \cdot N_{d1} \cdot N_{a2} \cdot (\epsilon_1 \cdot N_{d1} + \epsilon_2 \cdot N_{a2}))^{1/2}} \quad (1.2.3)$$

les tensions supportées par chacune des substances semi-conductrices formant l'hétérojonction lors de l'application d'une tension extérieure (V_a) sont données par :

$$V_n = V_{d1} - V_1 \quad (1.2.4)$$

$$V_p = V_{d2} - V_2 \quad (1.2.5)$$

avec

V_n tension totale du S.C du type (n)

V_p tension totale du S.C du type (p)

V_1 portion de V_a supportée par le S.C 1 (type n)

V_2 portion de V_a supportée par le S.C 2 (type p)

$$V_1 + V_2 = V_a$$

on montre que $V_1 = K_1.V_a$ et $V_2 = K_2.V_a$

avec

$$K_1 = 1 - K_2 \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{\epsilon_1 \cdot Nd_1}{\epsilon_1 \cdot Nd_1 + \epsilon_2 \cdot Na_2} \quad (1.2.6)$$

la tension relative supportée par chacun des S.C est donnée par

$$\frac{V_n}{V_p} = \frac{Na_2 \cdot \epsilon_2}{Nd_1 \cdot \epsilon_1} \quad (1.2.7)$$

si la barrière des trous (ΔE_v) est inférieure à celle des électrons (ΔE_c), et si on suppose qu'il n'y a pas de collisions des trous dans la région ($X_0 - X_1$), et en considérant le flux des courants à l'équilibre on obtient la relation suivante :

$$A_1 \cdot \text{Exp}(-(\Delta E_v - q \cdot V_{d1}) / KT) = A_2 \cdot \text{Exp}(-q \cdot V_{d2} / KT) \quad (1.2.8)$$

avec A_1 et A_2 des constantes dépendantes des niveaux d'impuretés et des masses effectives des porteurs .

Pour $V_2 \gg KT$ et puisque la barrière des trous (ΔE_v) est inférieure à celle des électrons (ΔE_c), alors les porteurs qui dominent sont les trous et on montre dans ces conditions que la relation entre le courant et la tension est de la forme:

$$I = A \cdot \text{Exp}\left(-\frac{q \cdot V_{d2}}{KT}\right) \cdot \left(\text{Exp}\left(\frac{q \cdot V_2}{KT}\right) - \text{Exp}\left(-q \cdot \frac{V_1}{KT}\right)\right) \quad (1.2.9)$$

avec

$$A = Ct \cdot S \cdot q \cdot Na2 \cdot \left(\frac{\Delta P}{T_p}\right)^{1/2}$$

Ct : coefficient de transmission

S : surface d'injection

cette relation est valable si le courant est constitué uniquement par les porteurs injectés d'un S.C vers l'autre.

Par ailleurs [23,31,32,40], la capacité de jonction par unité de surface associée à la région de transition est donnée par la formule suivante:

$$C = \frac{(q \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot Nd1 \cdot Na2)^{1/2}}{(2 \cdot (\epsilon_1 \cdot Nd1 + \epsilon_2 \cdot Na2))^{1/2} \cdot (Vd - Va)^{1/2}} \quad (I.2.10)$$

si $Na2 \gg Nd1$ et dans la mesure où les constantes diélectriques sont du même ordre de grandeur pour tous les semi-conducteurs

$$C = \frac{(q \cdot \epsilon_1 \cdot Nd1 / 2)^{1/2}}{(Vd - Va)^{1/2}} \quad (I.2.11)$$

$$C = \frac{85 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\epsilon_R \cdot Nd}}{(Vd - Va)^{1/2}}$$

Vd , et Va en volt

C en pF

Nd par centimètre cube

ϵ_R permittivité diélectrique relative

donc selon ce modèle de base, si l'on porte en coordonnées linéaires les valeurs de $(1/C^2)$ en fonction de celles de (V_a) .

$$1/C^2 = \frac{2.(V_d - V_a)}{q.\epsilon_1.Nd1} \quad (I.2.12)$$

on doit avoir une droite de pente :

$$P = \frac{q.\epsilon_1.\epsilon_2.Nd1.Na2}{2.(\epsilon_1.Nd1 + \epsilon_2.Na2)} \quad (I.2.13)$$

et si $Na2 \gg Nd1$ cette pente est :

$$P = \frac{2}{q.\epsilon_1.Nd1} \quad (I.2.14)$$

cette droite coupe l'axe des abscisses en $V = V_d$.

D'autre part selon la théorie élémentaire des jonctions abrupte et graduelle linéaire [3 , 4], la capacité de jonction par unité de surface est proportionnelle à :

$$\frac{1}{(V_d - V_a)^n}$$

où

$n = 1/2$ dans le cas d'une jonction abrupte

$n = 1/3$ dans le cas d'une jonction graduelle linéaire

et si on considère l'hétérojonction (N/P) Sc1-Sc2 avec Sc2 à la masse comme jonction abrupte, la capacité de jonction par unité de surface est donnée par [4]

$$C = ((2.N1 / q) \times (Vd1 + Va))^{-1/2} \quad \text{pour } Va > 0 \quad (I.2.15)$$

$$C = ((2.N2 / q) \times (Vd2 - Va))^{-1/2} \quad \text{pour } Va < 0 \quad (I.2.16)$$

il se peut que $(Na - Nd) = f(x)$ n'est pas constante ou l'hypothèse de la linéarité de $f(x)$ n'est plus satisfaite dans ce cas la capacité de jonction est proportionnelle

à $\frac{1}{(Vd - Va)^n}$ avec " n " un réel positif à déterminer.

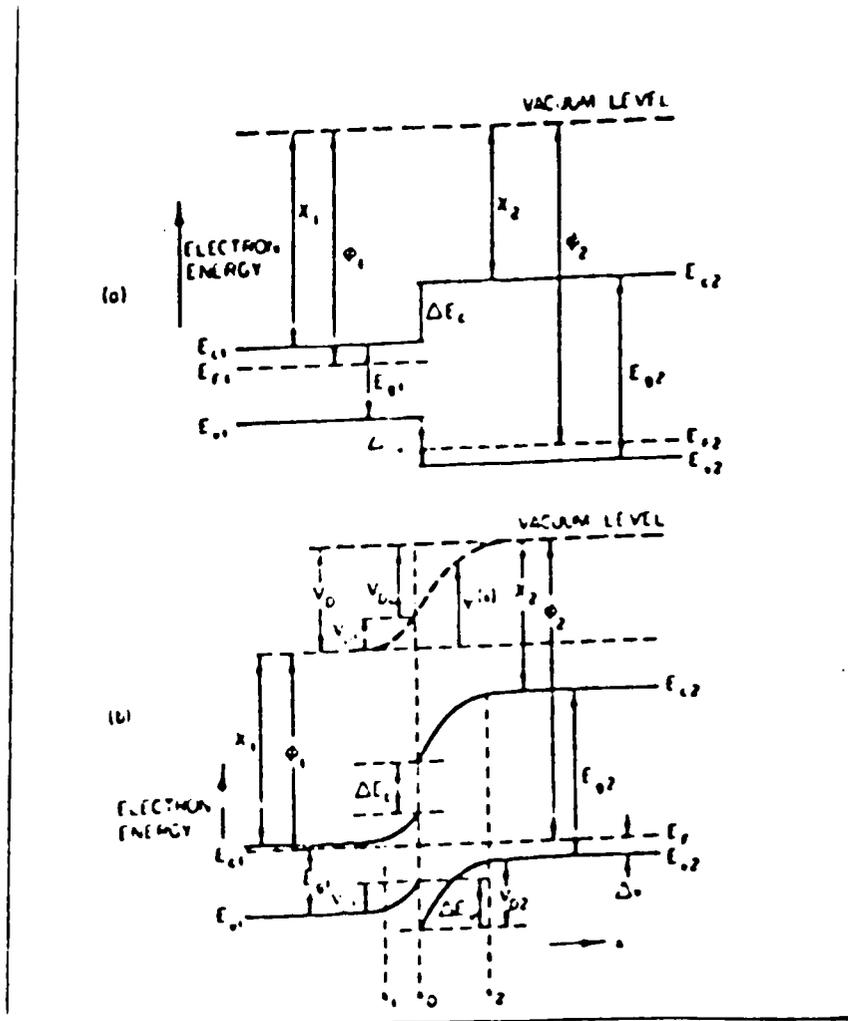


Figure B.1

Bandes d'énergie de deux semi-conducteurs différents

a) isolés

b) en contacts (hétérojonction)

I.C La conversion photovoltaïque

I.C.1 Effet photovoltaïque

Parmi la liste des domaines d'application de l'hétérojonction figure la conversion photovoltaïque, le but de la structure photovoltaïque est de créer un champ électrique interne dont le rôle est de séparer l'électron et le trou photogénérés, dans un semi-conducteur, éclairé avec des photons dont l'énergie ($h.v$) est suffisante ($h.v \geq E_g$) ce qui provoque une augmentation de la conductivité ce champ électrique interne peut être obtenu en créant une barrière de potentiel dans le matériau, pour cela il suffit de modifier la position du niveau de Fermi par rapport aux bords de la bande interdite, cette modification peut se réaliser de la façon suivante:

- par variation de dopage ce qui conduit à la jonction p/n .
- par variation de la composition du matériau ce qui conduit aux structures à bande interdite variable .
- par variation des deux ce qui conduit aux hétérojonctions.

Considérons une jonction p/n dont le plan de la jonction métallurgique est suffisamment proche de la surface extérieure, pour que le flux lumineux reste important de part et d'autre de la jonction, les électrons et les trous créés par les photons dans la région de la jonction, sont rapidement séparés par un champ électrique interne avant de pouvoir se recombiner, ils provoquent l'apparition d'un courant supplémentaire, dont l'intensité (I_{ph}) est pratiquement indépendante de la tension (V_o) appliquée à la jonction, et circule toujours dans le sens ($n \rightarrow p$), donc en sens inverse du courant direct .

la caractéristique $I = f(v)$ de la jonction éclairée (figure.C.1.a) nous donne donc pour la partie directe ($V_0 > 0$) [1, 33, 36] :

$$I = I_0 \cdot (\text{Exp}(qV_0 / KT) - 1) - I_{ph} \quad (1.3.1)$$

et pour la partie inverse ($V_0 < 0$) : $I = -I_{ph}$

avec les conventions de signe adoptées pour la tension V_0 et le courant I , la puissance électrique reçue par la jonction est négative en fait la jonction fournit la puissance électrique au circuit extérieur , puissance qu'elle emprunte évidemment au rayonnement cette condition est remplie le long de la branche (AB) de la caractéristique $I=f(v)$ où la jonction est un générateur continu ou cellule photovoltaïque.

en circuit ouvert, $I = 0$ (point B), il apparaît une différence de potentiel d'autopolarisation [1, 23, 36]:

$$V_{co} = (KT / q) \cdot \text{Log}(1 + \frac{I_{ph}}{I_0}) \quad (1.3.2)$$

alors qu'en court-circuit $V_0 = 0$ (point A) on obtient un courant

$$I_{cc} = -I_{ph}$$

dans ces deux cas extrêmes la puissance photovoltaïque est nulle .

il existe donc un point (p) de la caractéristique $I=f(v)$ entre A et B, tel que la puissance ($P = V.I$) est maximum.

la caractéristique $I = f(v)$ est généralement appelée courbe de puissance d'une cellule, et elle est représentée conventionnellement avec un courant de court-circuit positif (fig.C.1.b) et lorsqu'elle est déterminée on obtiendra facilement:

- le point de fonctionnement suivant la charge (R_c)
- la puissance maximale $P_m = I_m.V_m$
- le facteur de forme $F_f = (I_m.V_m) / (I_{cc}.V_0)$
- le rendement de la cellule (a)

I.C.2 Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule

On définit le rendement de conversion de la cellule en puissance comme suit

$$\alpha = \frac{P_s}{P_o} \quad (I.3.3)$$

P_s : puissance fournie par la cellule au circuit extérieur

P_o : puissance fournie par la source et reçue par la cellule

$$\alpha = (I_m \cdot V_m) / P_o = (E_g \cdot I) / (q \cdot P_o) \quad (I.3.4)$$

q charge d'un électron

compte tenu du compromis inévitable de la courbe $I = f(E_g)$

(I est inversement proportionnel à E_g), le rendement en puissance d'une cellule photovoltaïque est limité, et en tenant compte d'autres facteurs de pertes ce rendement sera encore plus atténué, les principaux facteurs de pertes sont :

- absorption incomplète des photons
- excès d'énergie incidente
- réflexion a la surface
- rendement de collecte (quantique)
- facteur de tension
- facteur de forme (de courbe)
- résistance interne série (R_s)

la figure (C.2) présente les résultats du calcul effectué par Ritter [1] du rendement (α) d'une jonction photovoltaïque en fonction du gap (E_g) et de la concentration des atomes donneurs et accepteurs tout en utilisant certaines hypothèses simplificatrices:

E_g constant, pas de lumière réfléchi et la résistance interne série nulle.

on constate que l'optimum de rendement est obtenu au voisinage de la valeur de $E_g = 1.5$ ev.

I.C.3 Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque [1,34,36]:

la cellule photovoltaïque en fonctionnement branchée sur une charge (R_c) est une photopile, son schéma équivalent est donné par la figure (C.3), dans laquelle

- I_{ph} photocourant crée dans la structure par une partie du rayonnement absorbé.
- I_d courant direct d'obscurité de la jonction.
- I courant généré par la cellule et fourni à la charge (R_c).

$$I = I_{ph} - I_d \quad (I.3.5)$$

- V_j tension apparaissant au niveau de la jonction .
- R_s résistance interne série, due à la masse du matériau S.C et aux électrodes (contacts ohmiques).
- R_{sh} résistance shunt qui caractérise un courant de fuite entre grille supérieure et contact arrière.

I.C.4 Cellule solaire à hétérojonction

Considérons une hétérojonction constituée par deux S.C de gaps E_{g1} et E_{g2} tel que $E_{g1} > E_{g2}$ [4], (fig.C4) .

Lorsque le premier S.C reçoit un photon d'énergie comprise entre E_{g1} et E_{g2} ce photon passe librement à travers le premier S.C de gap E_{g1} .

ce photon est absorbé très proche de la jonction métallurgique du côté du S.C de gap E_{g2} avec la création des paires électron-trou à l'interface de deux S.C . et les porteurs de charges seront collectés par la suite sous l'effet du champs interne de l'hétérojonction, dans ce genre de cellule le premier S.C est considéré comme une fenêtre à travers laquelle passe le photon pour être enfin absorbé à l'interface des deux S.C .

L'avantage des cellules solaires à hétérojonction réside essentiellement dans l'optimisation du gap par variation de la concentration des éléments du composé semi-conducteur d'une part et de la réduction des pertes dues à la recombinaison près de la surface d'autre part .(car la surface d'un S.C est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons, non satisfaites, des atomes absorbés et d'autres défauts caractéristiques.) et également la réduction des pertes dues à la résistance de la couche latérale.

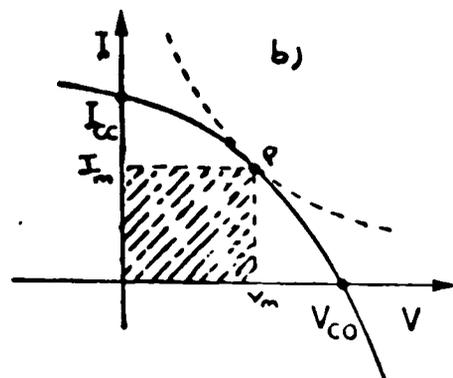
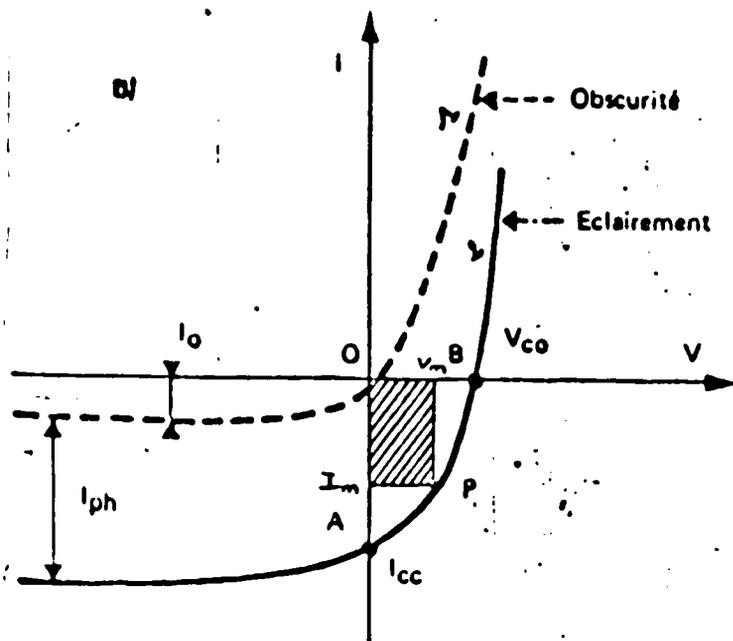


Figure A.1:
 Caractéristiques courant-tension d'une photopile
 a) courbe 1 : à l'obscurité
 courbe 2 : sous éclairement
 b) représentation conventionnelle avec courant de court-circuit positif. Le point de fonctionnement est défini par l'intersection de la caractéristique $I(V)$ et de l'hyperbole $P_m = I_m V_m$

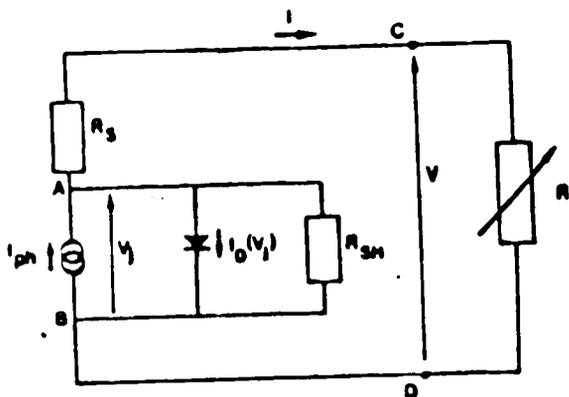


Figure A.3:
 Schéma équivalent d'une photopile

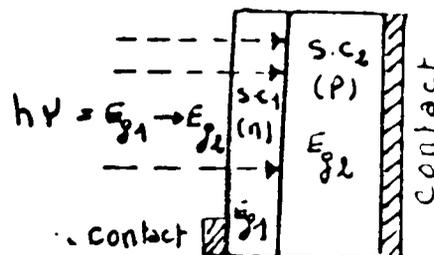


fig : C.4

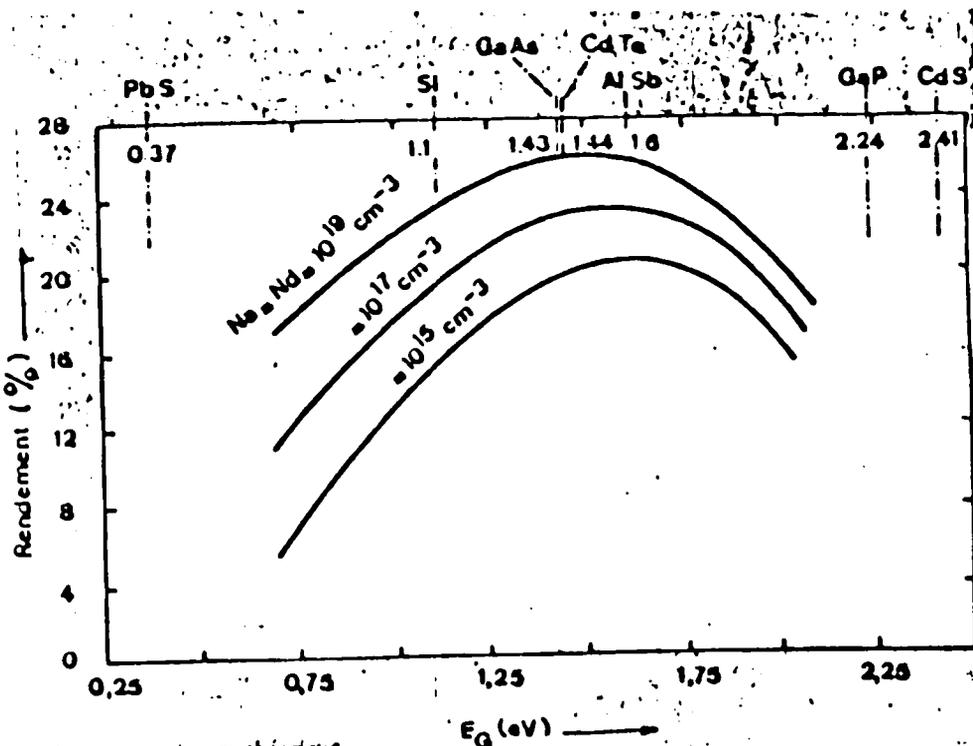


Figure A.2: Rendement maximum théorique de la conversion photovoltaïque en fonction de la largeur de bande interdite et pour différents dopages.

cellule solaire à hétérojonction

En fin les contaminations atomiques sont présents sous forme de métaux lourds (tel que Au, Ag, Cu, ...) ou sous forme de complexe leur élimination nécessite généralement un agent réactant qui permet leur décomposition de l'état complexe à l'état ionique. la présence de ces contaminants peut affecter sérieusement la durée de vie de porteurs de charges.

II.A.1 Nettoyage de surface du substrat -verre-

Le nettoyage du verre qui est utilisé comme substrat pour la déposition de la couche mince semi-conductrice $Pb(1-x)Cd(x)S$ a pour but d'éliminer les impuretés moléculaires, et ioniques. nous procédons de la façon suivante:

1- nettoyage dans un solvant organique

- Acétone
- Bichromate de potassium $K_2(Cr_2O_7)$ en milieu sulfurique (H_2SO_4 , eau distillée)

2- capter les ions alcalines

- HCl à 10 %

3- rinçage à l'eau désionisée afin d'améliorer la dissolution des produits à rincer .

En fin l'échantillon est introduit presque immédiatement après séchage dans la solution pour éviter de nouvelles pollutions .

CHAPITRE II

REALISATION PRATIQUE DE LA COUCHE MINCE DU $Pb(1-x)Cd(x)S$

II.A Préparation du substrat

Avant chaque manipulation, les échantillons et témoins sont préalablement et systématiquement choisis, découpés, préalable à l'opération de nettoyage.

Nettoyage de surface:

Il est primordial de bien nettoyer la surface du substrat avant la déposition de la couche mince. car la moindre impureté ou poussière induira des défauts dans la couche.

Les contaminations de surface qui peuvent être présent se classent entre trois formes typiques: moléculaires, ioniques et atomiques. le premier type de contamination regroupe toute sorte de cire, résine et graisse naturelle ou synthétique, créés pendant les opérations mécaniques de découpe et polissage des plaquettes. ils peuvent être aussi déposés par les graisses de la main ou durant l'exposition du substrat à l'air ambiant, ou pendant le stockage.

La présence de ces contaminants organiques sur les surfaces introduit une dérive importante des caractéristiques physiques des structures. et les éléments organiques insolubles dans l'eau tendent à rendre les surfaces hydrophobes, gênant l'élimination des impuretés ioniques ou métalliques absorbés et également l'opération de déposition sur cette surface.

Les impuretés ioniques peuvent être générées lors du décapage chimique et après rinçage prolongé à l'eau; ces contaminations sont nuisibles à cause de leur possibilité de déplacement sous l'effet d'un champ électrique ou à haute température. elles peuvent créer des couches d'inversion, des fuites en surface et des dérivés importantes.

En fin les contaminations atomiques sont présents sous forme de métaux lourds (tel que Au, Ag, Cu, ...) ou sous forme de complexe leur élimination nécessite généralement un agent réactant qui permet leur décomposition de l'état complexe à l'état ionique. la présence de ces contaminants peut affecter sérieusement la durée de vie de porteurs de charges.

II.A.1 Nettoyage de surface du substrat -verre-

Le nettoyage du verre qui est utilisé comme substrat pour la déposition de la couche mince semi-conductrice $Pb(1-x)Cd(x)S$ a pour but d'éliminer les impuretés moléculaires, et ioniques. nous procédons de la façon suivante:

1- nettoyage dans un solvant organique .

- Acétone
- Bichromate de potassium $K_2(Cr_2O_7)$ en milieu sulfurique (H_2SO_4 , eau distillée)

2- capter les ions alcalines

- HCl à 10 %

3- rinçage à l'eau désionisée afin d'améliorer la dissolution des produits à rincer .

En fin l'échantillon est introduit presque immédiatement après séchage dans la solution pour éviter de nouvelles pollutions .

II.A.2 Nettoyage de surface du substrat –silicium –

Le silicium monocristallin de résistivité (7 ohm.cm) de type (p) qui est utilisé comme substrat pour la déposition de la couche mince $Pb(1-x)Cd(x)S$ afin d'obtenir l'hétérojonction (N/P) est nettoyé de la même façon que le substrat-verre mais en plus il est attaqué par une solution d'attaque NH_4F/HF [13] afin d'éliminer la couche très mince de la silice (SiO_2) (oxydation natif) et de retrouver le type original de matériau de base. et ensuite il est introduit presque immédiatement dans la solution après rinçage à l'eau désionisée et séchage.

II.A.3 Solution d'attaque NH_4F/HF [13]

1- on mélange huit (8) parties pondérables de NH_4F pour quinze (15) d'eau désionisée et on agite jusqu'à dissolution et on filtre ensuite la solution

2- on ajoute le HF dans la solution dans le rapport de quatre (4) volume de solution NH_4F pour un volume de HF, le nouveau mélange est bien agité et conservé dans les bouteilles de polyéthylène propres et parfaitement étanches.

II.B Préparation du film sur le verre [9, 11]

Le substrat est immergé presque immédiatement après le nettoyage et bien centré dans une solution aqueuse constituée par l'acétate de plomb (400 g/litre), l'acétate de cadmium (300 g/l) et de thiourée (100 g/l) [9], le tout est mélangé et agité pendant 5 à 10 minutes.

le PH de la solution est ajusté à une valeur supérieure ou égale à 10 par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium par gouttes.

la solution est agitée et chauffée à une température donnée par un agitateur magnétique chauffant.

Le dépôt (film) est obtenu après un temps donné à partir de la valeur de PH égale à 10. la qualité du film dépend des paramètres de réalisation :

- le PH
- la Température
- le Temps
- la Concentration du cadmium dans le film
- l'état de surface du substrat

l'épaisseur du film est proportionnelle à la température et au temps de déposition. pour une épaisseur donnée, plus la température augmente plus le temps diminue.

L'uniformité du dépôt dépend du bon choix des paramètres de réalisation d'une part et d'autre part du mouvement de l'ensemble solution, substrat, de l'ajustement, de concentration des solutions des composés de base, de la pureté des poudres utilisées et de l'état de surface.

Après plusieurs essais préliminaires et arbitraires nous avons constaté que :

a) la déposition commence à PH égale à 10. et pour des valeurs de PH nettement supérieures à 10 la déposition et la précipitation sont très rapides ce qui influence la qualité du dépôt. c'est pourquoi nous avons fixé le PH à une valeur égale à 10.5 .

b) pour des valeurs de température relativement élevées l'existence des pellicules (taches) est observée sur le dépôt, la nature et l'origine de ces taches nous reste inconnues, probablement leur origine est due aux variations non contrôlées de température à cause de précipitation rapide de PbS (variation de viscosité de la solution), et après caractérisation de quelques dépôts par le spectrophotomètre (UV) nous avons remarqué que le gap E_g dépend de la température et ceci pour

les mêmes conditions et mêmes autres paramètres de réalisation c'est pourquoi nous avons fixé la température à (38 deg.c). sans faire l'étude de l'équilibre de phase liquide-solide dans les systèmes multi-composants semi-conducteurs (à cause de la difficulté du sujet et le manque de documentation concernant les solutions-solides S.C ternaires $A(x)A'(1-x)B$).

car l'effet de la température du substrat sur les paramètres physiques du dépôt semi-conducteur solution-solide est mis en évidence par plusieurs publications [18, 39], mais l'étude théorique générale de cet effet reste difficile à cerner.

c) pour des valeurs relativement élevées de la vitesse d'agitation d'une part et de celle de rotation du substrat d'autre part il y a plus de précipitation que de déposition, et pourtant dans ce genre d'expérience le substrat subit un mouvement de rotation car il a été vérifié que cela entraîne une meilleure homogénéité thermique du mélange nous avons jugé utile dans notre travail de fixer la vitesse de rotation nulle et celle d'agitation le minimum possible.

d) l'existence de taches sur la surface du dépôt pour des quantités de thiourée élevées, une étude dans ce sens de caractérisation du composé $Pb(1-x)Cd(x)S$ par microscope électronique [7], montre l'existence des taches sur la surface du composé pour des valeurs de ($x > 0.27$), et plus la concentration du cadmium (x) augmente plus leur taille augmente et la conclusion est que ces taches sont dues aux excès des ions de cadmium et de sulfure et par suite du remplacement de PbS par le CdS à la surface du dépôt, nous avons donc minimisé la quantité de thiourée (l'unique source du soufre), et surtout l'ajustement de la valeur exacte de la concentration de thiourée (100 g/l), qui dépend de la pureté de la poudre de thiourée utilisée.

Il nous reste donc à jouer sur le paramètre temps (qui est facile à mesurer avec une bonne précision, mais il reste lié à la saturation qui influence la croissance), et la concentration (x) du cadmium dans le composé, sans oublier le but qui est de trouver un dépôt de bonne qualité,

et une valeur du gap (E_g) voisine de (1.5 eV) et également une épaisseur acceptable du film .

Après plusieurs essais nous sommes arrivés à un dépôt de qualité acceptable sur le verre pour les valeurs suivantes:

- PH 10.5
- Temps 90 minutes
- température 38 deg.c

et cette qualité varie légèrement suivant la concentration (x) du cadmium .

Il nous reste donc à déterminer le gap de quelques dépôts de différentes valeurs de (x) pour arriver à la valeur de $E_g = 1.5$ eV .et ensuite la détermination de taux du cadmium dans ces échantillons.

CARACTERISATION OPTIQUE DU DEPOT

La détermination des gaps par l'absorption optique est influencée par les impuretés dans le S.C .

les impuretés introduites dans les couches préparées peuvent être d'origine:

- éléments contenus dans les poudres (produits) utilisés.
- éléments introduits lors de la préparation.
- éléments introduits après fabrication (contamination).

leur influence sur l'existence, et la répartition d'états électroniques dans la bande interdite du S.C, peut donc être mise en évidence par l'étude du spectre d'absorption optique.

Nous disposons donc de couches minces, déposées sur du verre dont la structure et le taux d'impuretés peuvent être modifiés en améliorant les conditions de préparation, le manque de moyens et les difficultés de contrôle des conditions de préparation, et d'analyse font que ce travail reste qualitativement acceptable.

II.B.1 Détermination de la bande interdite (E_g) du composé

La méthode consiste à utiliser un substrat (référence) transparent pour pouvoir caractériser la couche déposée .

Un problème expérimental a été le choix de ce substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde intéressante, vu le manque de moyens nous avons utilisé des lames de verre dont nous disposons (utilisées surtout en biologie). le spectre d'absorption de ce verre est donné par la figure (II.1). ce spectre montre que le verre utilisé est presque transparent dans le visible dans lequel existe la longueur d'onde qui nous intéresse (830 nm).

La valeur de la bande interdite du composé $Pb(1-x)Cd(x)S$ est comprise entre la valeur de la bande interdite de PbS et celle de CdS suivant la valeur de la concentration (x) du cadmium dans le composé,

La méthode utilisée pour la détermination de (E_g) est basée sur l'absorption fondamentale sous l'effet de l'énergie incidente d'un spectrophotomètre à double voie (UV/VIS) de marque PERKER -ELMER LOMBDA 3 travaillant dans la gamme de longueur d'onde (190 -----> 900 nm)

Le schéma optique de l'appareil est donné par la figure (II.2).

le signal détecté est mesuré par rapport à la réponse de référence (verre) dans la deuxième fente (de référence). le spectre de la couche est déduit des différence d'absorption entre la référence (verre) d'une part et l'ensemble (verre-film) d'autre part. l'évolution du coefficient d'absorption (en unité arbitraire) en fonction de l'énergie incidente est représentée aux figures (II.3, II.4, II.5) pour trois valeurs de la concentration du cadmium dans le composé, déterminées après la détermination du gap, en utilisant la spectroscopie par absorption atomique, ces trois valeurs sont choisies parmi plusieurs, suivant la position de la valeur de leurs gaps par rapport à la valeur recherchée (1.5 eV), ces trois figures représentent respectivement les trois couches déposées D1, D2 et D3.

D'autre part [2,10,33] on peut décrire nos spectres d'absorption par l'équation (I.1.4) permettant de définir (E_g) analogue aux bord d'absorption fondamentale. cette description correspondant aux transition directe permise.

Pour mieux déterminer graphiquement les gaps nous avons tracé les courbes représentant la fonction ($\alpha^2 = f(E)$), pour les trois couches D1, D2 ET D3, représentées par les figures (II.6, II.7, II.8).

les résultats de mesure d'absorption optique faites sur les couches D1, D2 et D3 montrent que

D1 : $E_g = 1.59$ eV

D2 : $E_g = 1.48$ eV

D3 : $E_g = 1.37$ eV

II.B.2 Composition chimique du film

La méthode utilisée consiste à mesurer les concentrations de cadmium et de plomb dans l'échantillon et par suite la détermination de taux du cadmium (x) dans l'échantillon. on dissout le dépôt de $Pb(1-x)Cd(x)S$ dans une solution de HNO_3 , la solution obtenue est diluée dans l'eau distillée, les concentrations de cadmium et de plomb dans le film sont obtenues en utilisant la spectroscopie par absorption atomique,

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque :PERKIN-ELMER modèle 2380 ce spectrophotomètre d'absorption atomique est constitué de cinq parties fondamentales

- 1- source de radiations de résonance des atomes à mesurer.
- 2- une cellule d'atomisation et d'absorption (flamme).
- 3- un monochromateur pour la dispersion des radiations dont la fente de sortie ne transporte que la radiation de référence et celle d'analyse (dont le flux énergétique à été diminué par l'absorption atomique dans la flamme.).
- 4- un détecteur de radiations à mesurer.(photomultiplicateur)
- 5- amplification et instrument électronique pour la lecture de la grandeur à mesurer (figure II.9).

Pour ce qui concerne le fonctionnement de l'appareil; la solution d'analyse est atomisée dans la flamme donnant naissance à un mélange d'atomes, ions et molécules ce sont les corps qui accompagnent l'élément à mesurer dans l'échantillon soumis à l'analyse (matrice).les atomes à analyser absorbent les radiations issues de la source passant à travers la flamme pour être ensuite dirigées sur le monochromateur, et comme la source de radiations donne naissance au début à deux faisceaux, le premier (d'analyse) passe à travers la

flamme et le second (de référence) réfléchi pour ne pas passer à travers la flamme et pour être reçu à son tour par le monochromateur, les deux faisceaux parviennent alternativement au photomultiplicateur et ensuite par comparaison des deux faisceaux il en résulte le flux énergétique absorbé par les atomes à mesurer, ce dernier est mesuré et traduit en absorbance, et comme la concentration est proportionnelle à l'absorbance, et par suite de l'utilisation de la partie électronique de l'appareil le flux énergétique absorbé est traduit en valeur de lecture de la concentration. le schéma optique de l'appareil est donné par la figure(II.10)

à noter que le cadmium possède trois raies de résonance ,226.5 nm ; 228.8 nm et 326.1 nm, mais la plus utilisée est la raie d'atome de valeur 228.8 nm, qui est une raie renversée dans l'arc électrique.

le plomb possède deux raies de résonance 217 nm et 283,3 nm la plus utilisée est la raie de valeur 283.3 nm le taux de cadmium est obtenu à partir des concentrations de cadmium (C1) et de plomb (C2), obtenues par la spectroscopie, et par utilisation des expressions suivantes:

$$(x) = \frac{1}{(1+r)} \quad \text{et} \quad (1-x) = \frac{r}{(1+r)}$$

avec $r = (A1.C2) / (A2.C1) = (0.54) \times (C2/C1)$

C1 et C2 respectivement concentration de Cd et de Pb .

A1 et A2 respectivement masse atomique de Cd et de Pb .

les résultats pratiques des trois échantillons utilisés précédemment sont :

pour D1 $x = 0.53$

pour D2 $x = 0.39$

pour D3 $x = 0.34$

par ailleurs plusieurs publications [8,41] montrent la dépendance de la largeur de bande interdite de solutions solides ternaires avec la composition chimique (x). la fonction $E_g(x)$ est décrite avec une bonne approximation par la formule :

$$E_g(x) = E_g(0) + C.X \quad [41]$$

(C) étant une constante caractérisant la solution solide considérée, cette constante dépend de la méthode et des conditions de préparation, pour la solution solide $Pb(1-x)Cd(x)S$, préparée par EPITAXIE [8] la dépendance de $E_g(x)$ est décrite par la formule :

$$E_g(x) = E_g(PbS) + (1.8).X \quad \text{suivant Sood et Zemel} \quad [8]$$

$$E_g(x) = E_g(PbS) + (3.5).X \quad \text{suivant A.L. DAWAR} \quad [8]$$

d'une façon générale la fonction $E_g(x)$ est approximativement une droite .à partir de ces considérations et en utilisant nos propres données on obtient la figure (II.11) représentant la droite de la fonction $E_g(x)$, et en exploitant cette droite on obtient l'expression suivante

$$E_g (Pb_{(1-x)} Cd_{(x)} S) = E_g (PbS) + (1.3) . X$$

à noter que trois points sont insuffisants pour faire une bonne approximation d'une droite et qu'il est probable que sous l'influence de certains paramètres tel que la température l'allure ne sera pas tout à fait une droite [14]

Par ailleurs, travaillant sur la solution solide $Pb(1-x)Cd(x)S$ préparée par méthode chimique B.B. NAYAK et al [7, 9] montre que cette solution solide existe sous forme d'un matériau polycristallin, de type (n) et de réseau cristallin cubique le paramètre de ce réseau varie légèrement avec le taux (x) du cadmium

$$a = 6.005 + (0.05).(x) \quad [7,9]$$

et comme le réseau cristallin de silicium est lui aussi cubique les deux semi-conducteurs forme une hétérojonction. car la contrainte liée à la réalisation des hétérojonctions et des structures à bandes interdites variables provient du fait que les paramètres cristallins de deux matériaux ne doivent pas être trop différents, en effet, les défauts introduits par un désaccord paramétrique créent des centres de recombinaisons, précisément à l'endroit où la collecte des photoporteurs doit être la plus efficace.

II.B.3 Préparation du film sur le silicium

" réalisation d'hétérojonction "

Les conditions de préparation de surface du silicium et de déposition de la couche de $Pb(1-x)Cd(x)S$, sont celles précédemment étudiées, et les paramètres de réalisation, sont ceux où E_g prend la valeur de (1.48 ev), et ceci pour favoriser le rendement de la cellule par optimisation de rendement de puissance soutirée d'une part et par réduction de l'effet néfaste du courant de recombinaison dans la jonction d'autre part, et si on veut avoir des couches plus épaisses on trempe le substrat plusieurs fois dans une solution renouvelée. à noter qu'une différence du point de vue structure de la couche peut résulter de changement de nature du substrat, l'hétérojonction est obtenue donc par la déposition d'un film de $Pb(1-x)Cd(x)S$ de type(n) [7,9] sur le silicium (substrat) de type(p).

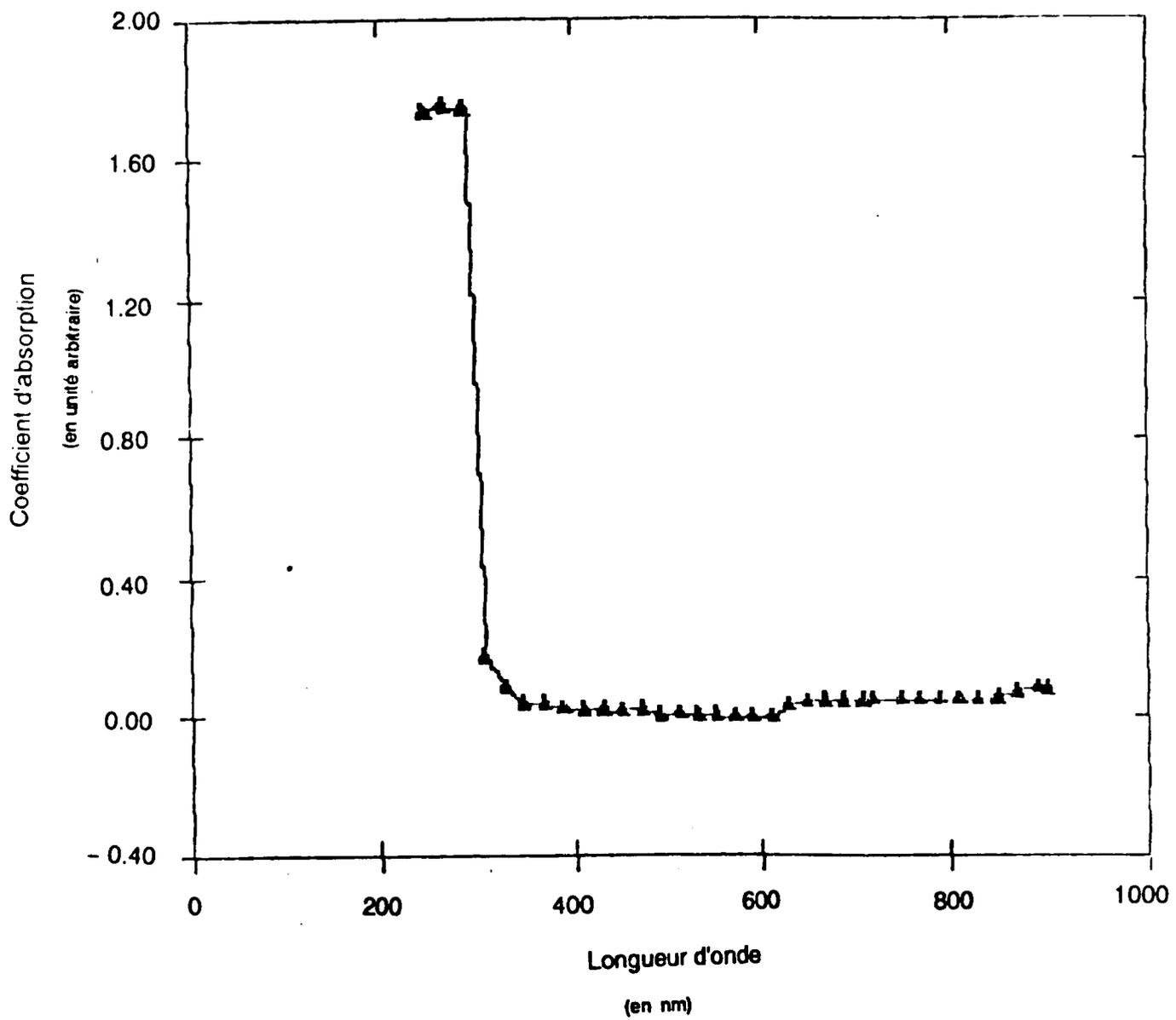


Figure II.1

Spectre d'absorption optique du verre
transparent dans la gamme 300 ----> 1000 nm

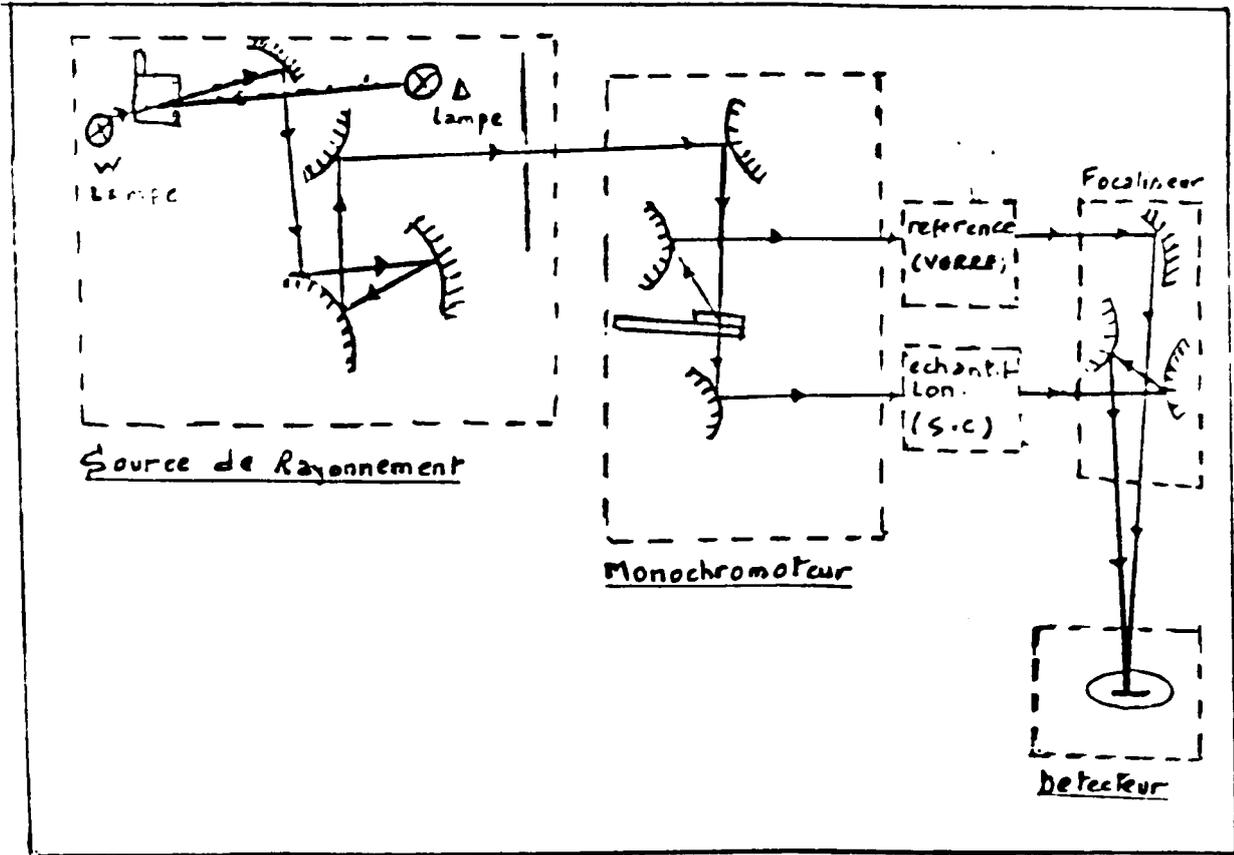


Figure II.2

Schéma du principe de fonctionnement
du spectrophotomètre

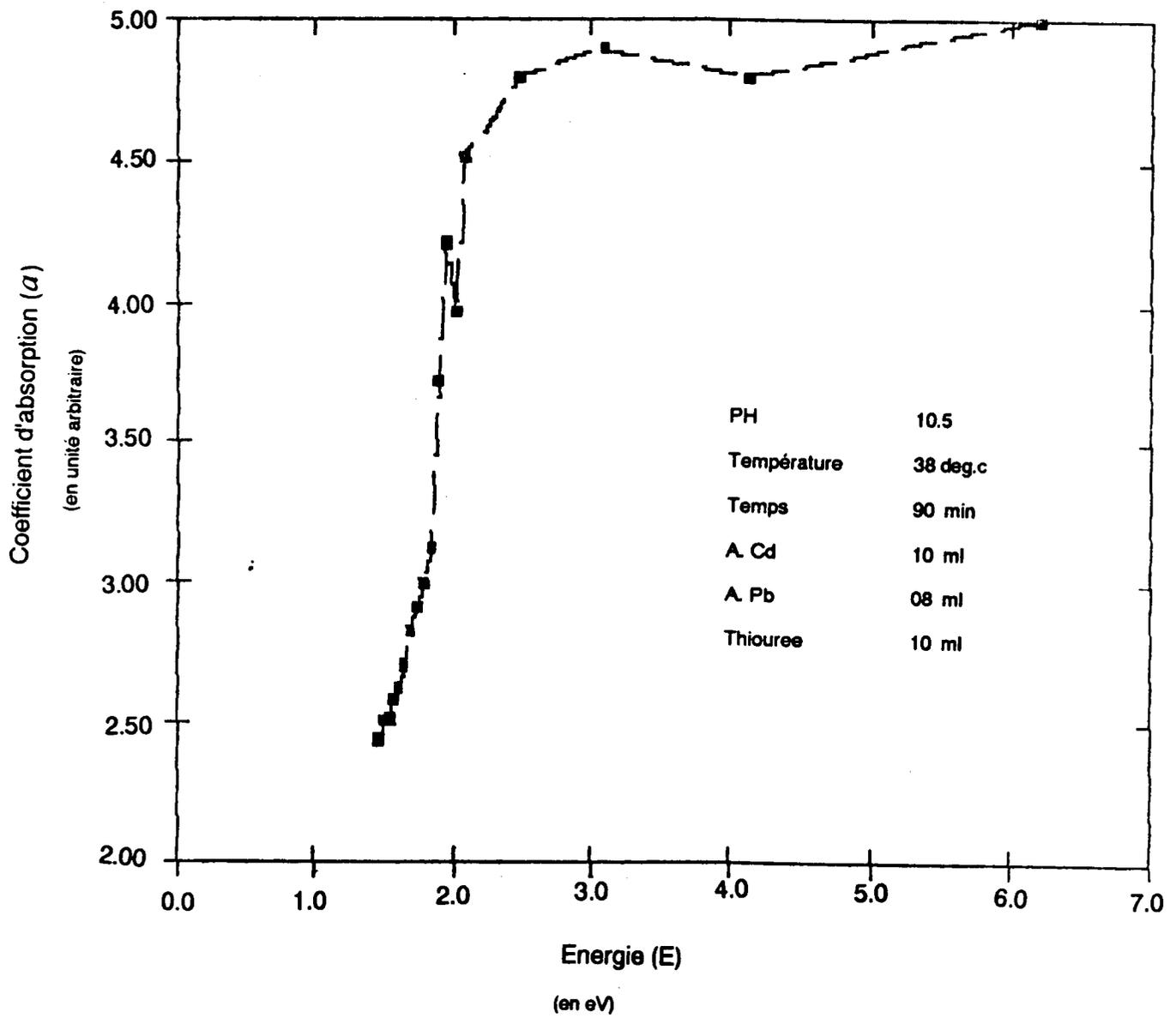


Figure II.3

Spectre d'absorption optique (D1)

$$a = f(E)$$

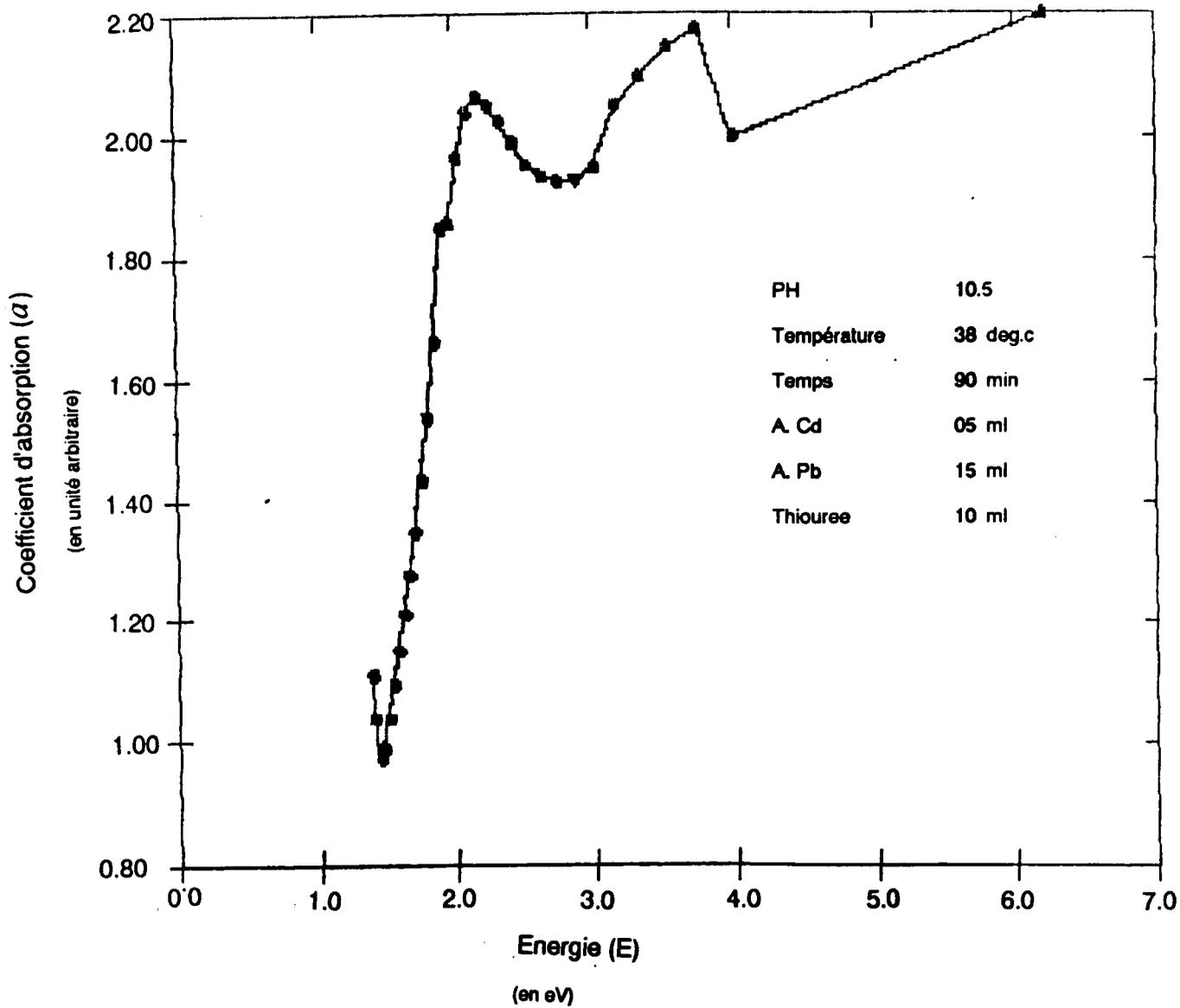


Figure II.4

Spectre d'absorption optique (D2)
 $\alpha = f(E)$

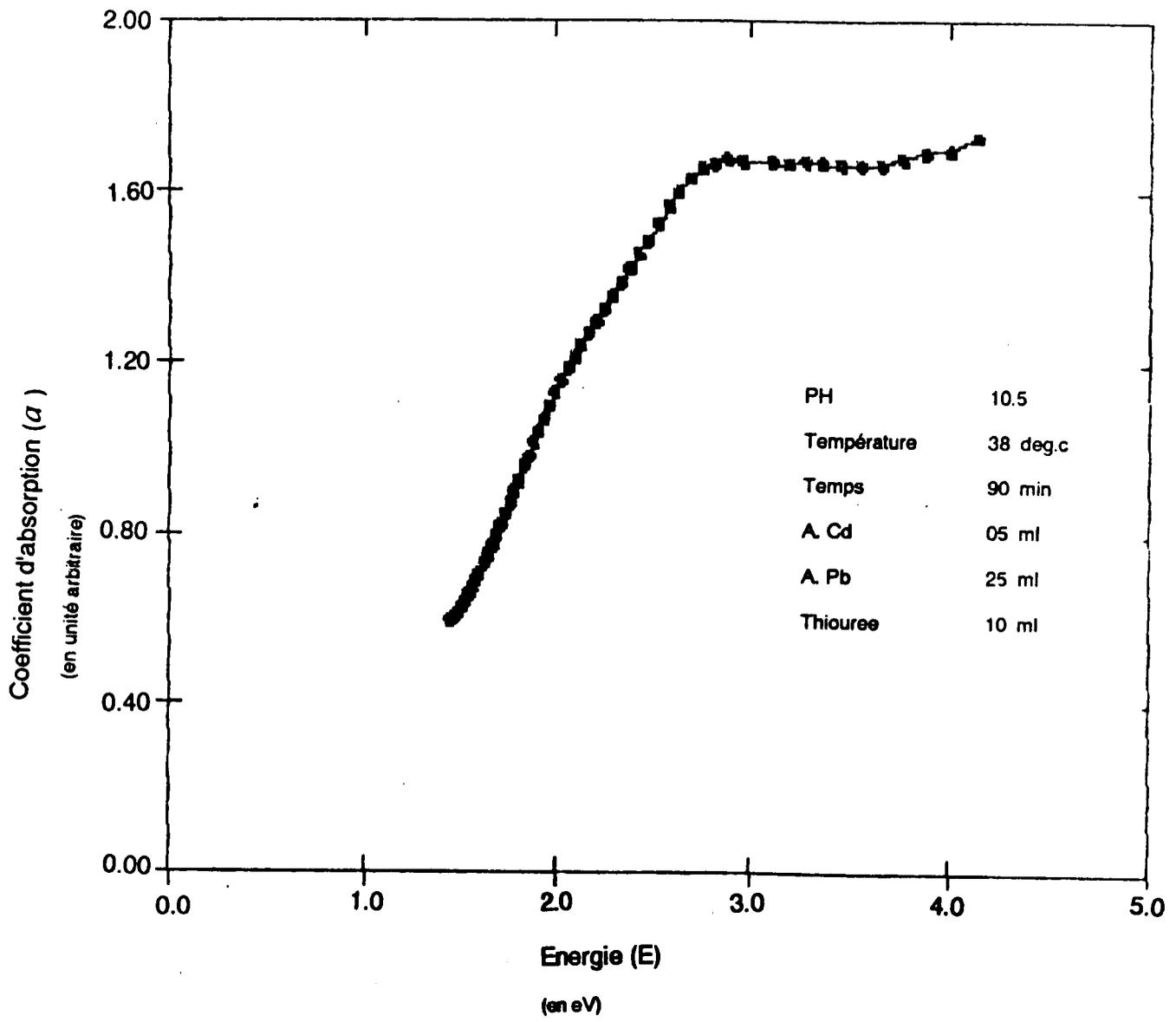


Figure II.5

Spectre d'absorption optique (D3)
 $\alpha = f(E)$

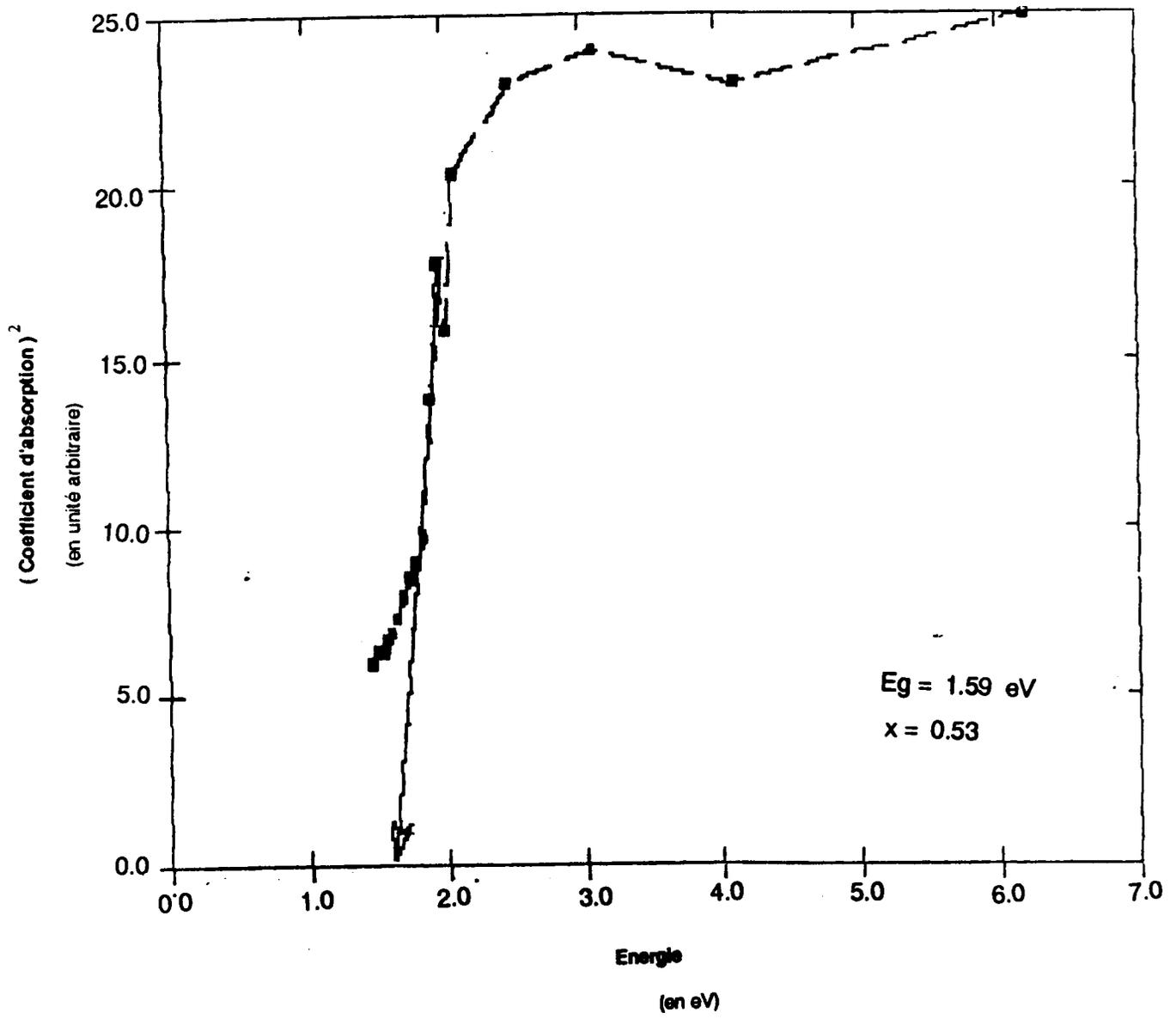


Figure II.6

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$. (D1)

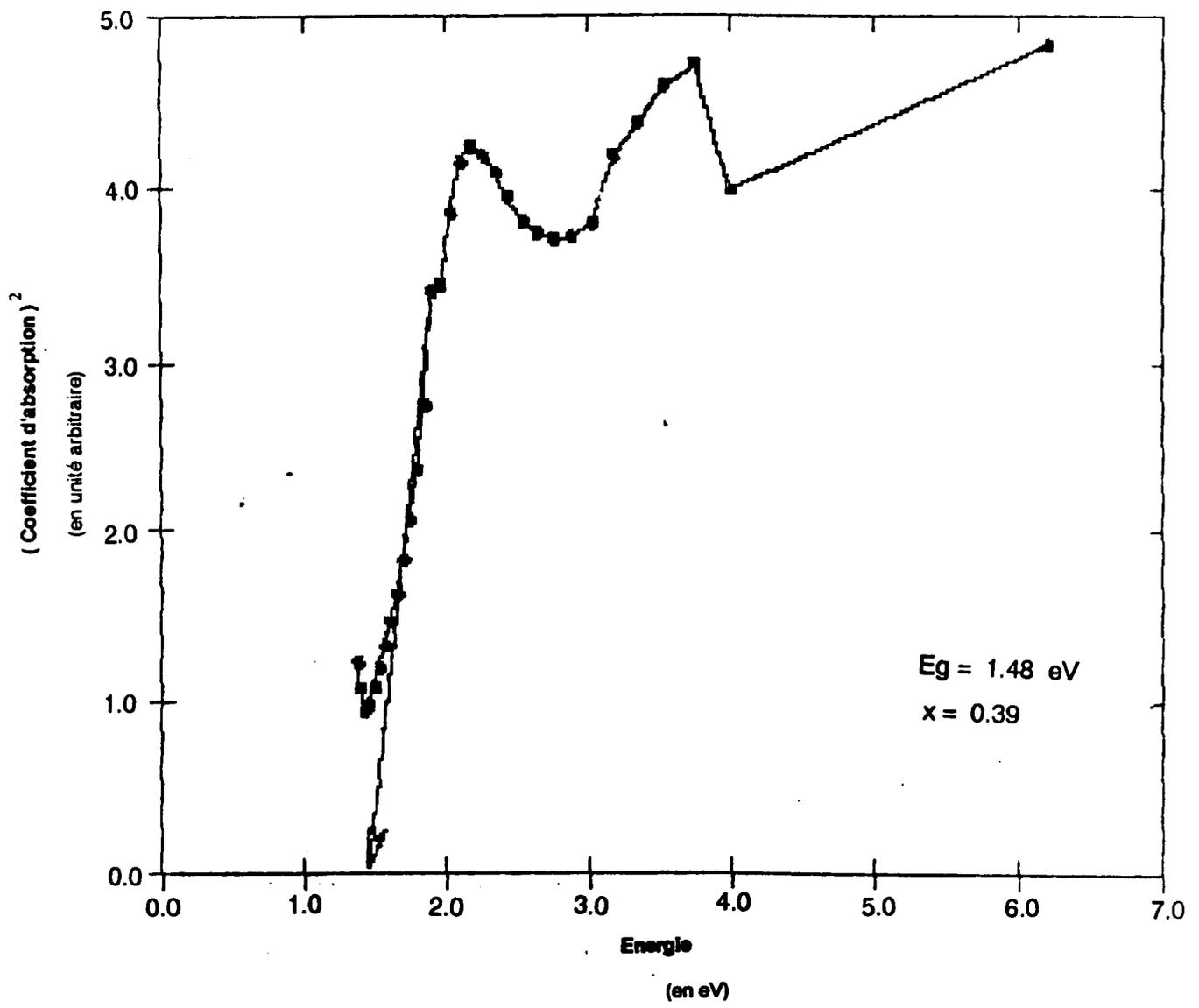


Figure II.7

Spectre d'absorption optique $\alpha^2 = f(E)$ (D2)

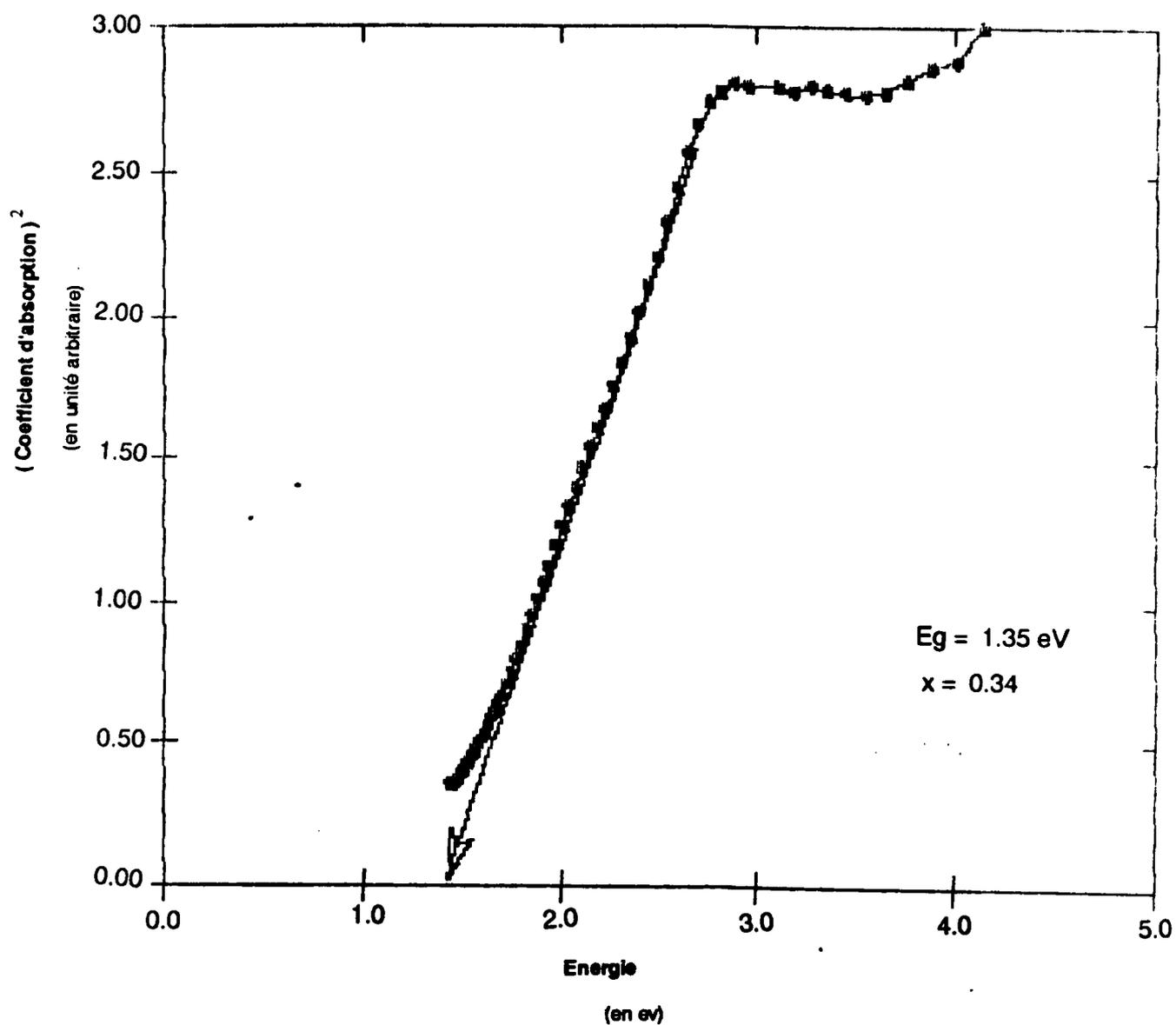


Figure II.8

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$ (D3)

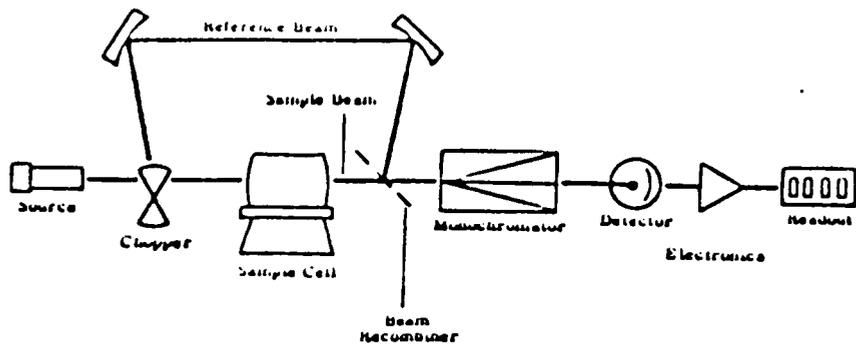


Figure II.9

Double-Beam Atomic Absorption Spectrophotometer

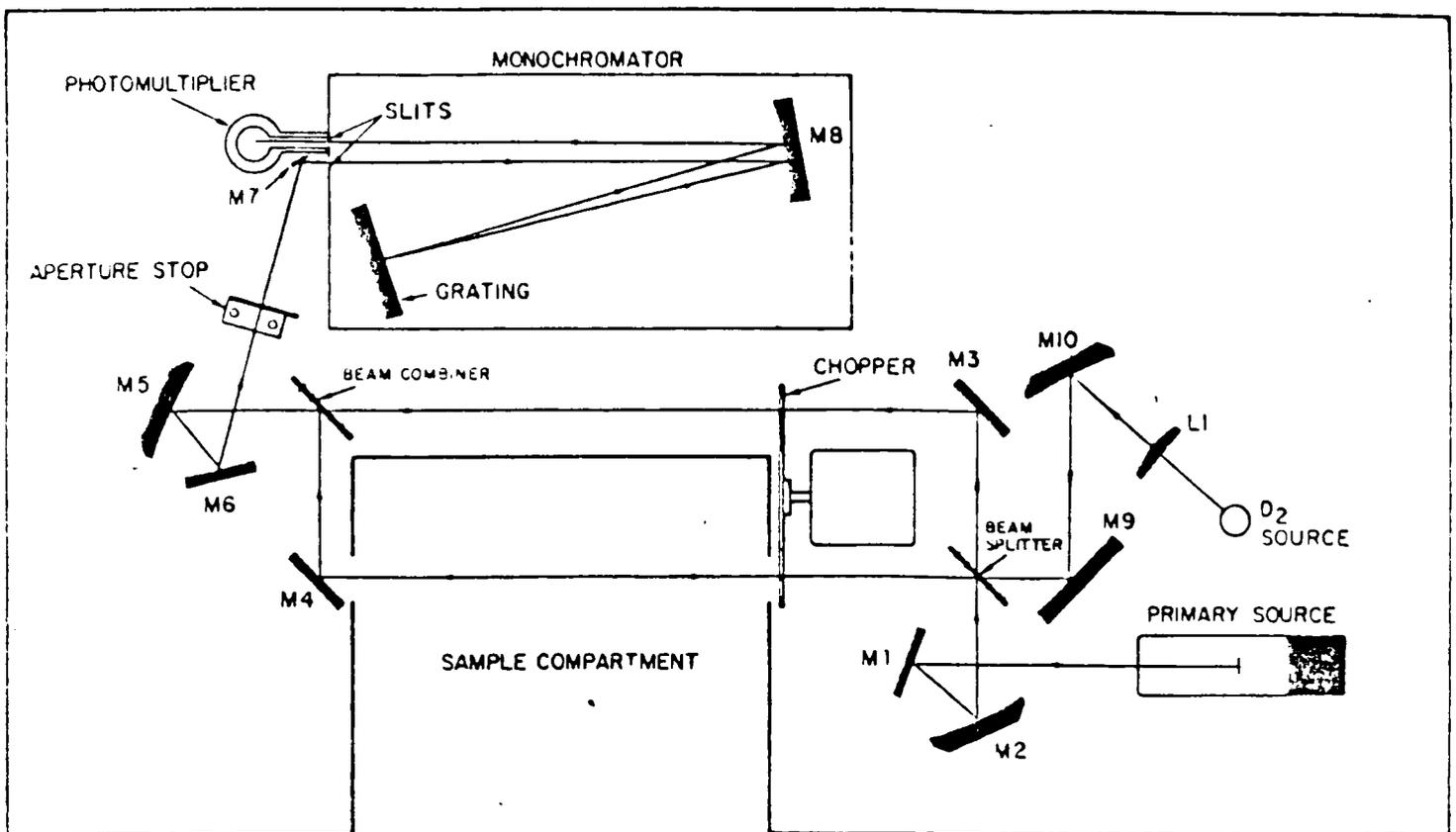


Figure II.10 Model 2380 Optical Schematic, AA-BG Mode

$$E_g = f(x)$$

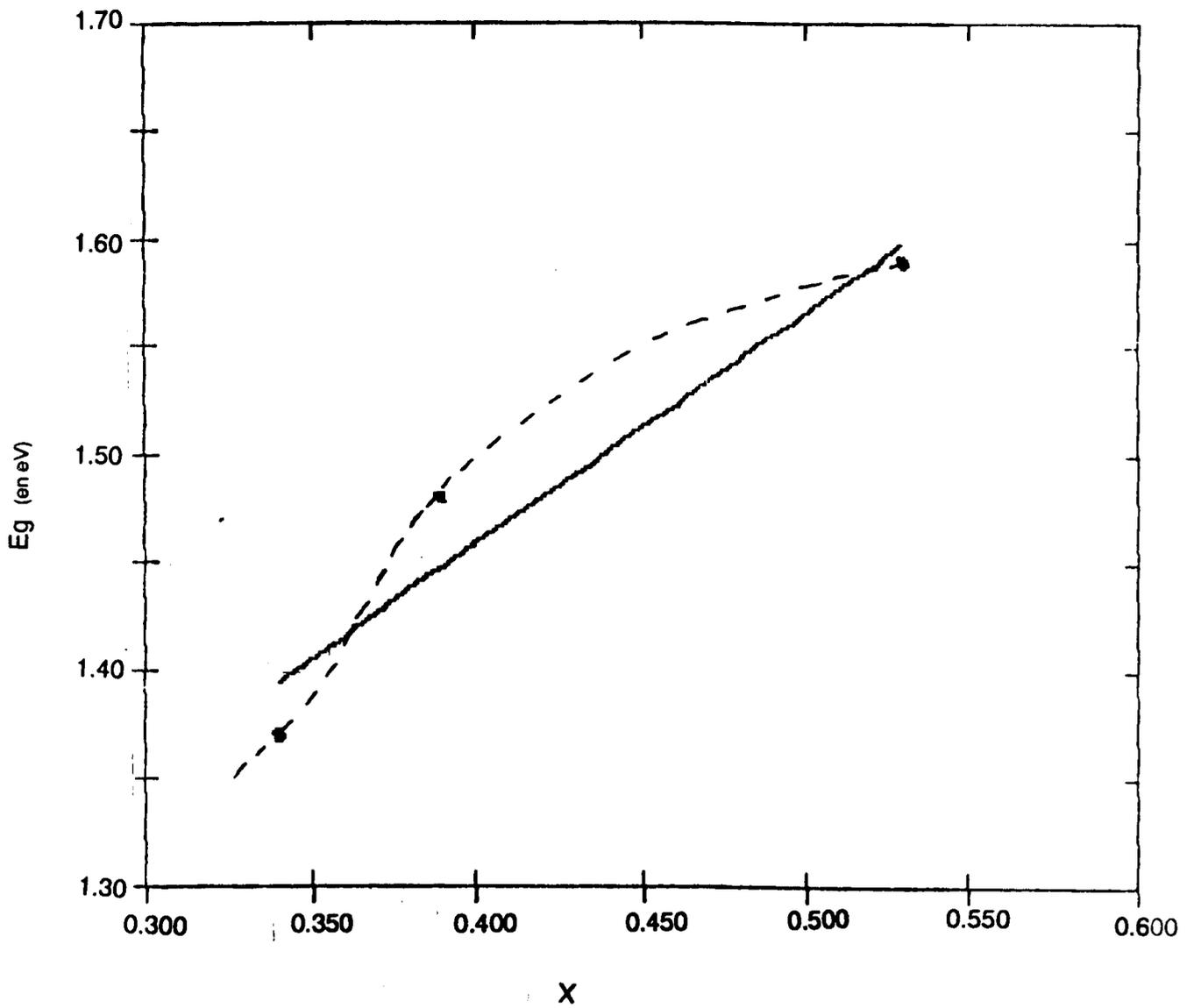


Figure II.11

Variation du gap (E_g) en fonction
du taux de cadmium (x)

$$E_g(Pb_{(1-x)}Cd_{(x)}S) = E_g(PbS) + 1.3 \times (x)$$

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE L HETEROJONCTION

III.A Effet photovoltaïque

III.A.1 Métallisation et contacts

Pour pouvoir caractériser l'hétérojonction réalisée $[\text{Pb}(1-x)\text{Cd}(x)\text{S}]/[\text{Si}]$ du point de vue effet photovoltaïque il faut la relier au circuit extérieur de mesure et pour cela, il est nécessaire de poser des contacts ohmiques aux bornes de l'hétérojonction ces contacts sont obtenus par métallisation, le métal utilisé dans cette première expérience est l'aluminium avec utilisation des masques. la métallisation est nécessaire sur les deux surfaces de l'hétérojonction.

- sur le silicium (surface arrière) toute la surface peut être utilisée .
- sur le semi-conducteur $\text{Pb}(1-x)\text{Cd}(x)\text{S}$ (surface avant) le taux de couverture de métallisation sur cette surface doit être faible car la surface cachée par le métal est inactive. du point de vue électrique le drainage de photoporteurs doit se faire avec le minimum de chute de tension dans le semi-conducteur comme dans le métal.

à noter que la valeur de la résistance série dépend beaucoup de la bonne adhérence semi-conducteur / métal .

La métallisation a été réalisée par évaporation sous vide. après la métallisation les contacts sont obtenus en utilisant la laque d'argent.

III.A.2 Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure utilisé permettant de relever les caractéristiques courant-tensions $I(v)$ en fonction de l'éclairement et à température ambiante (28 c) de l'hétérojonction sous éclairage de la lampe (source) est illustré par le schéma synoptique de la figure (III.1). dans lequel :

1- représente la source de la lumière blanche, constituée par une lampe à allogène de marque SYLVANIA et de puissance 100 Watts alimentée par une alimentation de 12 volts alternative.

2- représente une lentille convergente afin d'homogénéiser la distribution spatiale du champ de rayonnement de la lampe.

3- représente la cellule (hétérojonction) dont la surface avant est exposée à la lumière de la source . cette cellule est munie de:

- un thermomètre pour mesurer la température de la cellule.
- un voltmètre pour mesurer la tension aux bornes de la cellule
- un milliampèremètre pour mesurer le courant traversant cette cellule.

4- représente une charge électronique c'est un circuit électronique qui permet d'avoir une caractéristique de charge $I(v)$ (d'une cellule solaire normalement constituée) qui est assez verticale à l'environs du point court-circuit, et assez horizontale à l'environs du point circuit-ouvert; sans avoir besoin d'une amplification haute.

Le schéma électrique de cette charge électronique est donné par la figure (III.2) cette charge est alimentée par deux alimentations stabilisées de 5 volts et de 30 volts (continues).

5- table traçante (x,y) de marque KIPP & ZONEN BD 91, 200 volts branchée à la sortie de la charge électronique reçoit la tension de la cellule à l'entrée (x), et le courant traversant la cellule à l'entrée (y) .

6- collimateur

III.A.3 Principe de la méthode de mesure

La cellule a besoin d'une charge pour pouvoir débiter un courant. pour charger une cellule il faut tenir compte de l'effet que le dispositif de mesure doit être capable de dissiper la puissance maximale de la cellule (point de fonctionnement optimal). un transistor de puissance (2N3055) est utilisé à cet effet, un potentiomètre commande son courant de base, on peut ainsi modifier à volonté sa résistance apparente ($R_d = K \cdot I_b$) considérée comme charge variable de la cellule, à chaque position du potentiomètre correspond un point sur la caractéristique défini par une tension et un courant.

Cette méthode permet le relevé point par point de la caractéristique $I(V)$ d'une cellule .

principe:

Selon la valeur prise par la charge apparente du transistor on définit un point de fonctionnement, ce point est l'intersection de la caractéristique $I(v)$ et de la droite de charge figure (III.3).

les caractéristiques I_{cc} , V_{co} et P_{max} sont obtenues respectivement

- $R_d = 0$ (transistor saturé)
- $R_d = \text{infini}$ (transistor bloqué)
- $R_d = \text{résistance optimale}$

mesure de V:

La tension prélevée aux bornes de la cellule est appliquée à l'entrée de la table traçante elle est mesurée également par un voltmètre placé aux bornes de la cellule.

la tension V_{co} (tension du circuit ouvert) s'obtient par le blocage du transistor, le courant débité par la cellule est négligeable, il est de l'ordre du courant de blocage I_{cbo} , dans ce cas la tension prélevée aux bornes de la cellule représente la tension en circuit ouvert.

mesure de I:

Le courant est prélevé à partir d'une résistance étalonnée de valeur (01) ohm cette valeur de la résistance étalonnée se confond avec quelques dizaine de milliOhm des fils de liaison, elle ne perturbe pas la mesure, la tension recueillie aux bornes de cette résistance ($V = I$) est appliquée à l'entrée (y) de la table traçante. le courant I_{cc} du court-circuit s'obtient par la saturation du transistor conduit à une charge fictive très faible, le courant observé sur la résistance étalonnée est pratiquement celui du court-circuit .le courant est mesuré également par un milliampèremètre placé après la cellule.

0

III.A.4 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux dans les conditions de cette première expérience ont donné la caractéristique $I(v)$ illustrée par la figure (III.5.a), représentant les variations de I en fonction de celles de v dans le sens croissant. La figure (III.5.b) montre que la courbe $I(v)$ n'est pas la même, en effet $I(v)$ varie selon que l'on mesure V par valeurs croissantes ou décroissantes.

La figure (III.5.b) représente l'écart entre les deux sens de variation de V , cet écart peut être dû à l'état des contacts.

L'observation de la courbe précédente montre d'une part que l'on est en présence d'un effet photovoltaïque (cellule solaire) et d'autre part l'influence des conditions de préparation et de réalisation de la cellule sont visibles sur cette courbe (impuretés et résistance série).

Parmi les paramètres caractéristiques des photopiles le facteur de forme et le rendement énergétique de la cellule sont très importants et pour les obtenir il faut déterminer le point de fonctionnement (I_m, V_m) correspondant à la puissance maximum débitée $(P_m = I_m \cdot V_m)$.

La courbe de puissance de la figure (III.5.a) nous donne :

$$I_m = 85 \text{ microampère}$$

$$V_m = 4.46 \text{ volts}$$

$$I_{cc} = 405 \text{ microampère}$$

$$V_{cc} = 4.8 \text{ volts}$$

Facteur de forme [1]:

Le facteur de forme FF est donné par la relation:

$$FF = (I_m \cdot V_m) / (I_{cc} \cdot V_{cc}) = 0.2$$

0

III.A.4 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux dans les conditions de cette première expérience ont donné la caractéristique $I(v)$ illustrée par la figure (III.5.a), représentant les variations de I en fonction de celles de v dans le sens croissant. La figure (III.5.b) montre que la courbe $I(v)$ n'est pas la même, en effet $I(v)$ varie selon que l'on mesure V par valeurs croissantes ou décroissantes.

La figure (III.5.b) représente l'écart entre les deux sens de variation de V , cet écart peut être dû à l'état des contacts.

L'observation de la courbe précédente montre d'une part que l'on est en présence d'un effet photovoltaïque (cellule solaire) et d'autre part l'influence des conditions de préparation et de réalisation de la cellule sont visibles sur cette courbe (impuretés et résistance série).

Parmi les paramètres caractéristiques des photopiles le facteur de forme et le rendement énergétique de la cellule sont très importants et pour les obtenir il faut déterminer le point de fonctionnement (I_m, V_m) correspondant à la puissance maximum débitée ($P_m = I_m \cdot V_m$).

La courbe de puissance de la figure (III.5.a) nous donne :

$$I_m = 85 \text{ microampère}$$

$$V_m = 4.46 \text{ volts}$$

$$I_{cc} = 405 \text{ microampère}$$

$$V_{cc} = 4.8 \text{ volts}$$

Facteur de forme [1]:

Le facteur de forme FF est donné par la relation:

$$FF = (I_m \cdot V_m) / (I_{cc} \cdot V_{cc}) = 0.2$$

On remarque que le facteur de forme est très inférieur à l'unité ($FF \ll 1$) ce qui traduit la forme de la courbe de puissance de la figure (III.5) qui est modifiée par rapport à une courbe normale, probablement à cause de la résistance série due aux contacts, ces derniers ne sont pas parfaitement ohmiques.

III.A.5 Rendement énergétique

Le rendement énergétique de la cellule est donné par la formule :

$$R = \frac{P}{P_o}$$

P_o est la puissance incidente sur la cellule émise par la source (lampe) elle est mesurée par un appareil de mesure utilisant une cellule solaire étalonnée de marque SOLARMETER MOD 776 graduée en milliwatt par centimètre carré, après avoir remplacé l'hétérojonction par cet appareil il nous donne

$$P_o = 120 \text{ milliwatt par centimètre carré}$$

P représente la puissance maximum par centimètre carré absorbée par la cellule hétérojonction:

$$P = \frac{V_m \cdot I_m}{S}$$

où S est la surface de la partie active (non métallisée) de la cellule hétérojonction, elle est calculée après avoir photocopié la cellule sur papier et comparée les dimensions de la photocopie aux dimensions de la cellule figure (III.4)

$$S = 0.695 \text{ centimètre carré}$$

$$P = 0.5455 \text{ milliwatt par centimètre carré}$$

ce qui conduit au rendement:

$$R = 0.5 \%$$

on remarque que le rendement est très inférieur à l'unité ($R \ll 1$) ce qui traduit la valeur du facteur de forme, probablement à cause des conditions de réalisation .

III.B Effet de la température de recuit sur l'hétérojonction

Cette deuxième expérience consiste à chercher à améliorer le rendement optique, d'une part, et d'autre part à étudier l'effet de la température de recuit sur le dépôt $Pb(1-x)Cd(x)S$.

Dans le but d'améliorer les contacts ohmiques et par conséquent le rendement optique, l'aluminium est remplacé par l'Or (Au) comme métal de métallisation et la surface des doigts du masque est améliorée en la minimisant et en la rendant uniforme.

l'expérience est faite sur plusieurs échantillons préparés, dans les mêmes conditions que la première expérience, en plus ils sont traités après leur préparation à des différentes températures sous air et ensuite l'ensemble des échantillons est traité sous plasma d'hydrogène à une même température .

III.B.1 Recuit sous air

Les échantillons, sont classés en trois groupes, suivant le temps de recuit, et la nature du substrat (Si-monocristallin ou Si-polycristallin).

G1 : (E1, E2, E3, E4, E5)

- temps de recuit une heure
- substrat Si-monocristallin type (p) et de résistivité (7 ohm.cm).
- température E1(200), E2(250), E3(300), E4(350), E5(400).

G2 : (E6, E7, E8, E9, E10, E11)

- temps de recuit 30 minutes .
- substrat Si-monocristallin type (p) et de résistivité (7 ohm.cm).
- température E6(150),E7(200),E8(250),E9(300),E10(350),E11(400).

G3 : (E12, E13, E14, E15, E16)

- température de recuit une heure
- substrat Si-polycristallin type (p).
- température E12(150), E13(250), E14(300), E15(350), E16(400).

la température est en degré Celsius.

III.B.2 Rendement optique

Après recuit, la métallisation et les contacts sont réalisés dans les mêmes conditions que la première expérience, à une différence, l'aluminium est remplacé par l'or (Au), et les doigts des masques sont plus uniformes, figure (III.16).

le dispositif de mesure permettant le relevé des caractéristiques I(v) est celui de la figure (III.1).

les mesures expérimentales ont données les caractéristiques I(v) illustrées par les figures (III.6, III.7, III.8).

L'observation de ces figures, montre l'amélioration de la forme de ces courbes par rapport a celle de la première expérience (figure III.5.a).

Après calcul avec la puissance incidente sur la cellule, émise par la source (P_0) .

$$P_0 = 165 \text{ milliwatt par centimètre carré}$$

les rendements sont:

G1	rendement. en %	G2	rendement . en %	G3	rendement . en %
E1	4.7	E6	2.8	E12	0.5
E2	3.8	E7	4.7	E13	0.5
E3	2.4	E8	1.0	E14	0.7
E4	3.3	E9	2.6	E15	0.6
E5	2.8	E10	2.4	E16	1.4
---	-----	E11	1.0	----	-----

on remarque qu'il y a une nette amélioration du rendement, par rapport à la première expérience, mais il reste modeste par rapport au rendement d'autres cellules solaires réalisées par d'autres méthodes dans des conditions meilleures où l'accroissement des couches est mieux contrôlés [1, 15, 21, 29, 31, 32, 38].

Cette amélioration du rendement est certainement due aux opérations faites sur les contacts qui se traduit par la diminution de la résistance série ce qui peut être remarqué par la forme des courbes (facteur de forme). mais cette forme reste toujours moins bonne, à cause des contacts qui ne sont toujours pas parfaitement ohmiques.

L'effet de la température n'est pas évident sur les courbes mais en observant les valeurs des rendements des trois groupes on peut conclure que pour une durée de recuit faible l'effet de recuit est moins ressenti .

Par contre pour une durée plus grande le rendement diminue avec l'accroissement de la température de recuit, ceci se traduit par une variation du taux de cadmium (x) avec l'augmentation de la température et par conséquent par l'éloignement du gap (E_g) de $Pb(1-x)Cd(x)S$ de la valeur théorique optimale du gap ($E_g = 1.5 \text{ eV}$).

la différence d'épaisseur des différents échantillons (4 ---> 6 micromètre), le manque de moyens de contrôle des conditions de préparation et de l'état des contacts et également la non corrélation entre les rendements et la température pour certains échantillons précédents laissent à croire que ces conditions ne sont pas identiques, ce qui explique des résultats différents pour des échantillons supposés réalisés dans les mêmes conditions, d'où l'importance qu'il faut donner au contrôle des paramètres de réalisation du dépôt d'une part et aux contacts d'autre part.

à noter que l'épaisseur de dépôt peut varier en fonction du taux de cadmium (x) sous l'effet du traitement thermique [15].

III.B.3 Recuit sous plasma d'hydrogène

L'ensemble des échantillons sont traités sous plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes:

- temps de plasma 15 minutes
- température 200 degré celsius
- pression 0.9 millibar
- puissance 1.0 Watt par centimètre carré

Après métallisation et contacts les caractéristiques $I(v)$ des trois groupes sont données par les figures (III.9, III.10, III.11).

vu le grand changement de la forme des courbes (le facteur de forme presque nul pour tous les échantillon), le rendement est certainement modeste, par rapport aux échantillons traités sous air.

Par contre pour une durée plus grande le rendement diminue avec l'accroissement de la température de recuit, ceci se traduit par une variation du taux de cadmium (x) avec l'augmentation de la température et par conséquent par l'éloignement du gap (E_g) de $Pb(1-x)Cd(x)S$ de la valeur théorique optimale du gap ($E_g = 1.5 \text{ eV}$).

la différence d'épaisseur des différents échantillons (4 ---> 6 micromètre), le manque de moyens de contrôle des conditions de préparation et de l'état des contacts et également la non corrélation entre les rendements et la température pour certains échantillons précédents laissent à croire que ces conditions ne sont pas identiques, ce qui explique des résultats différents pour des échantillons supposés réalisés dans les mêmes conditions, d'où l'importance qu'il faut donner au contrôle des paramètres de réalisation du dépôt d'une part et aux contacts d'autre part.

à noter que l'épaisseur de dépôt peut varier en fonction du taux de cadmium (x) sous l'effet du traitement thermique [15].

III.B.3 Recuit sous plasma d'hydrogène

L'ensemble des échantillons sont traités sous plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes:

- temps de plasma 15 minutes
- température 200 degré celsius
- pression 0.9 millibar
- puissance 1.0 Watt par centimètre carré

Après métallisation et contacts les caractéristiques $I(V)$ des trois groupes sont données par les figures (III.9, III.10, III.11).

vu le grand changement de la forme des courbes (le facteur de forme presque nul pour tous les échantillon), le rendement est certainement modeste, par rapport aux échantillons traités sous air.

si on tient compte de la température de recuit, qui est relativement basse, et également du temps de recuit qui est aussi faible par rapport à la température, et au temps de recuit sous air, on peut dire que ce changement de forme des courbes est dû à l'introduction des impuretés dans les échantillons, ce qui implique un changement des caractéristiques physiques des échantillons dans un sens favorisant une diminution du rendement quantique interne.

Ce changement de propriétés physiques, peut aboutir à un changement de type de dépôt, ce qui donne une hétérojonction isotype, qui est connue par son faible rendement optique, en conversion photovoltaïque.

Le traitement par plasma d'hydrogène, peut donner dans d'autres cas des résultats dans le sens positif, par exemple le traitement d'une hétérojonction isotype, peut aboutir à des variations des propriétés physiques, dans un sens favorisant l'augmentation du rendement quantique interne.

la référence bibliographique[29], montre l'effet positif du traitement par hydrogène sur le rendement de conversion photovoltaïque sous clairement AM1 des photopiles RAD.

III.B.4 Le taux de cadmium (x) et le paramètre cristallin (a)

Le spectre de diffraction de rayons (X) est le meilleur moyen pour déterminer les variations du paramètre cristallin, le diffractomètre horizontal Philipps associé à une chaîne de comptage PW 1390 avec tube (Cobalt), a été utilisé pour cette analyse dans les conditions :

V = 40 Kv tension de tube

I = 15 mA intensité du filament

Nous remarquons sur tous nos spectres de diffraction de différents échantillons la présence d'une raie (la plus intense) d'angle variant de la valeur 17.23 à la valeur 17.29 degré centigrade suivant l'échantillon considéré.

Les trois figures (III.12, III.13, III.14) représentent les spectres de trois échantillons des groupes (G1, G2, G3) comme exemple.

nos recherches dans les fichiers ASTM dont nous disposons pour trouver les raies (hkl) correspondant aux angles précédents restent sans résultats. nous avons exploité alors la relation $a = 6.005 + (0.05).(x)$ donnée par B.B. NAYAK, H.N. ACHARYA et G.B. MITRA dans leurs travaux sur le $Pb(1-x)Cd(x)S$ préparé par méthode chimique [9] et on se servant des relations suivantes

$$a = d . R \quad \text{avec} \quad R = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$2 . d . \text{Sin}(\theta) = \lambda_{\infty} \quad \text{avec} \quad \lambda_{\infty} = (1.791) . A^{\circ}$$

(λ_{∞}) longueur d'onde de filtre du tube utilisé (Cobalt).

pour déterminer la raie (hkl) pour laquelle l'angle de diffraction vari entre 17.23 et 17.29 degré centigrade , les relations précédentes nous permettent d'écrire.

$$X = 20.(d.R - 6.005)$$

1) pour (θ) = 17.23 (degré .c)

on trouve $d = 3.0233 \text{ A}^{\circ}$ et $x = (60.466).R - 120.1$
sachant que $0 \leq X \leq 1$ ceci implique $1.9860 \leq R \leq 2.0028$

2) pour (θ) = 17.29 (deg.c)

on trouve

$$d = 3.013 \text{ A}^{\circ} \quad \text{et} \quad x = (60.260).R - 120.1$$

la condition $0 \leq X \leq 1$ implique $1.9930 \leq R \leq 2.0096$

dans les deux cas (R) ne peut prendre que la valeur (2).

c'est-à-dire

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 2$$

et par suite les relations utilisées pour la détermination de (d), (x) et (a) seront donc:

$$d = \frac{0.8955}{\sin(\theta)}$$

$$x = 40 \times d - 120.1$$

$$a = 6.005 + 0.05 \times (x)$$

ce qui donne les résultats suivants:

	Echant	Temper (deg.c)	(θ) (deg.c)	(d) (Å°)	(X)	(a) (Å°)
G1	E1	200	17.27	3.0160	0.55	6.0325
	E2	250	17.27	3.0160	0.55	6.0325
	E3	-----	-----	-----	-----	-----
	E4	350	17.25	3.0203	0.71	6.0405
	E5	400	17.23	3.0230	0.82	6.0460
G2	E6	150	17.29	3.0130	0.40	6.0250
	E7	200	17.29	3.0130	0.40	6.0250
	E8	250	17.27	3.0160	0.55	6.0325
	E9	300	17.26	3.0180	0.60	6.0350
	E10	350	17.25	3.0190	0.66	6.0380
	E11	450	17.23	3.0230	0.82	6.0460
G2	E12	150	17.29	3.0140	0.44	6.0270
	E13	250	17.27	3.0160	0.55	6.0325
	E14	300	17.26	3.0190	0.65	6.0375
	E15	350	17.25	3.0200	0.71	6.0405
	E16	400	17.24	3.0220	0.77	6.0435

La figure (III.15) représente les variations du taux de cadmium (x) en fonction de celles de la température pour les trois groupes, ces courbes montrent que le taux de cadmium dans le composé $Pb(1-x)Cd(x)S$ croît avec le temps et la température de recuit c'est-à-dire que le gap (E_g) du composé s'approche de celui de CdS lorsque la température augmente , et s'éloigne de la valeur (1.5 eV) , et que le paramètre cristallin croît avec l'accroissement du taux de cadmium (x).

ces résultats sont en accord avec des études faites dans ce sens [7, 8, 9, 10, 16, 28, 33].

Notons que nous n'avons pas trouver des traces de l'oxyde de plomb dans les spectres des différents échantillons, ces oxydes de plomb qui peuvent résulter du traitement de recuit sous air, car l'effet de l'oxygène sur le plomb donne divers oxydes de plomb de différentes couleurs (jaune, rouge, brin-noir), et que lorsqu'on augmente la température de recuit plus loin de (450 deg.c), le dépôt devient jaune, c'est la couleur de CdS.

III.B.5 La capacité de jonction

La mesure de la capacité de jonction est faite au moyen d'une tension alternative de faible amplitude, superposée à une tension continue (V_a) variable [7].

La capacité maximale par centimètre carré de jonction de chaque échantillon est obtenue par un C-V-mètre KEITHLEY 590 associé à une table traçante , à la fréquence (100 KHz et 1 MHz).

les résultats pratiques sont :

G1	C (nF)		G2	C (nF)		G3	C (nF)	
	100 KHz	1 MHz		100 KHz	1 MHz		100 KHz	1 MHz
E1	4.620	2.940	E6	4.284	2.570	E12	3.750	1.600
E2	4.620	2.750	E7	4.050	2.100	E13	-----	-----
E3	4.200	1.600	E8	4.050	1.900	E14	5.040	1.550
E4	4.700	1.650	E9	4.620	2.880	E15	5.040	1.500
E5	5.250	3.100	E10	4.410	2.530	E16	4.788	1.500
--	-----	-----	E11	2.592	2.000	---	-----	-----

D'après ces résultats on peut dire que pour une fréquence donnée (100 KHz ou 1 MHz), les variations de la capacité maximale avec celles de la température ($T \leq 400$ deg.c) et de temps de recuit sont relativement faibles ce qui donne une faible variation de la constante diélectrique du composé

$Pb(1-x)Cd(x)S$ avec les variations de la température et de temps de recuit, pour ces deux valeurs de fréquence, les caractéristiques $C(V)$ des différents échantillons figures (III.18.1, ... III.18.7) se présentent sous forme d'un cycle d'hystérésis leurs sens initiale est celui des aiguilles d'une montre, ces courbes montrent une forte variation de la valeur de la capacité à la fréquence 100 KHz, et ces variations sont faibles à 1 MHz par rapport aux précédentes.

on remarque également que la largeur du cycle d'hystérésis est sensible à la fréquence.

ces résultats peuvent être expliqués, par un mécanisme d'échange de charges entre les deux semi-conducteurs, et ce mouvement de charges s'affaiblit à des hautes fréquence (1 MHz), c'est-à-dire, ce mouvement de charges ne peut pas suivre les hautes fréquences, ce qui donne une stabilité relative des charges d'états d'interfaces des hautes fréquences. le phénomène d'hystérésis est dû à l'instabilité des charges d'états d'interfaces.

notons par ailleurs [4, 7, 22, 23, 30, 35], que des résultats presque analogues ont été reportés dans la littérature pour d'autres systèmes / S.C et isolant / S.C .

la figure (III.17) représente l'évolution de C_{max} en fonction de la température de recuit pour les fréquences 100 KHz et 1 MHz.

les figures (III.18.1, ... III.18.7) représentent les variations de la capacité C en fonction de la tension appliquée (V_a) de tous les échantillons (E1, E2, ... E16) dans les conditions suivantes:

V_a varie de (-5) à (+5) volts avec un pas de 0.05 volt
de fréquence (100 KHz) et 1 MHz.

le substrat (Si) est la masse.

sur ces figures nous remarquons le rétrécissement de la zone de la capacité maximale et la formation d'un pic qui devient plus aigu avec l'accroissement de la température et le temps de recuit ceci peut être expliqué par l'état d'interface dû aux changements des paramètres physiques du dépôt (x , a et E_g) avec la variation de la température ce qui influe sur la forme de la courbe de puissance, et par suite sur le rendement de la cellule solaire.

on remarque que toutes les courbes de la caractéristique $C(V)$, du substrat silicium monocristallin passent par un maximum au voisinage de zéro de la tension appliquée (V_a), et que lorsque V_a augmente, C diminue jusqu'à une limite, et cette limite est très différente de deux côtés de la jonction, ceci implique que les zones de déplétion des deux côtés sont très différentes.

la figure (III.19) représente les variations de la capacité C en fonction de celles de (V_a) de deux échantillons traités sous plasma d'hydrogène, on remarque sur cette courbe l'effet d'une double barrière Schottky du côté de la couche $Pb(1-x)Cd(x)S$.

l'évolution de ces courbes est analogue à des courbes hétérojonction isotype [4,17], ceci peut être expliqué par l'effet de l'hydrogène sur le type de dépôt, ce qui donne une hétérojonction isotype, et ce résultat est en corrélation avec le résultat de la caractéristique $I(V)$, c'est probablement

l'une des causes de la mauvaise forme des courbes des figures (III.9, III.10, III.11).

III.B.6 La concentration des impuretés

en tenant compte de la relation [1.2.12] :

$$1/C^2 = (2/q \cdot Nd \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_R) \cdot (Vd - Va) = \left(\frac{1.4 \times 10^8}{Nd \cdot \epsilon_R} \right) \cdot (Vd - Va)$$

avec Vd et Va en Volt
 C en pF
 Nd en cm^{-3}

et en traçant expérimentalement en coordonnées linaires les valeurs de C et par la suite celles de $1/C^2$ en fonction de celles de Va pour les différents échantillons à la température ambiante nous obtenons plusieurs courbes.

La courbe (III.20) représente ces variations de l'échantillon (E8) on remarque sur cette courbe que la partie représentant le silicium est presque une droite, par contre les points de la partie représentant le dépôt ne sont pas alignés et par conséquent l'erreur de leur approximation à une droite peut ne pas être négligeable et on constate que cette partie comporte plusieurs régions rectilignes et par conséquent la jonction n'est pas abrupte et en traçant la courbe :

$1/C^3 = f(Va)$ on constate quelle n'est pas graduelle linaire, cette courbe et celles des autres échantillons ont été déduites des courbes $C = f(Va)$ obtenues par le C-Vmètre précédent.

si on considère les courbes $1/C^2 = f(Va)$ comme des droites de pente

$$P = \frac{1.4 \times 10^8}{Nd \cdot \epsilon_R} = \frac{\Delta(1/C^2)}{\Delta(Va)}$$

où Va et Vd en Volt
 Nd en cm^{-3}
 $1/C^2$ en $(pF)^{-2}$.

ϵ_R est la constante diélectrique relative de $Pb(1-x)Cd(x)S$.

on prolongeant la droite jusqu'à l'axe des abscisses on obtient
 $Va = Vd$

le calcul fait à partir de la courbe, figure (III.20) donne les
 résultats suivants:

côté Silicium :

la constante diélectrique relative $\epsilon_R = 11.7$

$$Vd = 0.52 \text{ Volt}$$

penste

$$P = \frac{\Delta y}{\Delta x} = (6.885) \times 10^{-8} \cdot (pF)^{-2} \cdot (V)^{-1}$$

et

$$Nd = (1.74) \times 10^{14} \cdot cm^{-3}$$

Côté $Pb(1-x)Cd(x)S$

la constante diélectrique relative (ϵ_R) est inconnue

$$Vd = 1.14 \text{ Volt}$$

pente

$$P = (4.085) \times 10^{-8} \cdot (pF)^{-2} \cdot (V)^{-1}$$

et

$$Nd \cdot \epsilon_R = (3.42) \times 10^{14} \cdot cm^{-3}$$

Nd est de l'ordre de (10^{14}) par centimètre cube, cette valeur représente la valeur moyenne de la concentration dans la zone de charges d'espace.

En se limitant uniquement au calcul de Nd concernant la couche Pb(1-x)Cd(x)S, les courbes des trois groupes d'échantillons sont représentées par les figures (III.21, III.22, III.23), dans lesquelles l'intervalle de variation de Va est réduit par la partie de la courbe $1/C^2 = f(Va)$ qui peut être approchée à une droite, ce qui donne une meilleure approximation pour le calcul de Nd.

après calculs nous obtenons les résultats suivants:

	Echant	Pente $(nF)^{-2} \cdot V^{-1}$	$Nd \cdot \epsilon_R$ $10^{14} \cdot cm^{-3}$
G1	E1	0.12	11.7
	E2	0.12	11.7
	E3	-----	-----
	E4	0.06	23.3
	E5	0.04	35.0
G2	E6	0.13	10.8
	E7	0.07	20.0
	E8	0.08	17.5
	E9	0.05	28.0
	E10	0.04	35.0
G3	E11	-----	-----
	E12	0.36	3.9
	E13	-----	-----
	E14	0.27	5.2
	E15	0.21	6.7
	E16	0.19	7.4

On constate que l'accroissement de la température et de temps de recuit à une légère influence sur le taux d'impuretés dont dépend la structure de la couche déposée.

si on considère ces résultats du point de vue de l'influence sur le rendement optique, on peut dire que la présence d'impureté responsable du désordre dans la structure induit la présence de nombreux états permis dans la bande interdite du semi-conducteur et par là une diminution du rendement optique par recombinaison.

III.B.7 Le $Pb(1-x)Cd(x)S$ réalise par diffusion

Afin de clôre notre travail sur le semi-conducteur $Pb(1-x)Cd(x)S$, nous avons essayé d'étudier les propriétés optiques de ce semi-conducteur, réalisé par diffusion à différentes valeurs de température et de pression, dans le but de les comparer aux résultats précédents.

La diffusion a été réalisée dans le laboratoire de physique du solide de l'institut de physique de l'université de constantine par P.C.V

Deux cas à envisager pour la réalisation de $Pb(1-x)Cd(x)S$ par diffusion:

1) la déposition de CdS sur le plomb, ce dernier est déposé sur le verre et sur le silicium.

2) la déposition de plomb sur le CdS, déposé sur le verre et sur le silicium.

Nous avons réalisé donc plusieurs échantillons sur le verre, et sur le silicium de type (p) à différentes valeurs de température et de pression.

Lors de la réalisation nous avons remarque que: dans le premier cas c'est-à-dire lorsqu'on dépose le CdS au dessus de plomb on obtient un alliage de $Pb(1-x)Cd(x)S$, dont le gap et le taux de cadmium (x) sont respectivement de l'ordre de (2 eV) et (80 %), ceci après caractérisation de l'absorption optique par spectrophotométrie (UV/VI), figure (III.24, III.25, III.26, III.27), et utilisation de la relation précédente $E_g (Pb_{(1-x)}Cd_{(x)}S) = E_g (PbS) + 1.3 \times (x)$.

Mais dans le deuxième cas c'est-à-dire lorsque le plomb est déposé au dessus de CdS, alors le composé $Pb(1-x)Cd(x)S$ est difficile à obtenir à cause du sublimation de PbS dont la tension de vapeur sous la pression et la température utilisées est grande, les figures (III.28, III.29), montre que l'absorption optique de deux échantillons réalisés dans ces conditions est constante, le long de la gamme du visible, ceci peut être expliqué par l'absorption complète due aux atomes de plomb et des ions de cadmium par

suite de remplacement de CdS par PbS à la surface et par sublimation du PbS, ce qui rend l'obtention difficile du composé $Pb(1-x)Cd(x)S$.

D'après la courbe théorique du rendement de la conversion photovoltaïque en fonction de la largeur de bande interdite E_g (figure C.2), plus la valeur de E_g s'éloigne de la valeur (1.5 eV), plus le rendement sera faible.

Le gap de tous les échantillons réalisés, à différentes valeurs de température et de pression, lors de la déposition de CdS sur le plomb est de l'ordre de (2 eV), et par conséquent le rendement peut être faible, et on ne peut rien conclure dans ce cas.

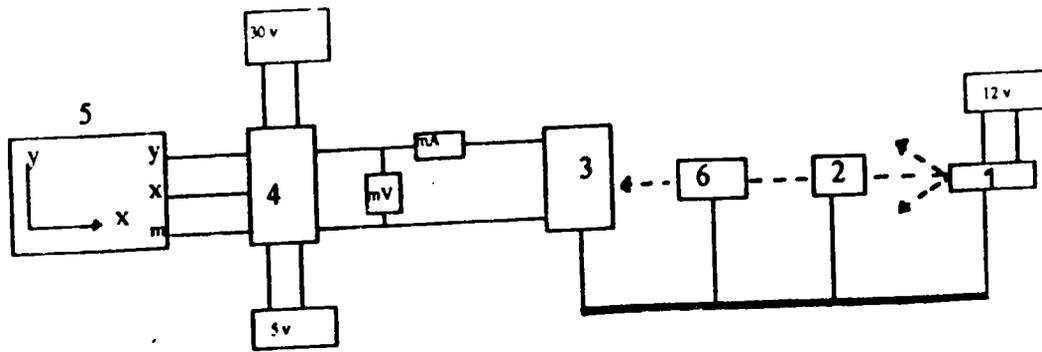


Figure III.1

Schéma de mesure de la caractéristique $I(v)$

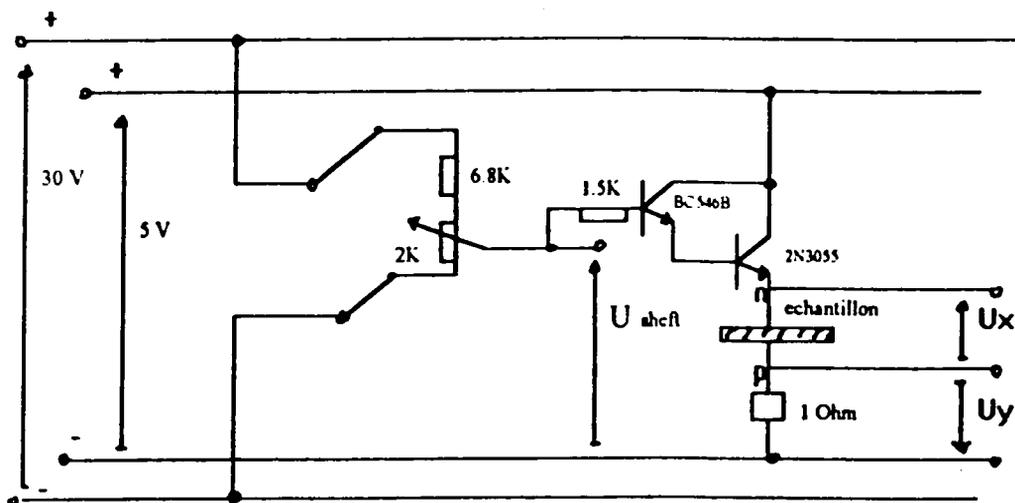


Figure III.2

Circuit électrique de la charge électronique

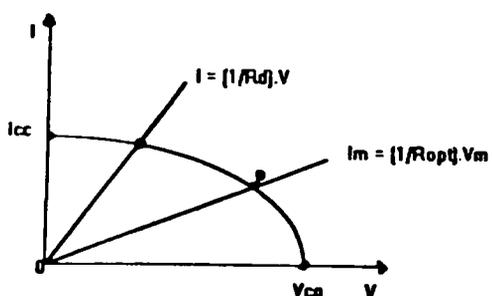


Figure III.3

Intersection de la caractéristique $I(v)$
et la droite de charge



Figure III.4

Surface de la cellule solaire réalisée
 $S = 0.695$ centimètre carre

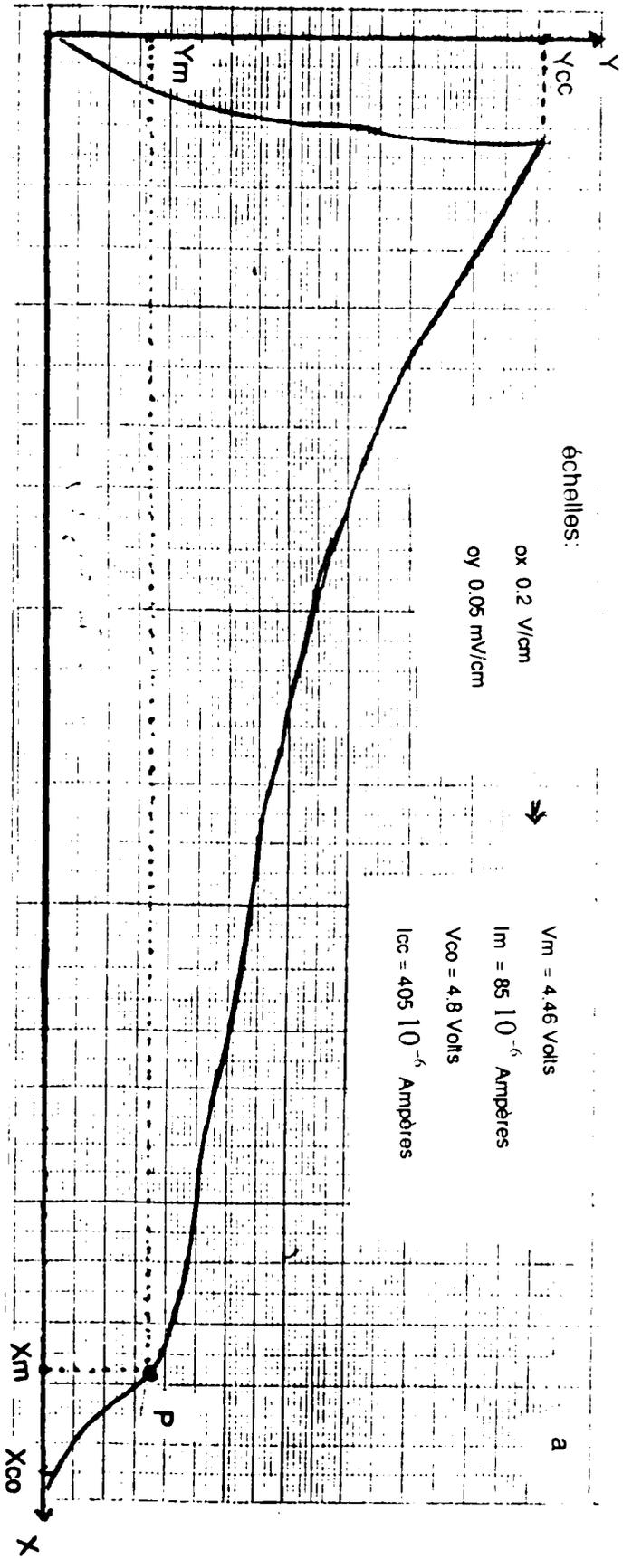
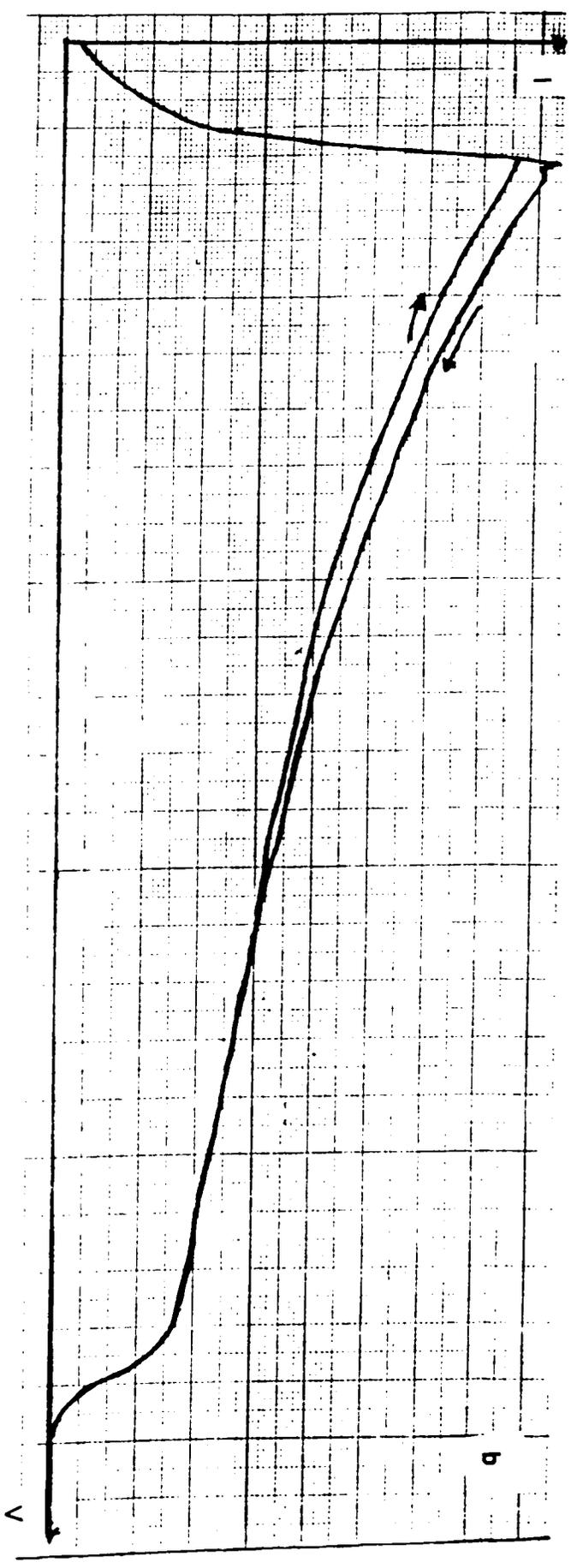


Figure III.5 La caractéristique I(V) de la cellule réalisée



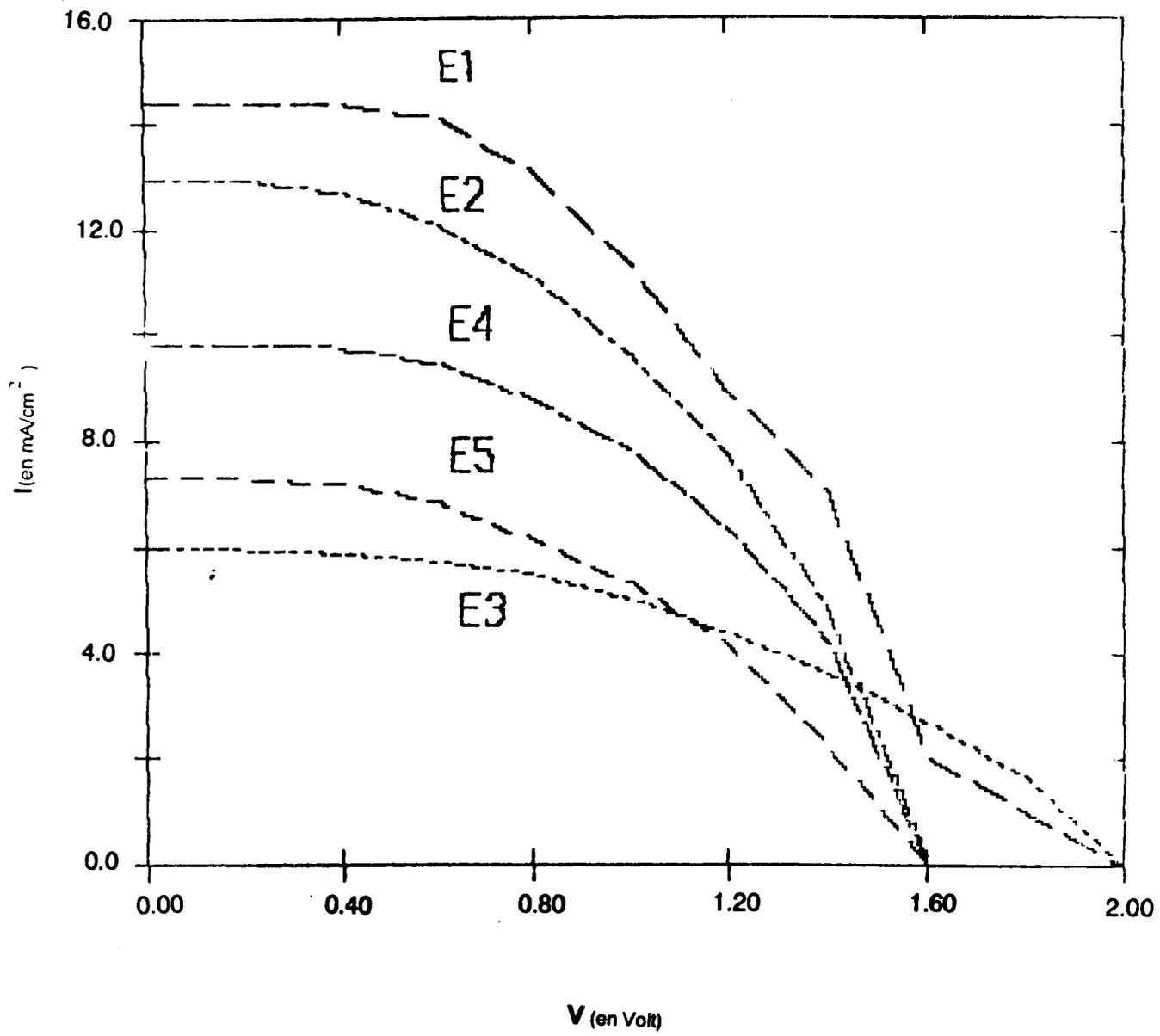


Figure III.6

La caractéristique $I(V)$ du G1
traité (recuit sous air)

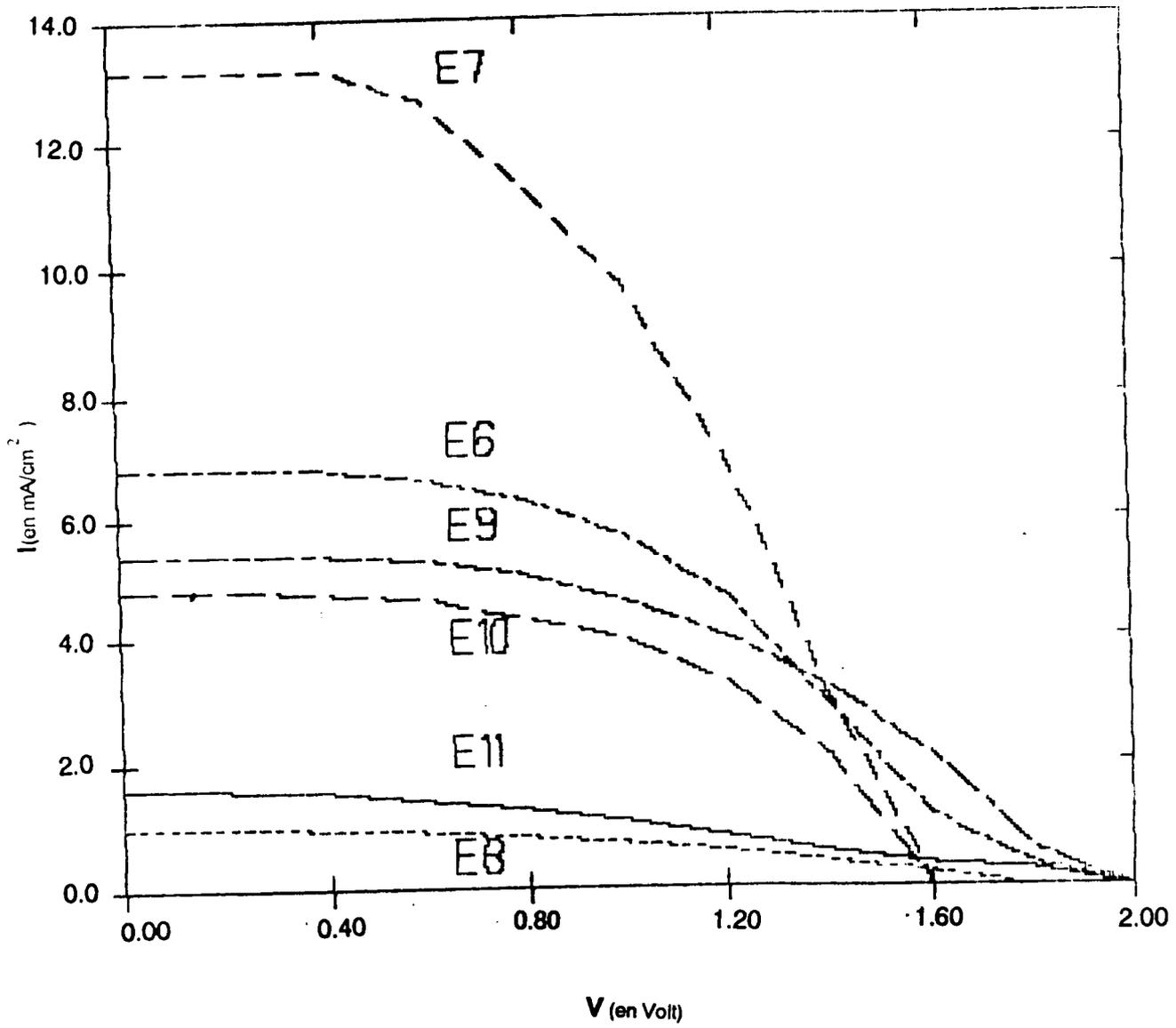


Figure III.7

La caractéristique $I(v)$ du G2
traité (recuit sous air)

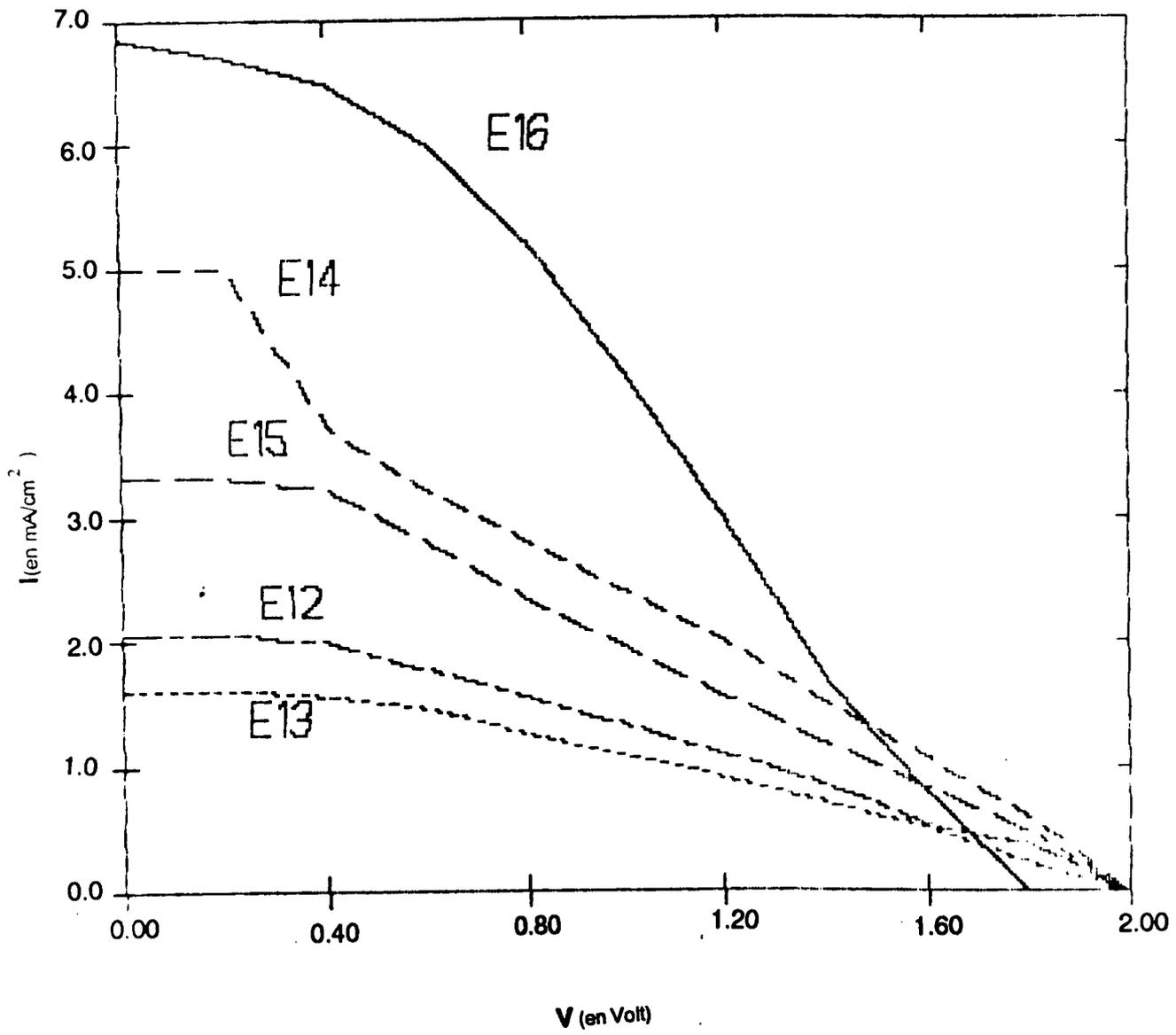


Figure III.8

La caractéristique $I(v)$ du G3
 traité (recuit sous air)

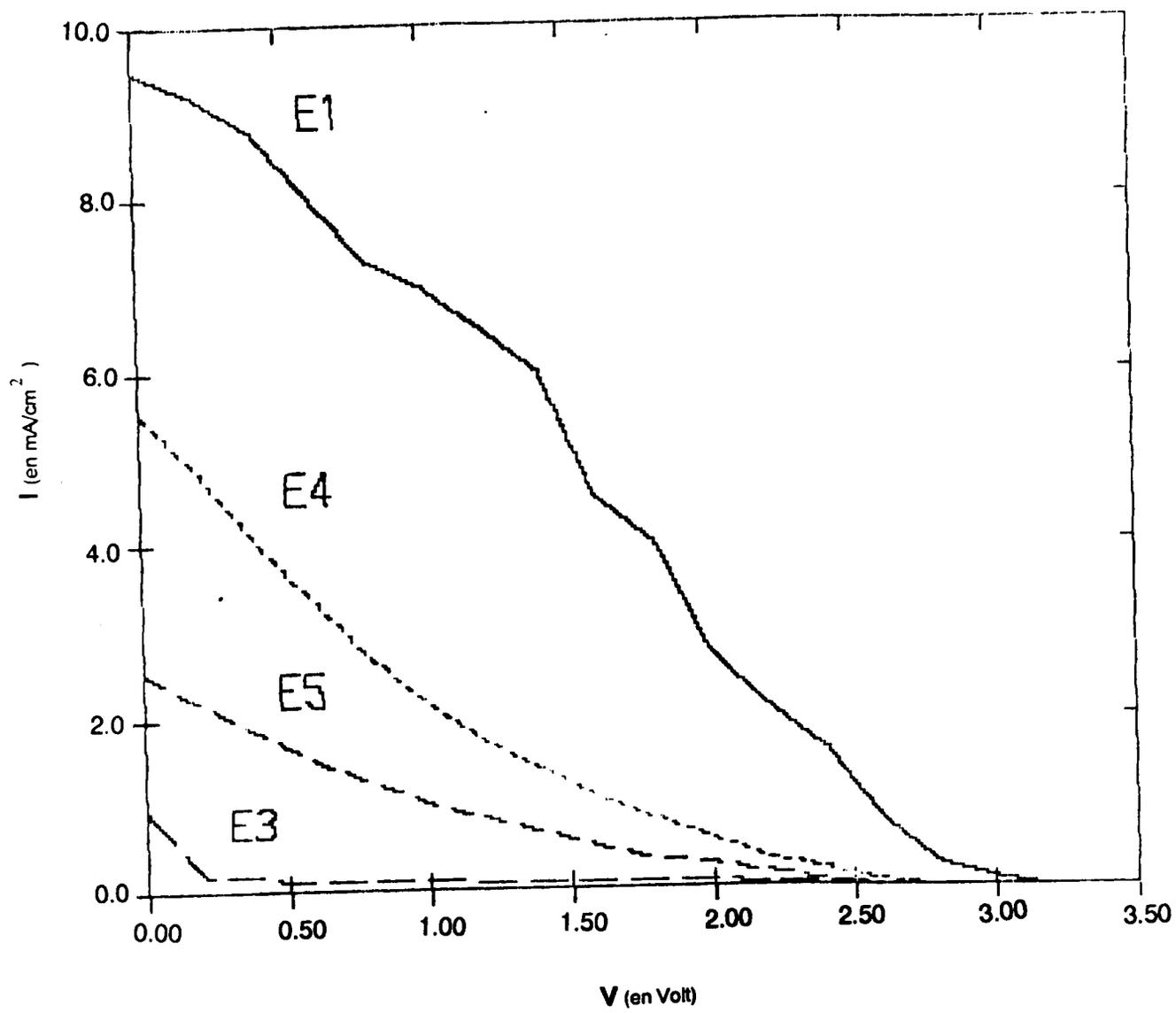


Figure III.9

La caractéristique $I(V)$ du G1, traité
(recuit sous plasma d'hydrogène)

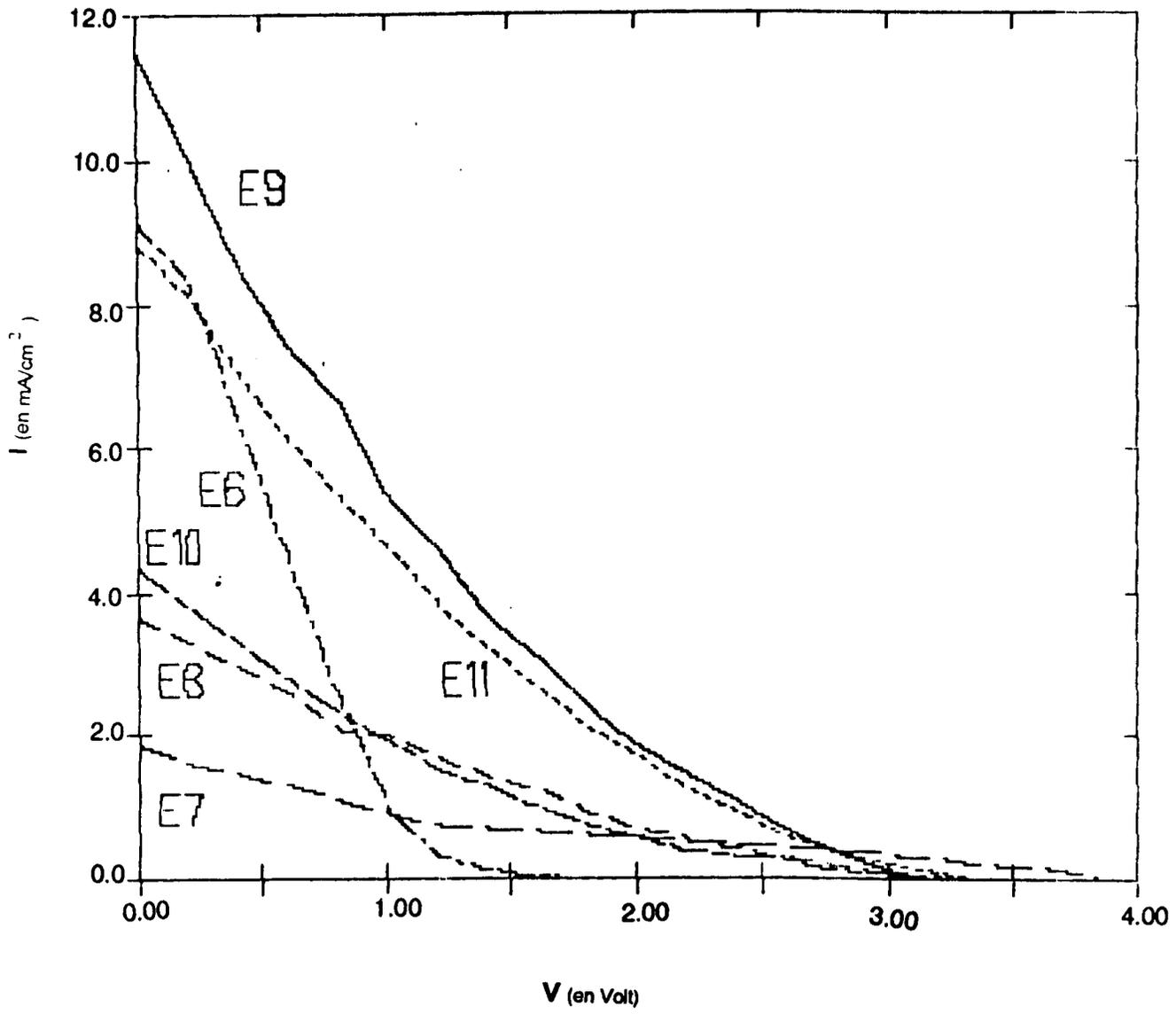


Figure III.10

La caractéristique $I(V)$ du G2, traité
(recuit sous plasma d'hydrogène)

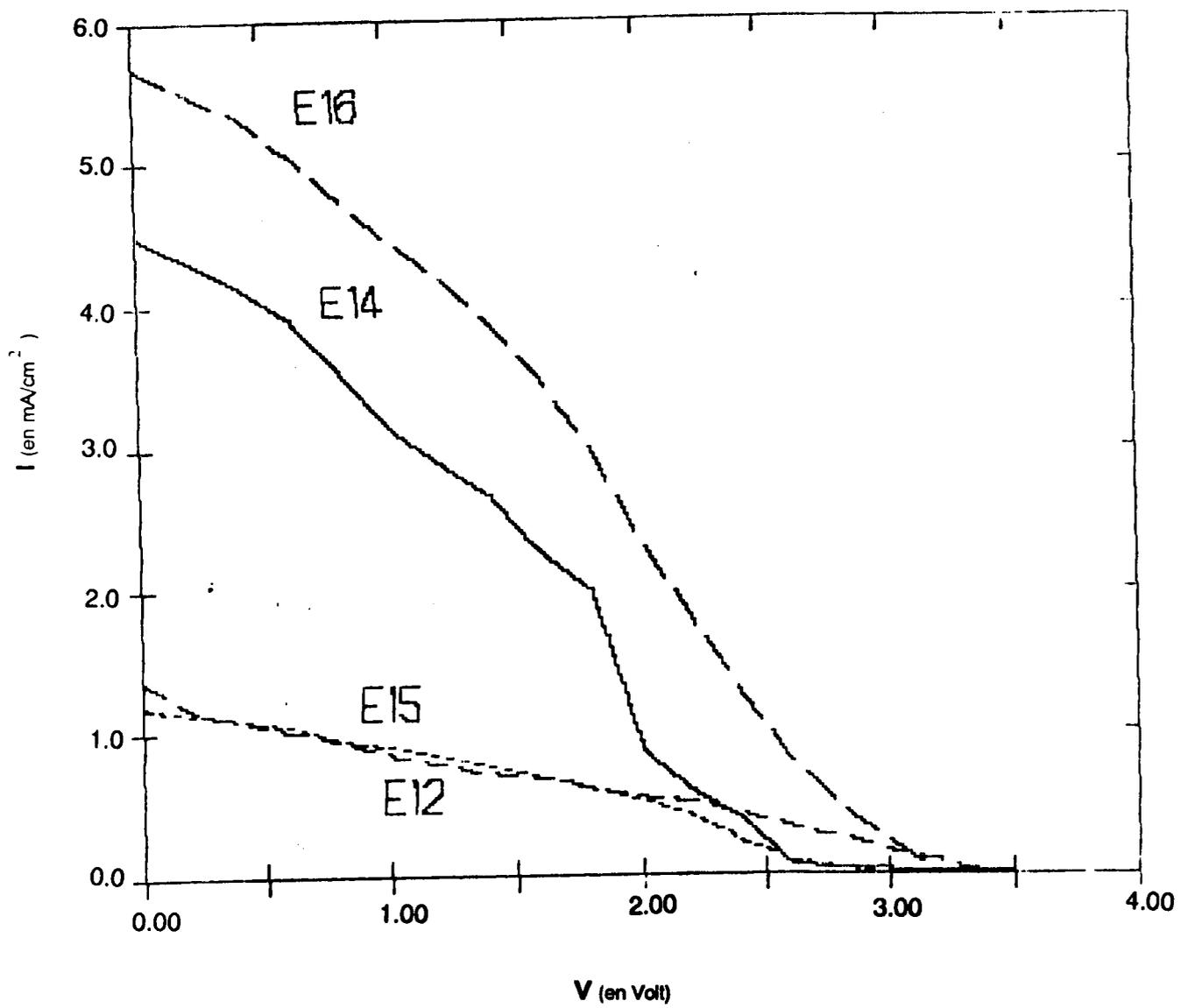


Figure III.11

La caractéristique $I(v)$ du G3, traité
(sous plasma d'hydrogène)

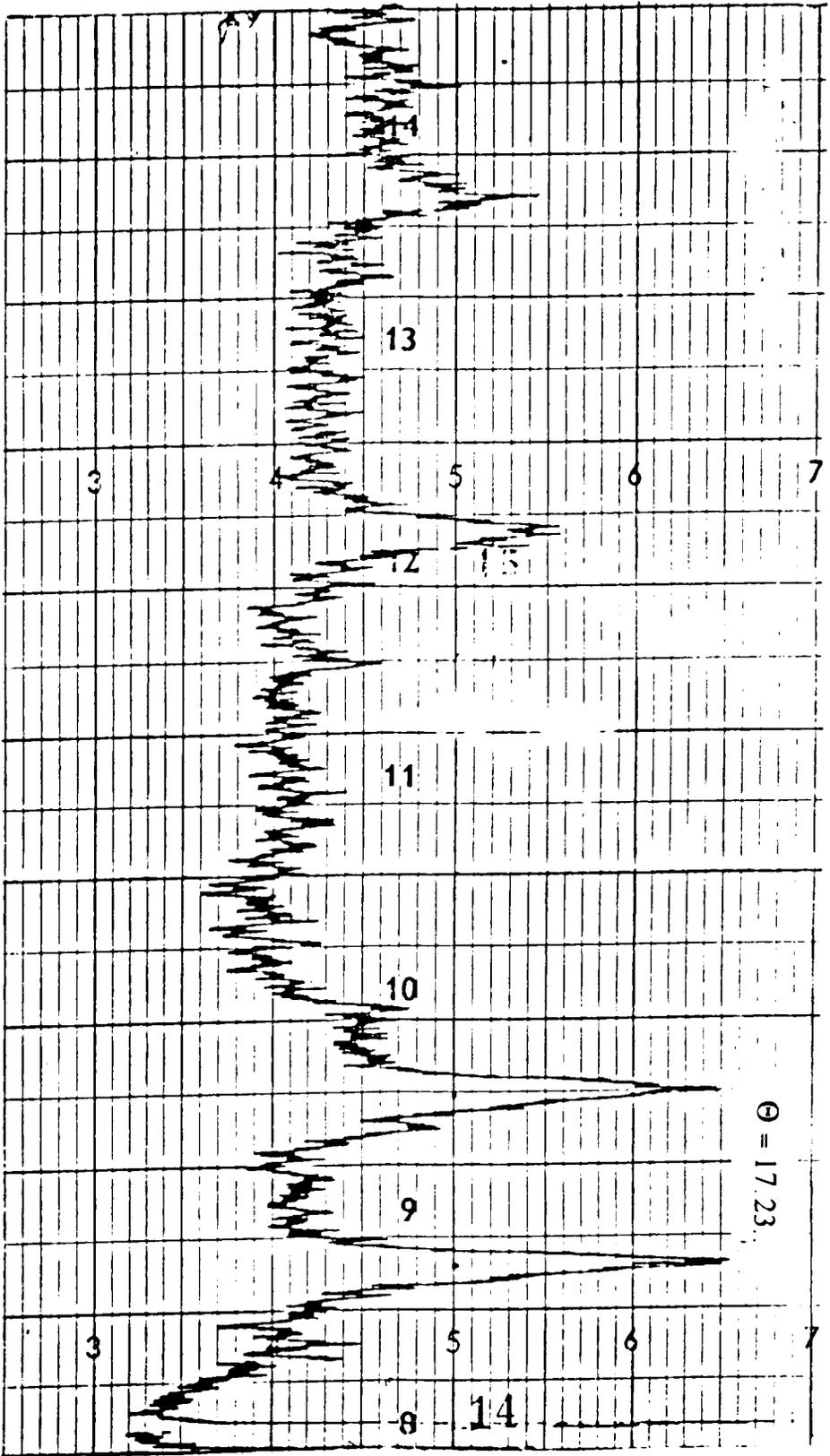


Figure III.12

Spectre de diffraction de rayon (X)
de l'échantillon E5 du G1

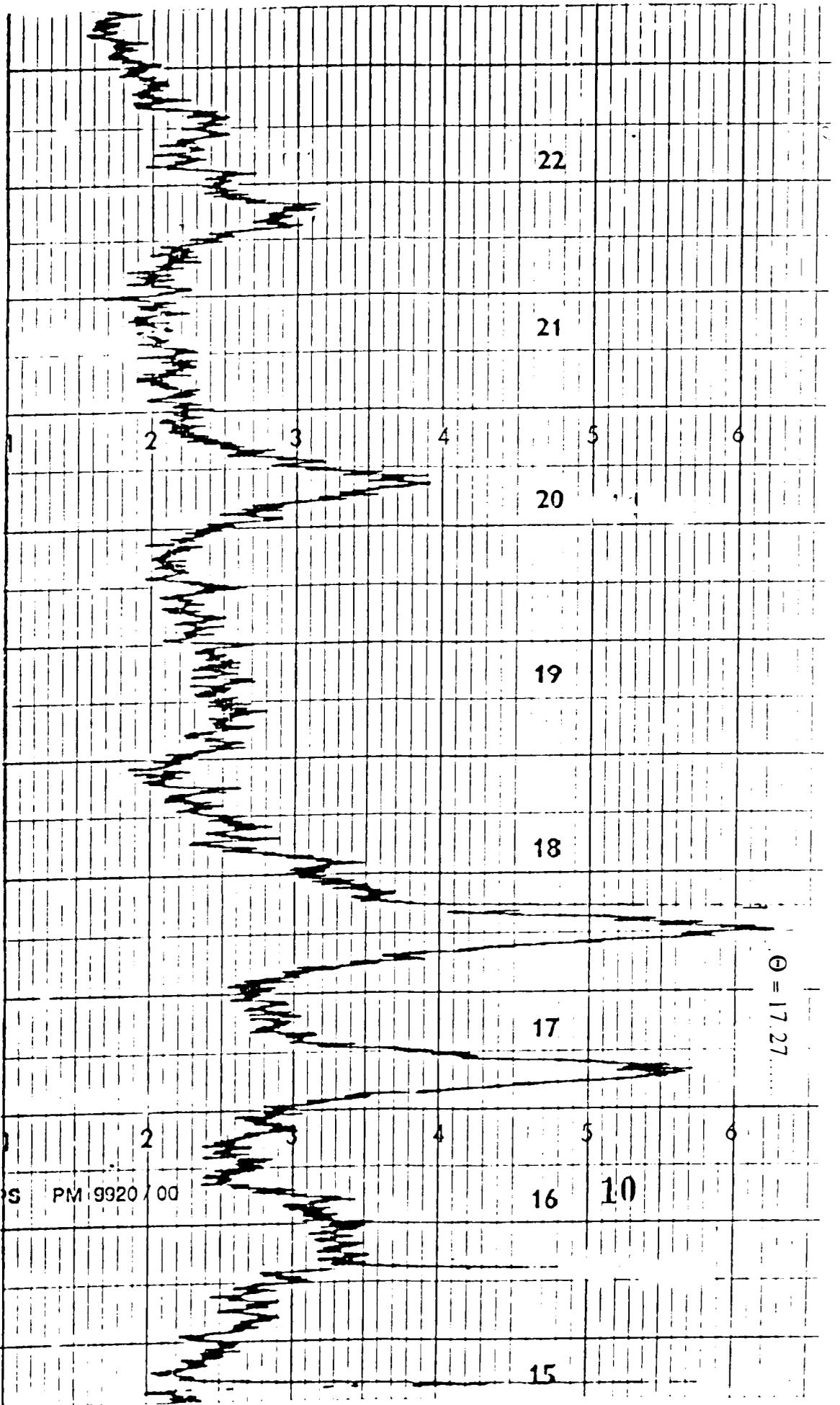


Figure III.13

Specetre de diffraction de rayon (X)
de l'échantillon E8 du G2

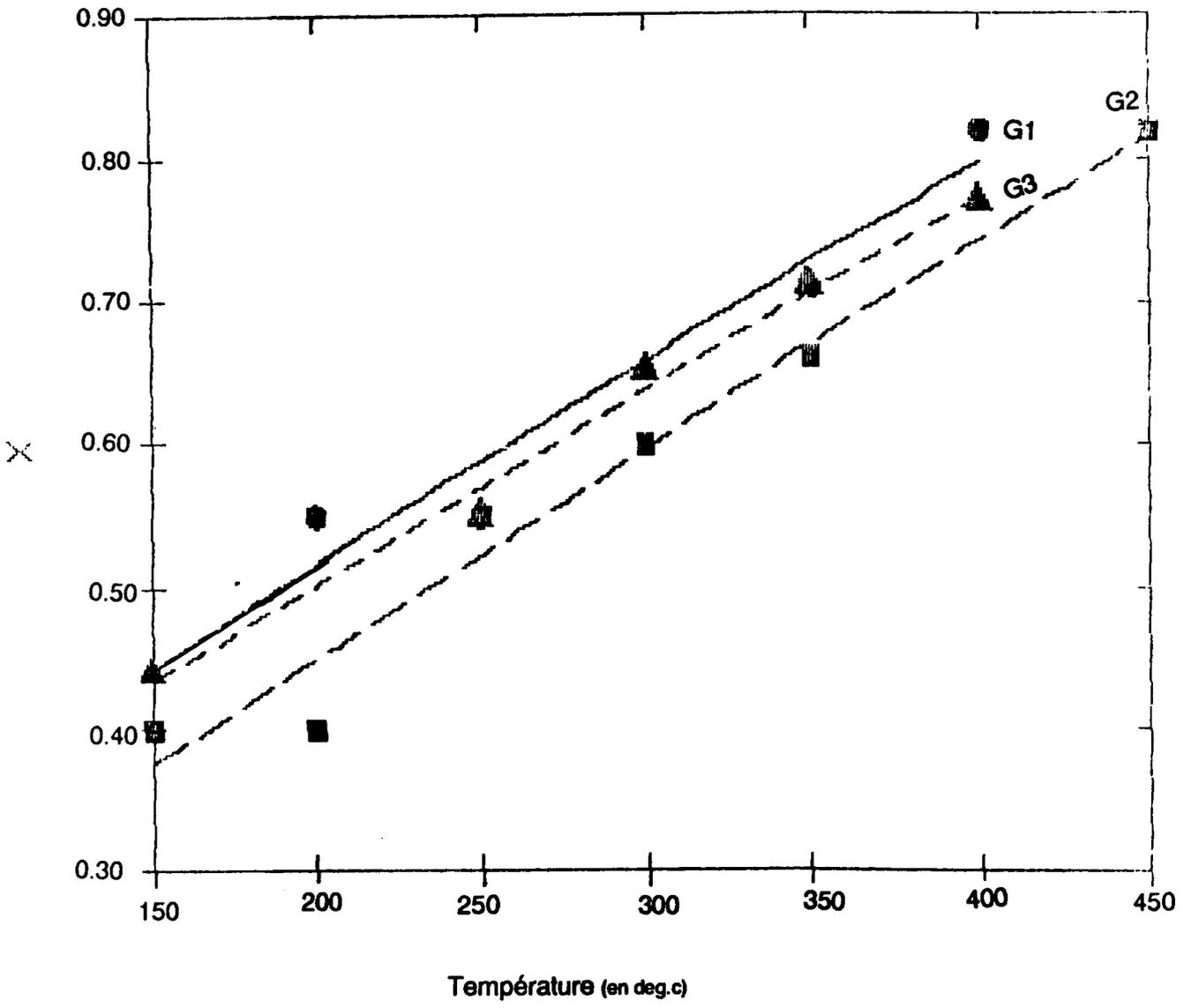


Figure III.15

Variation du taux de cadmium en fonction
de la température de G1, G2 et G3

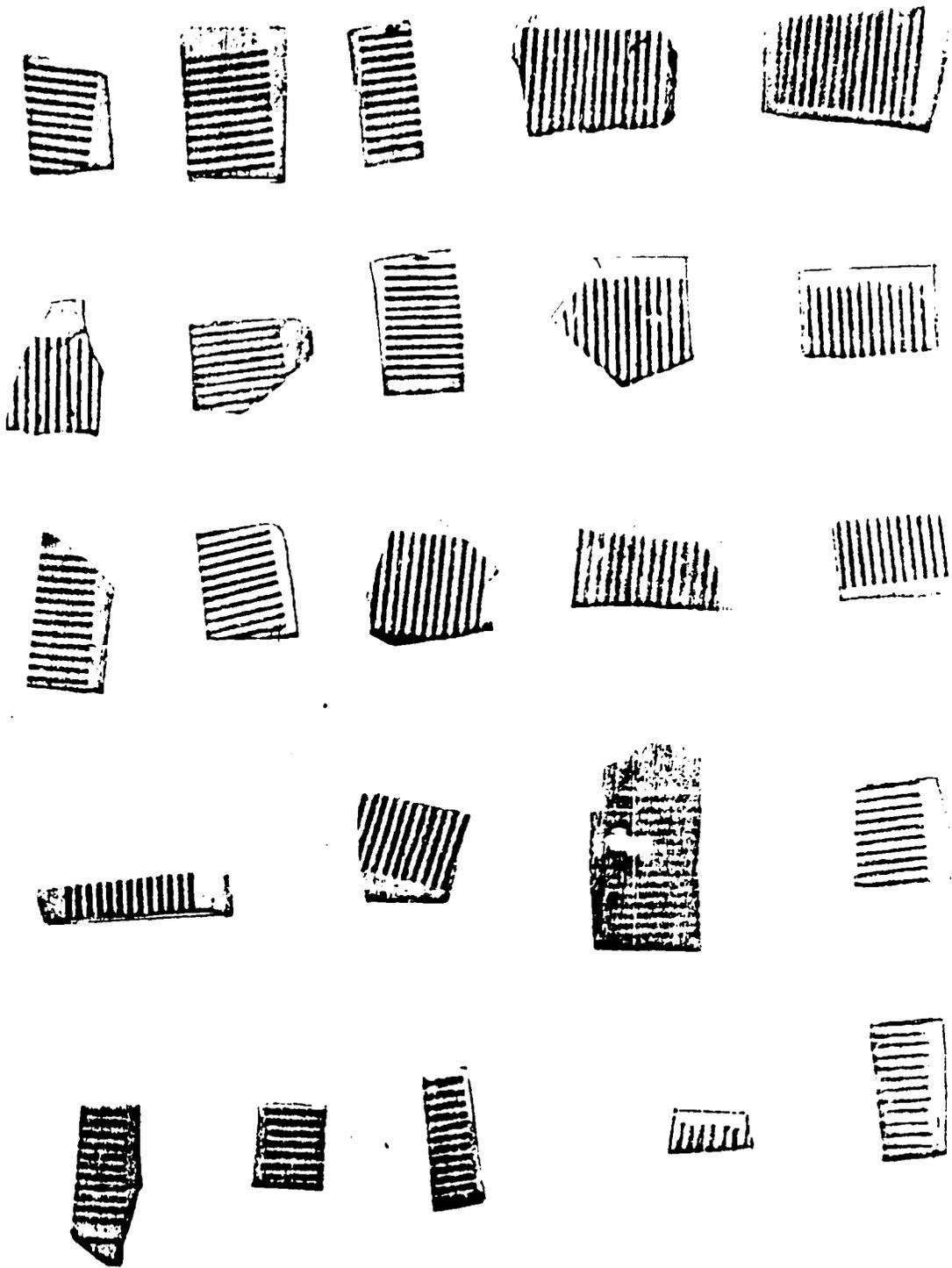


Figure III.16

surface des cellules solaires après métallisation

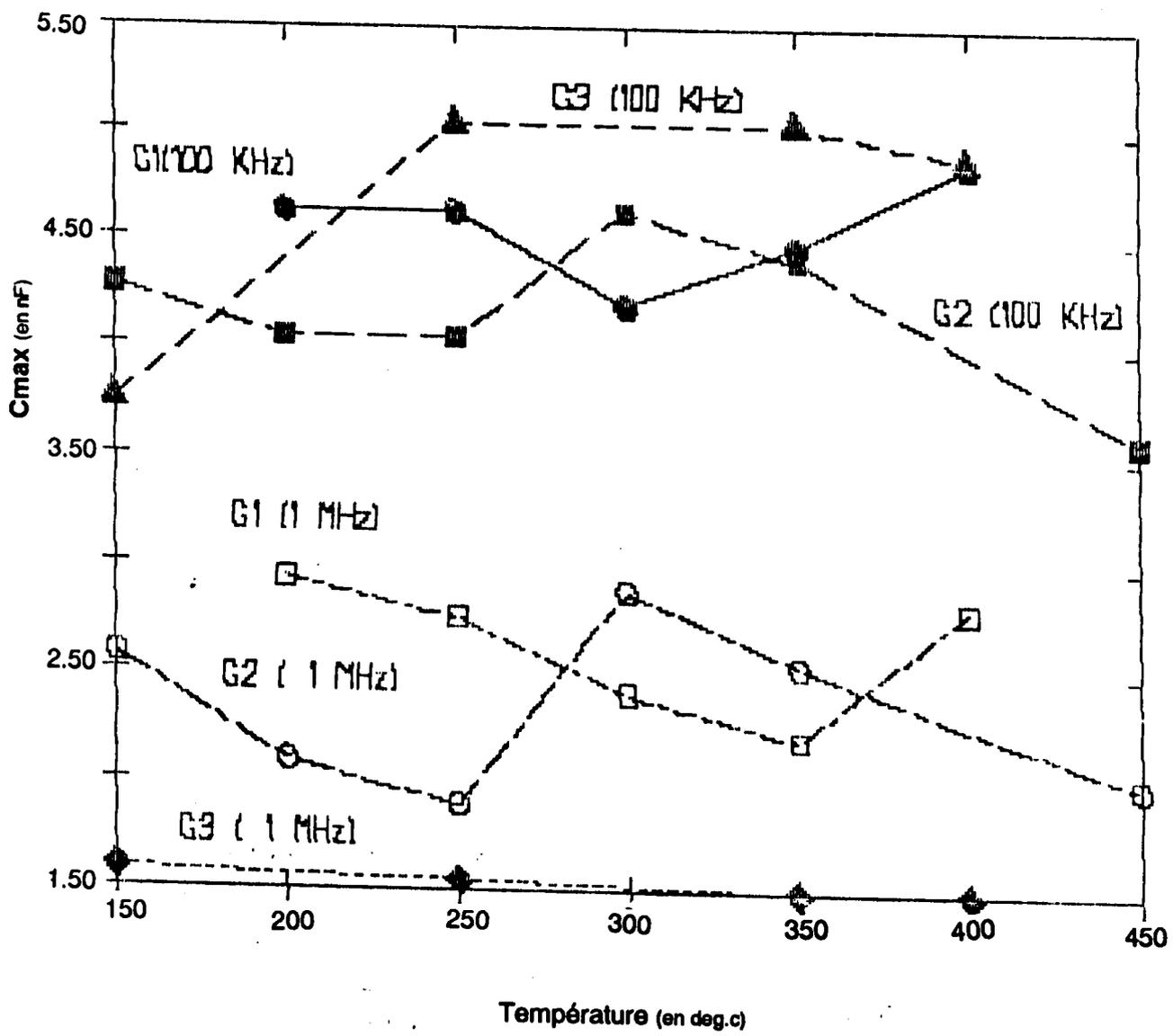


Figure III.17

Variation de C_{max} en fonction de la température
pour les fréquences 100 KHz et 1 MHz

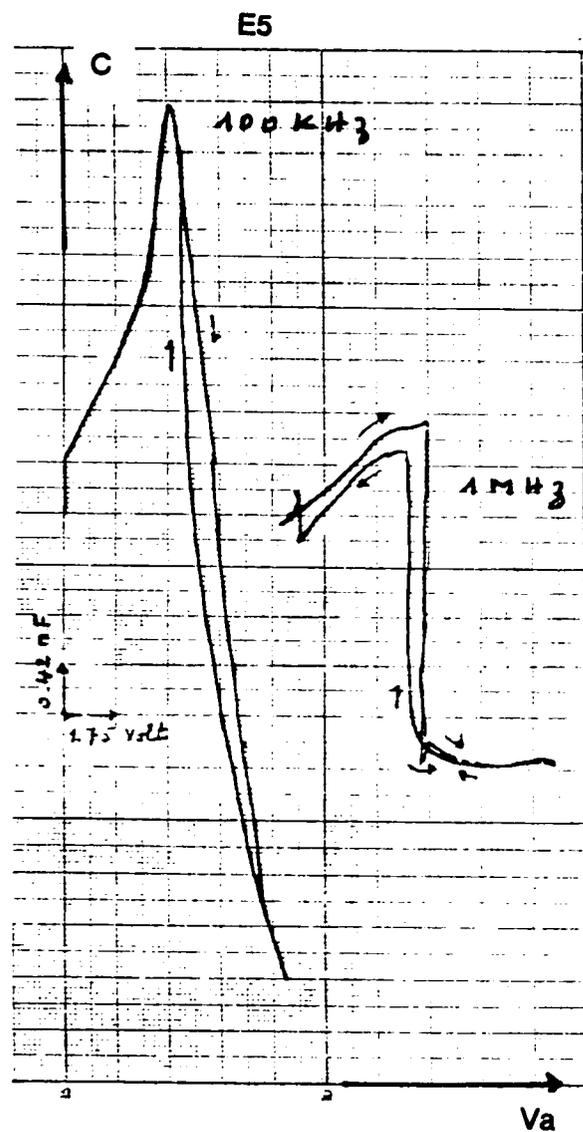
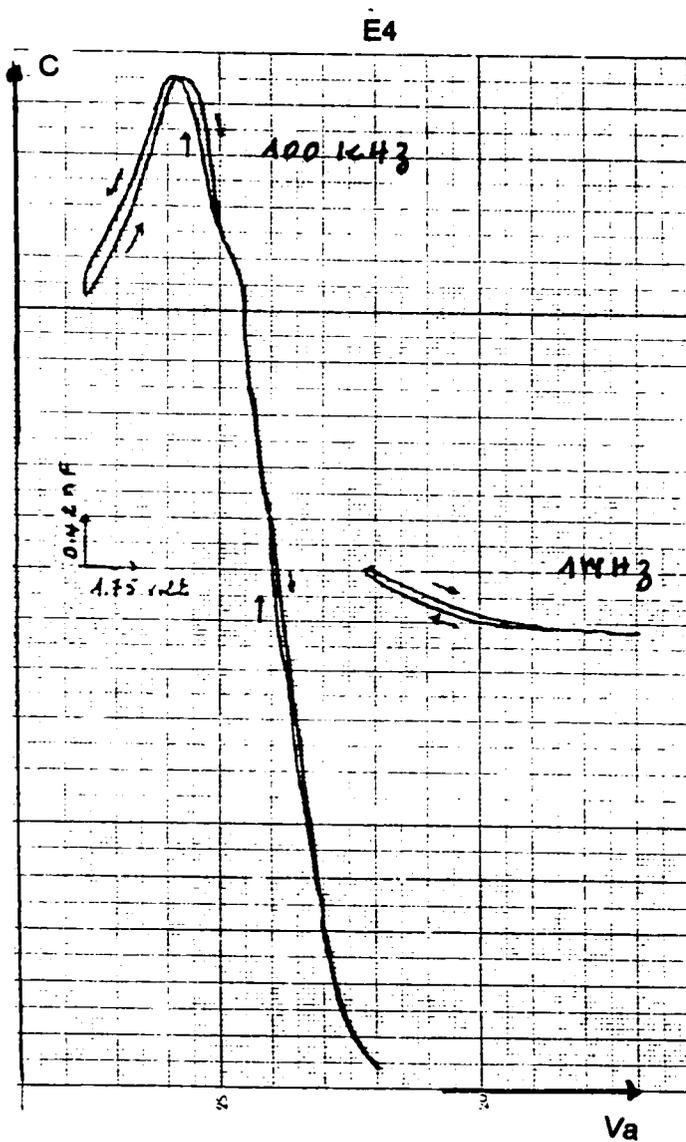


Figure III.18.2

Variation de la capacité de jonction C, en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E4 et E5 du (G1).

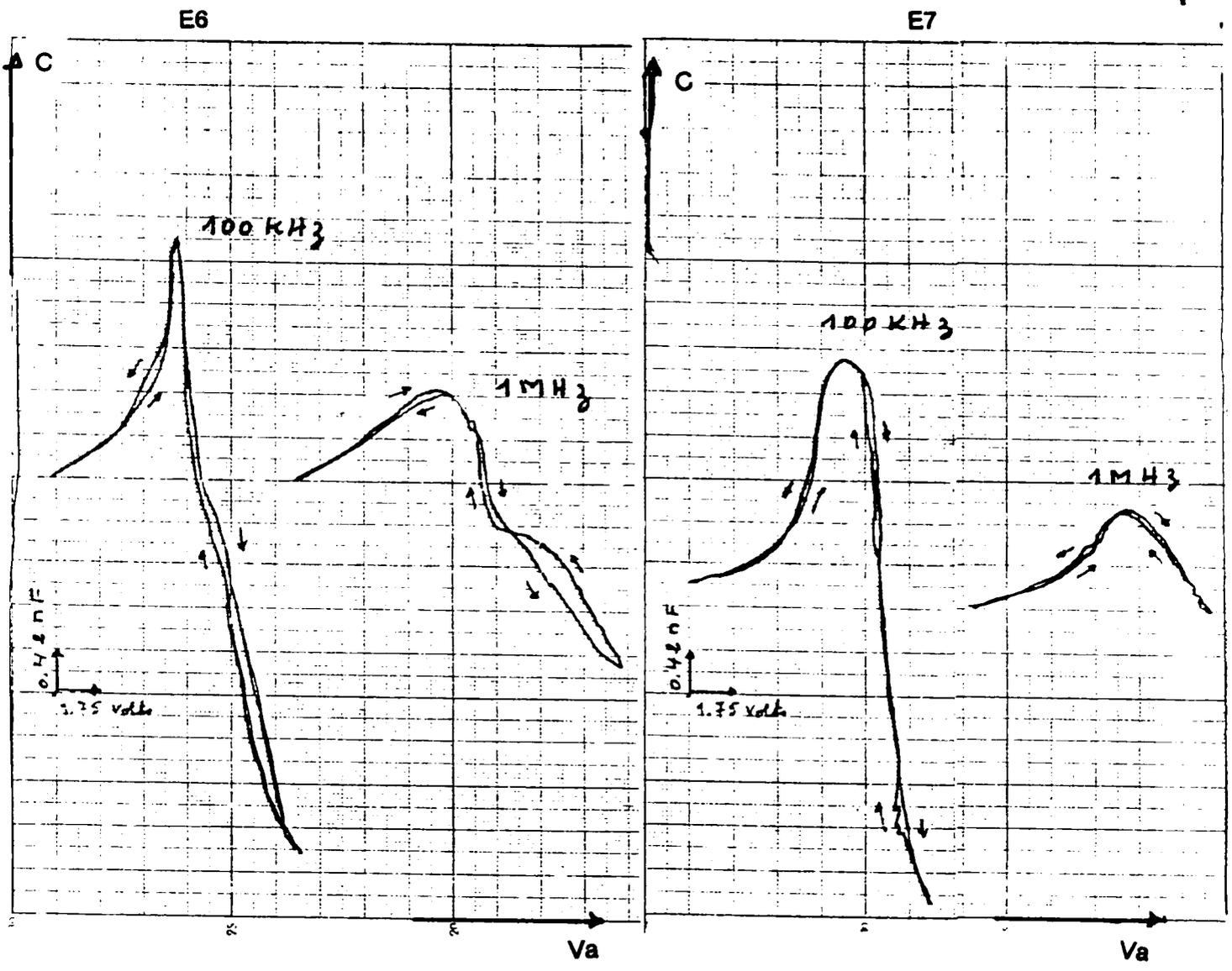


Figure III.18.3

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E6 et E7 du (G2).

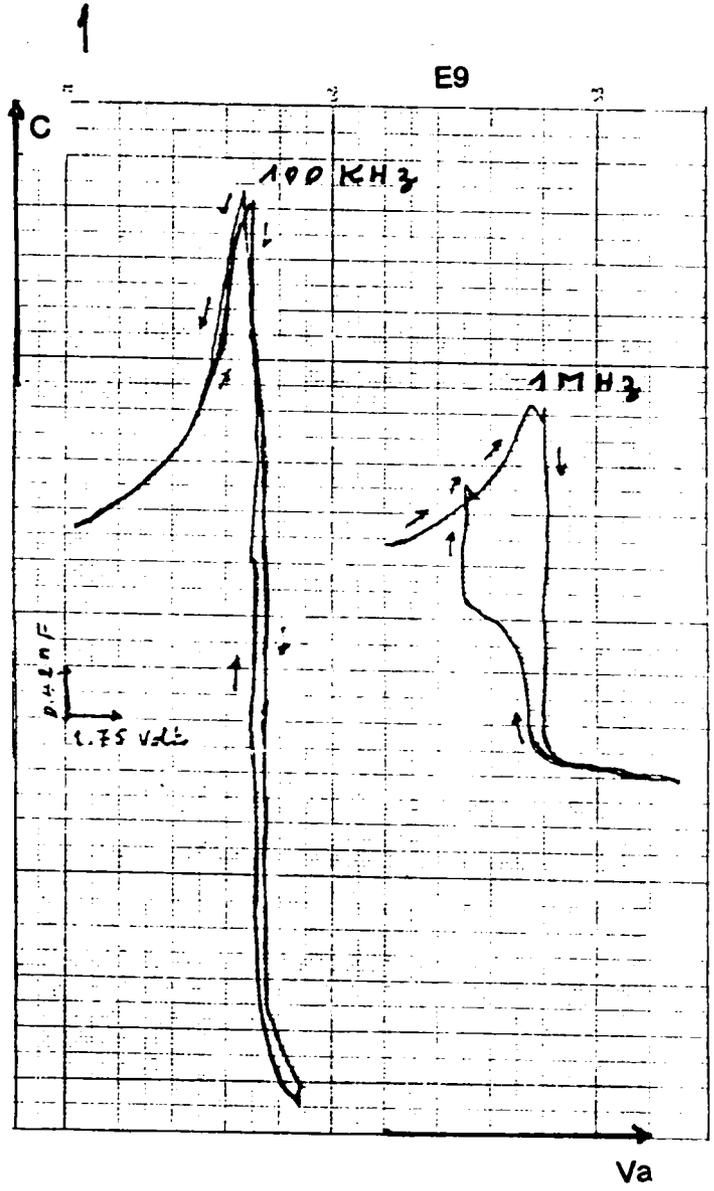
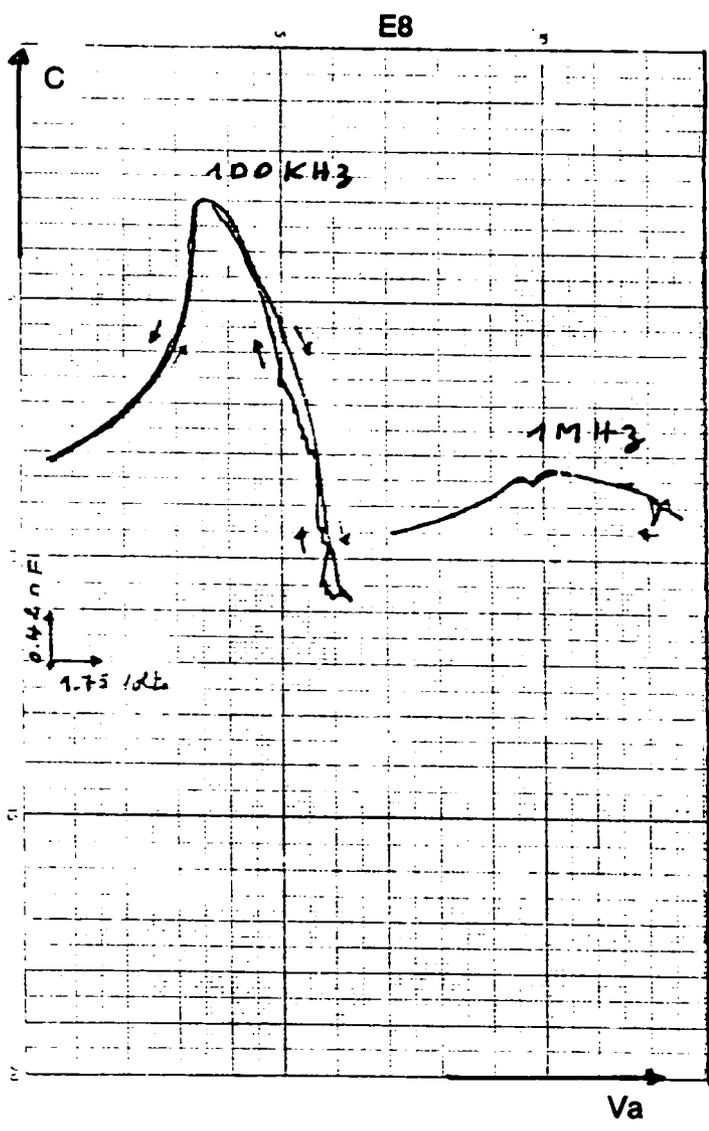


Figure III.18.4

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E8 et E9 du (G2).

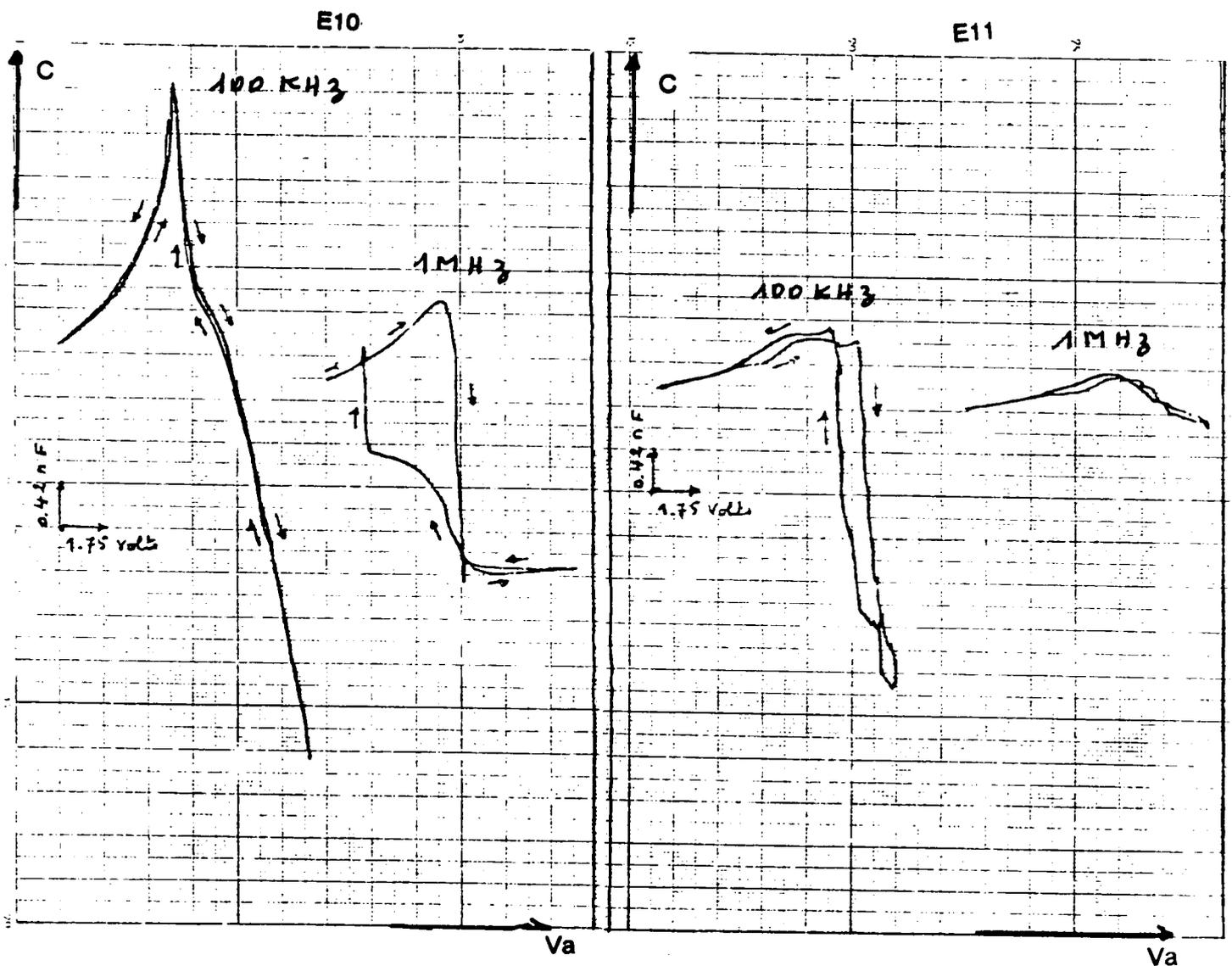


Figure III.18.5

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E10 et E11 du (G2).

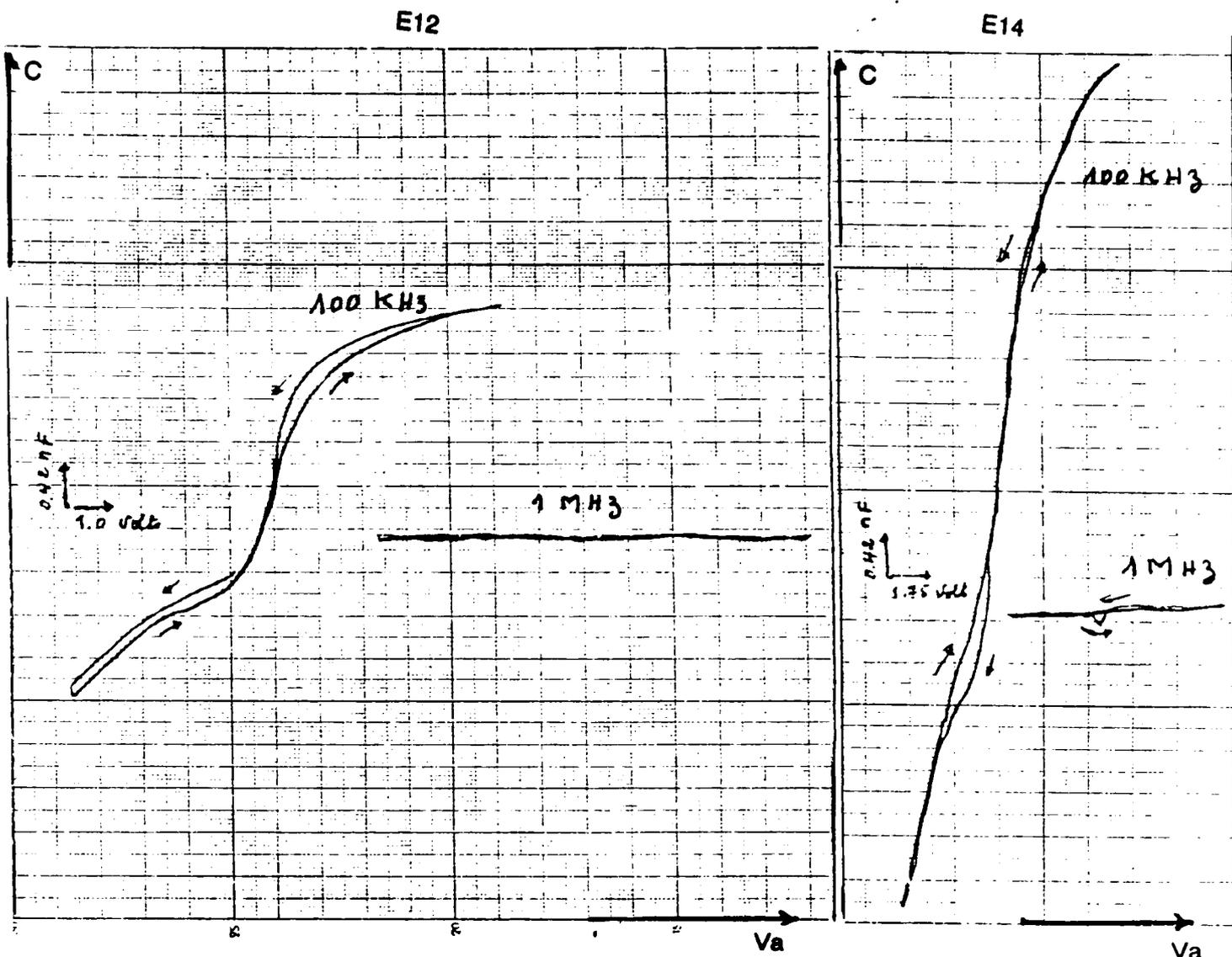


Figure III.18.6

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E12 et E14 du (G3).

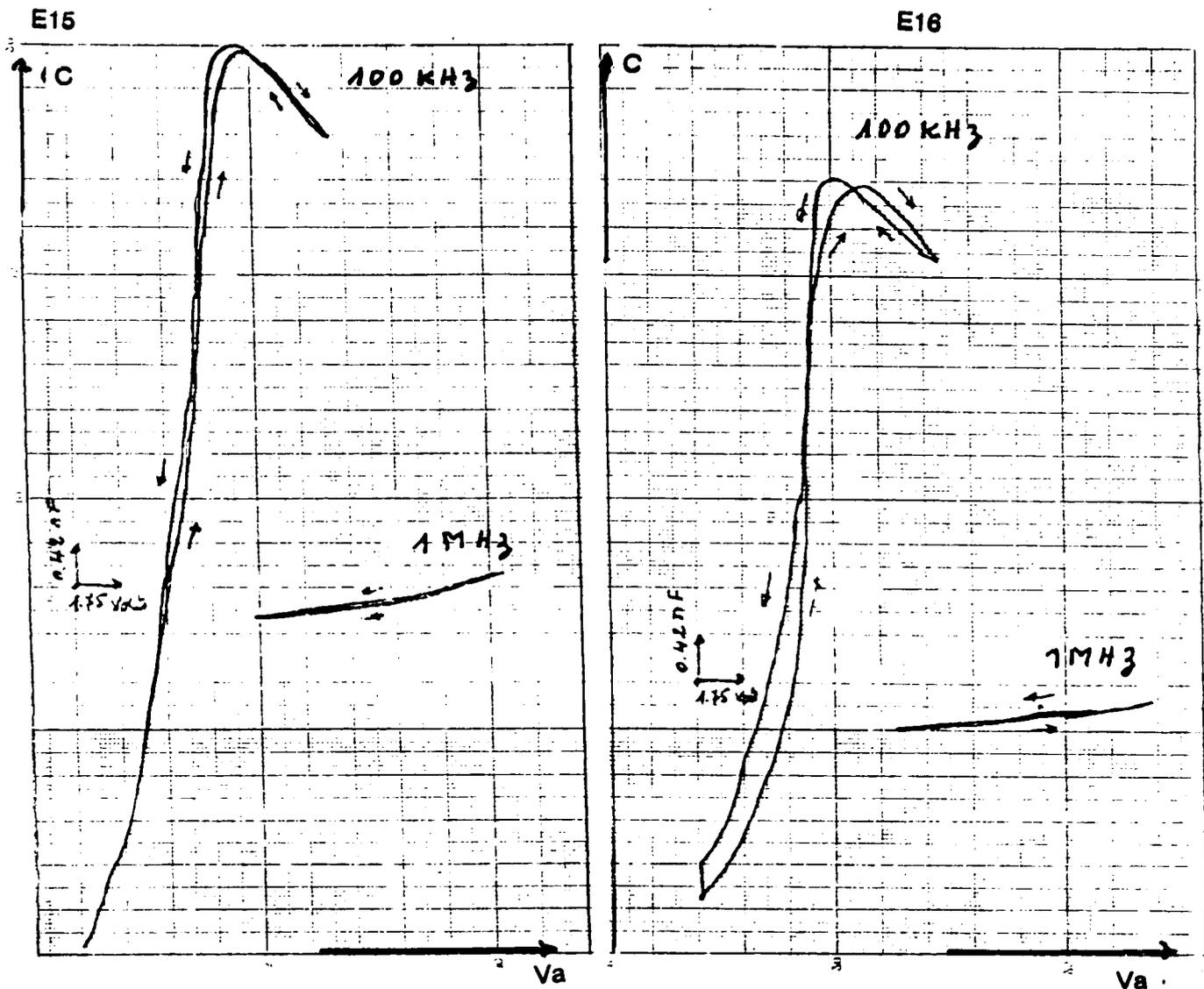


Figure III.18.7

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) des échantillons, E15 et E16 du (G3).

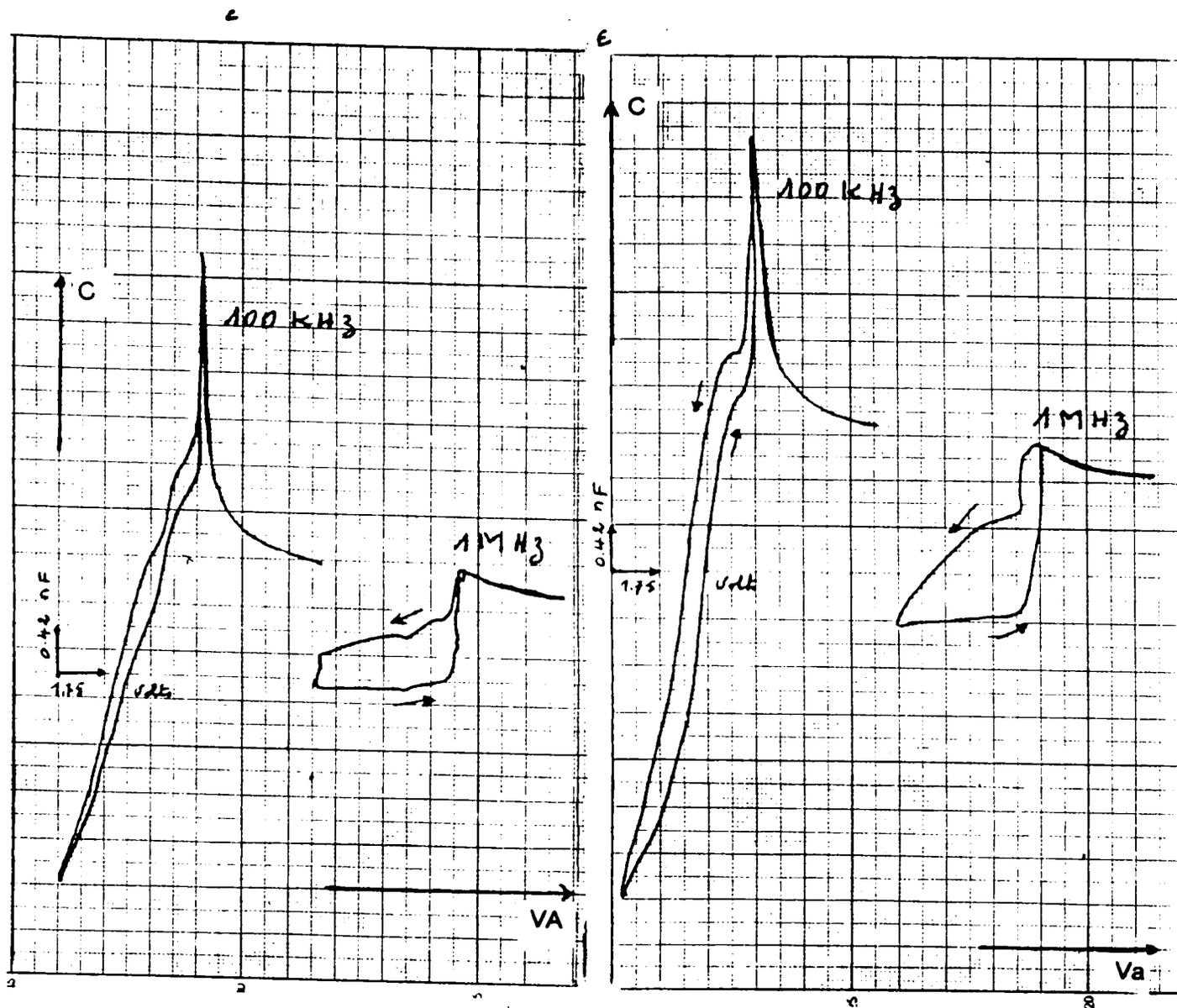


Figure III.19

Variation de la capacité de jonction C , en fonction de la tension appliquée (V_a) de deux échantillons, traités sous plasma d'hydrogène.

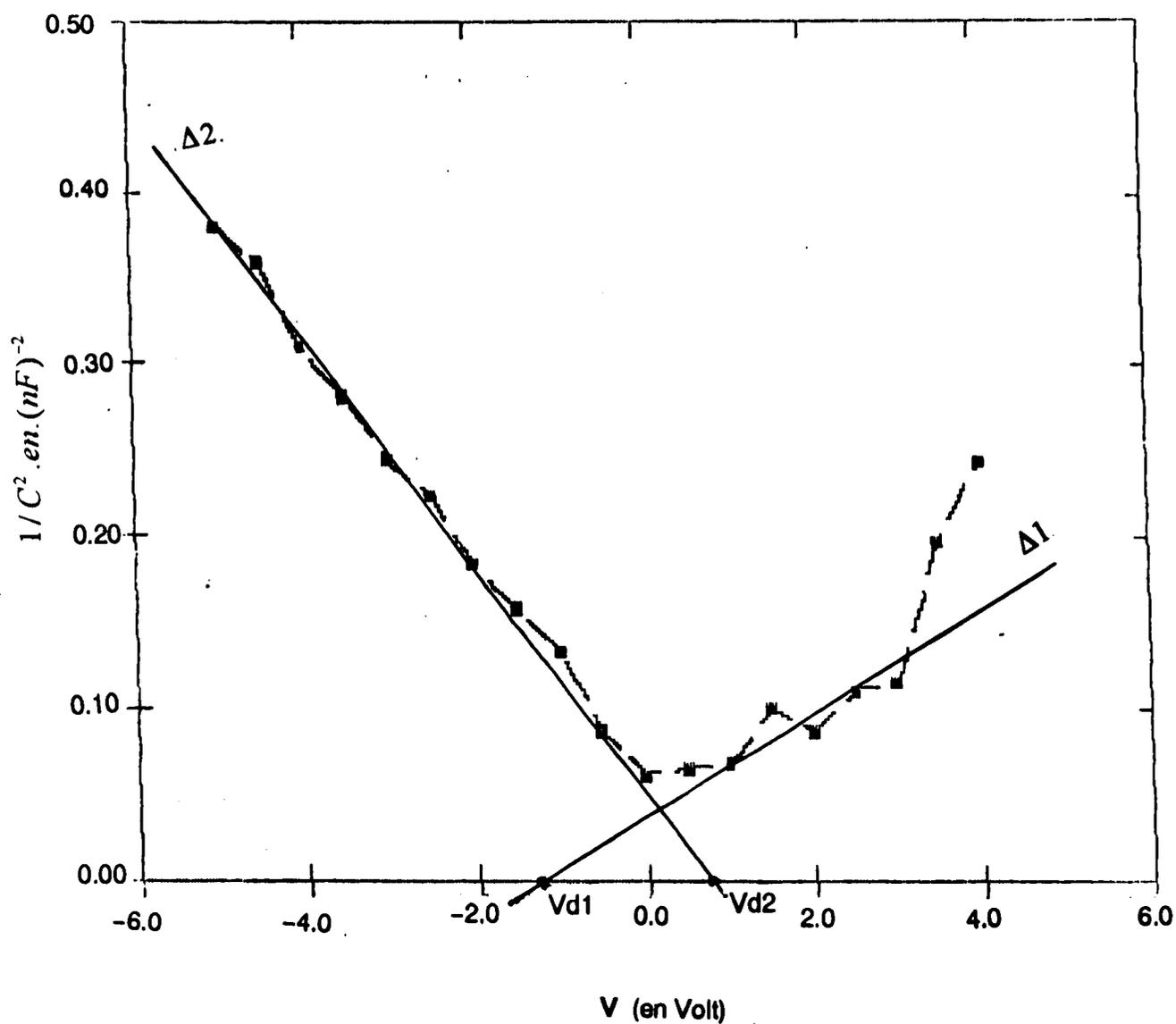


Figure III.20

Variation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée (V_a) de l'échantillon E8

$V_{d1} = 1.14$ Volts

$V_{d2} = 0.52$ Volts

N_d représente la moyenne dans la zone de charge d'espace, elle est de l'ordre de 10^{14} par cm cube

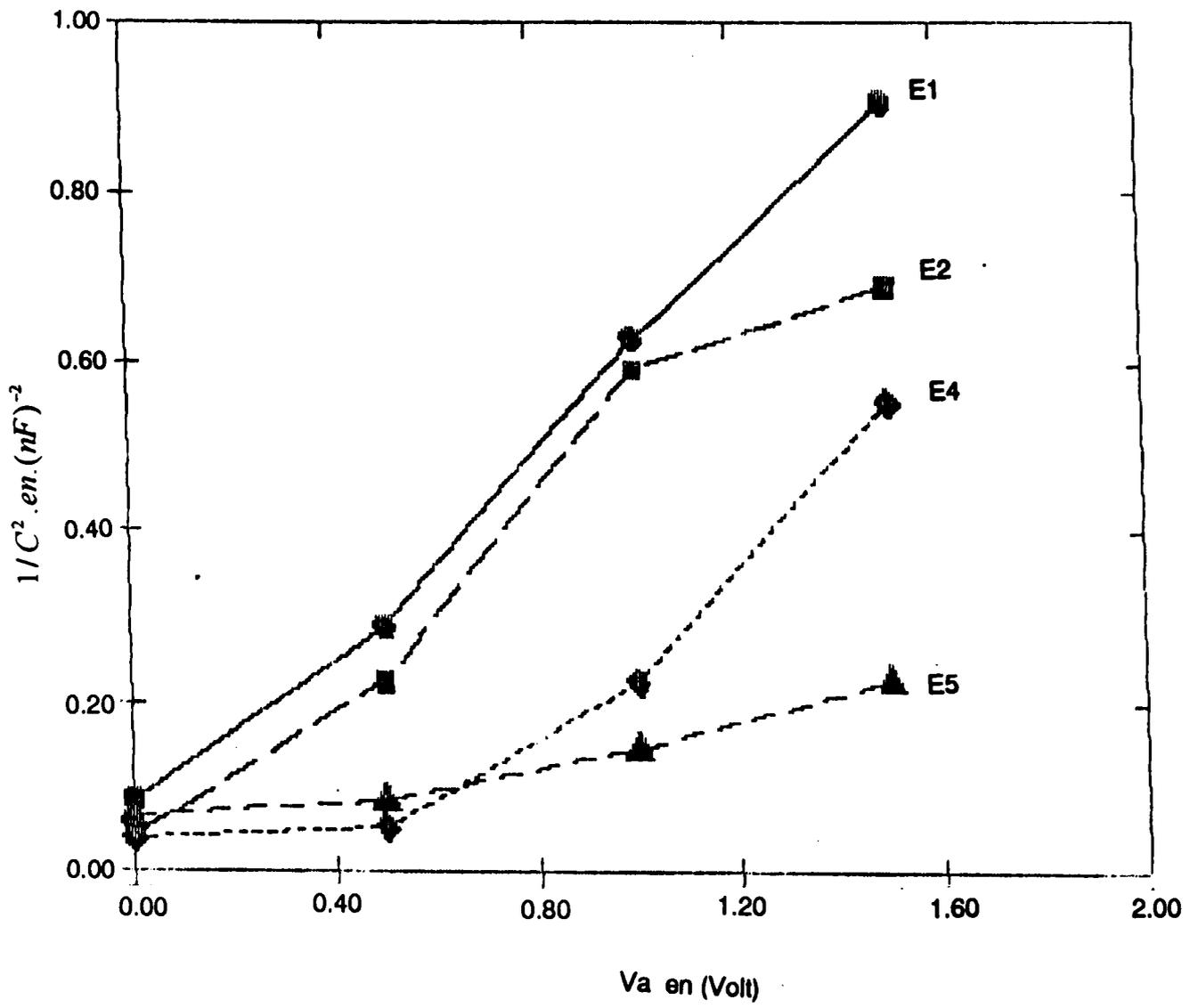


Figure III.21

Variation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée (V_a), sur un intervalle réduit (G1) (cote dépôt).

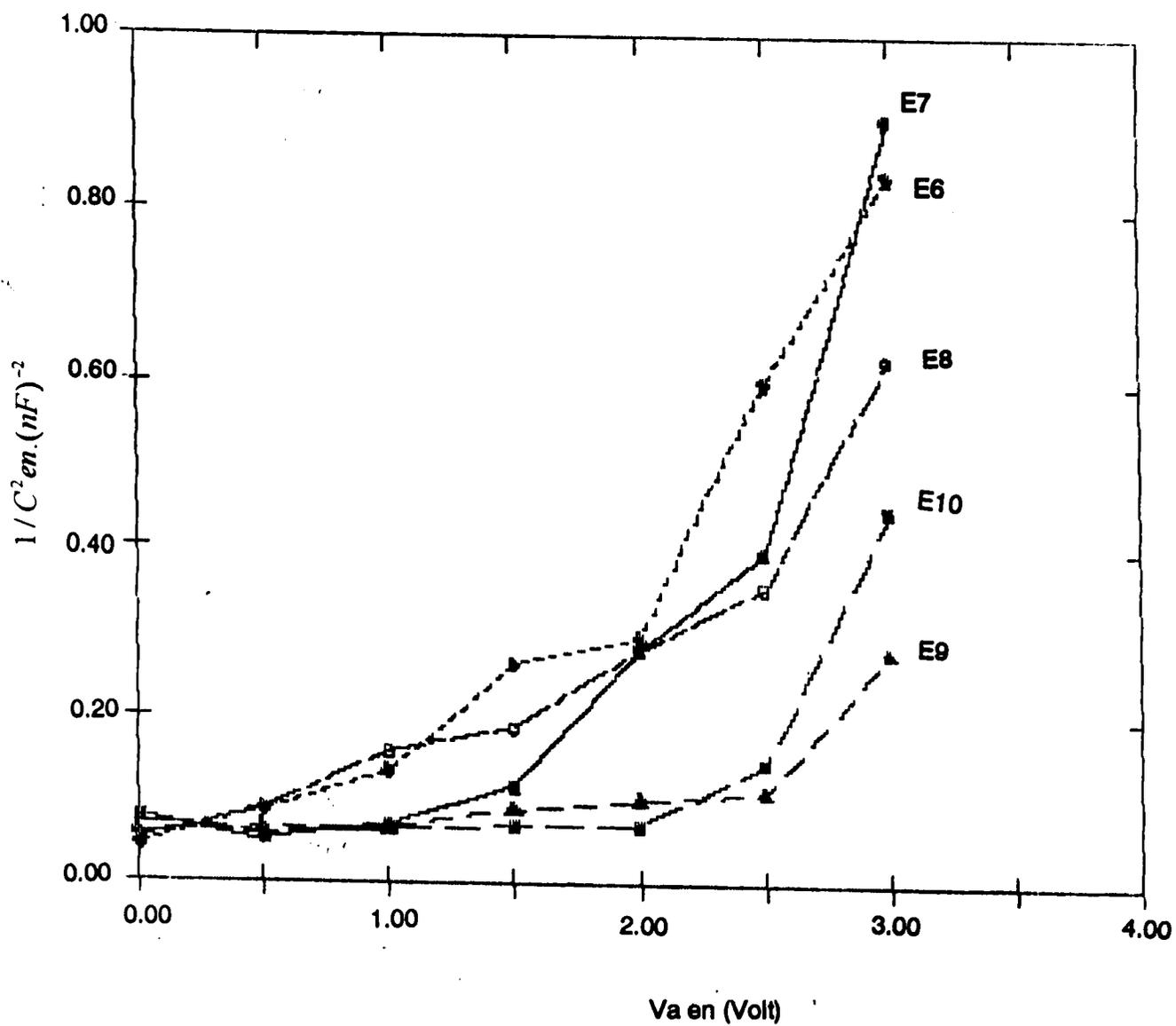


Figure III.22

Variation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée (V_a) sur un intervalle réduit (G2) (cote dépôt)

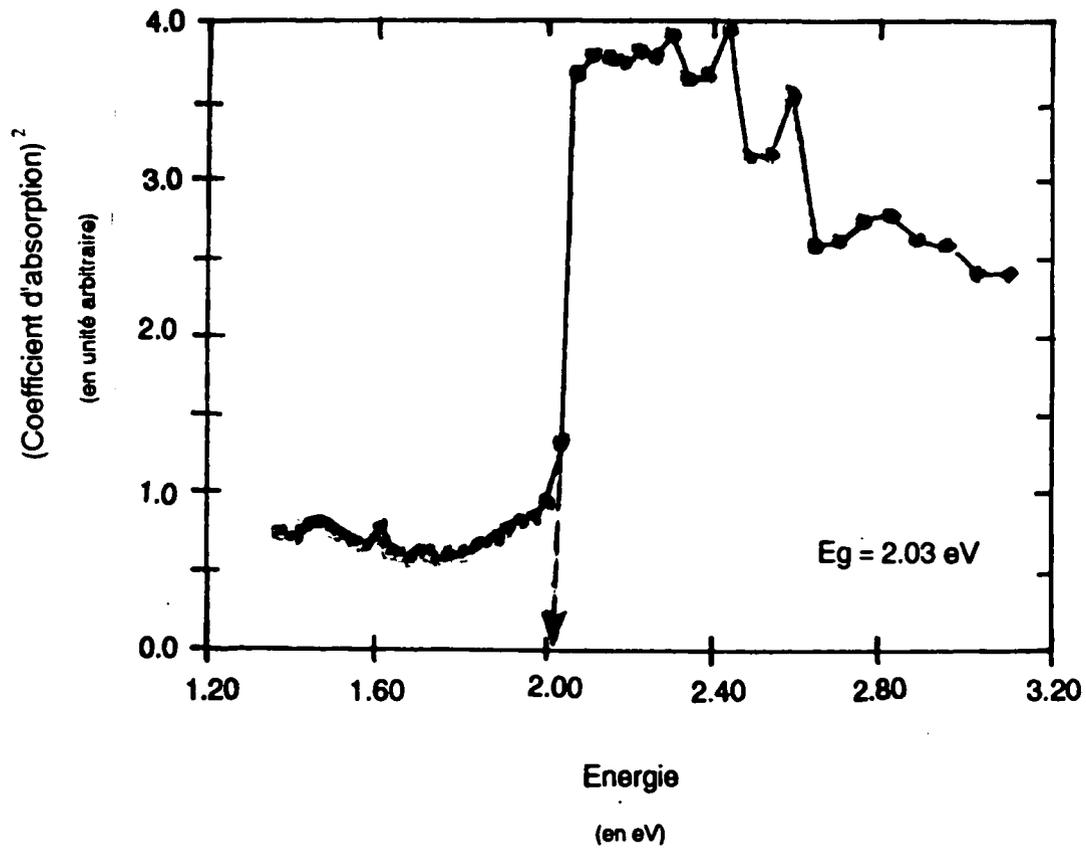


Figure III.24

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$

de échantillon (N1), réalisé par diffusion

dans les conditions:

1) dépôt de CdS au dessus du plomb

durée 30 minutes

courant 50 ampères

pression $2 \times 10^{-5} T$

2) recuit à 300 deg.c pendant 3 heures

à la pression de 1 millibar

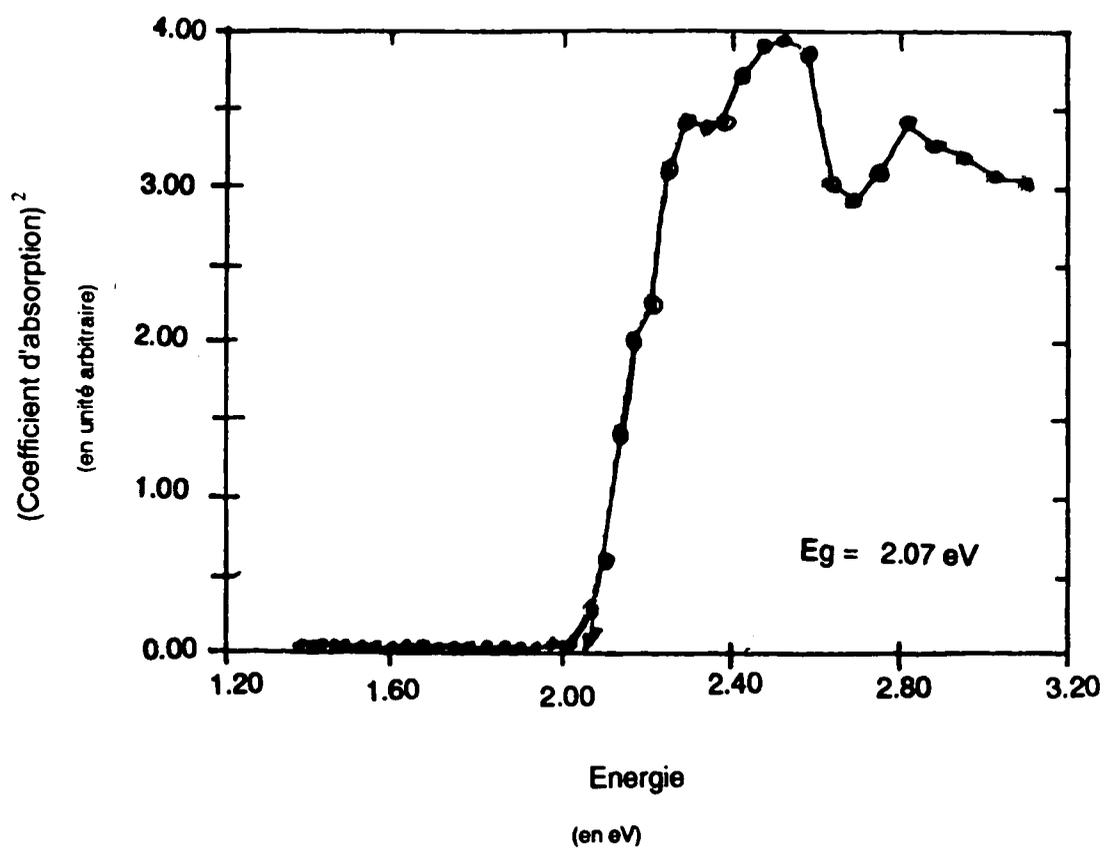


Figure III.25

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$
 de l'échantillon (N2) réalisé par diffusion
 dans les conditions:

1) dépôt de CdS au dessus du plomb

durée	30 minutes
courant	50 ampères
pression	$2 \times 10^{-5} . T$

2) recuit a 300 deg.c pendant 90 minutes
 a la pression de 1 millibar

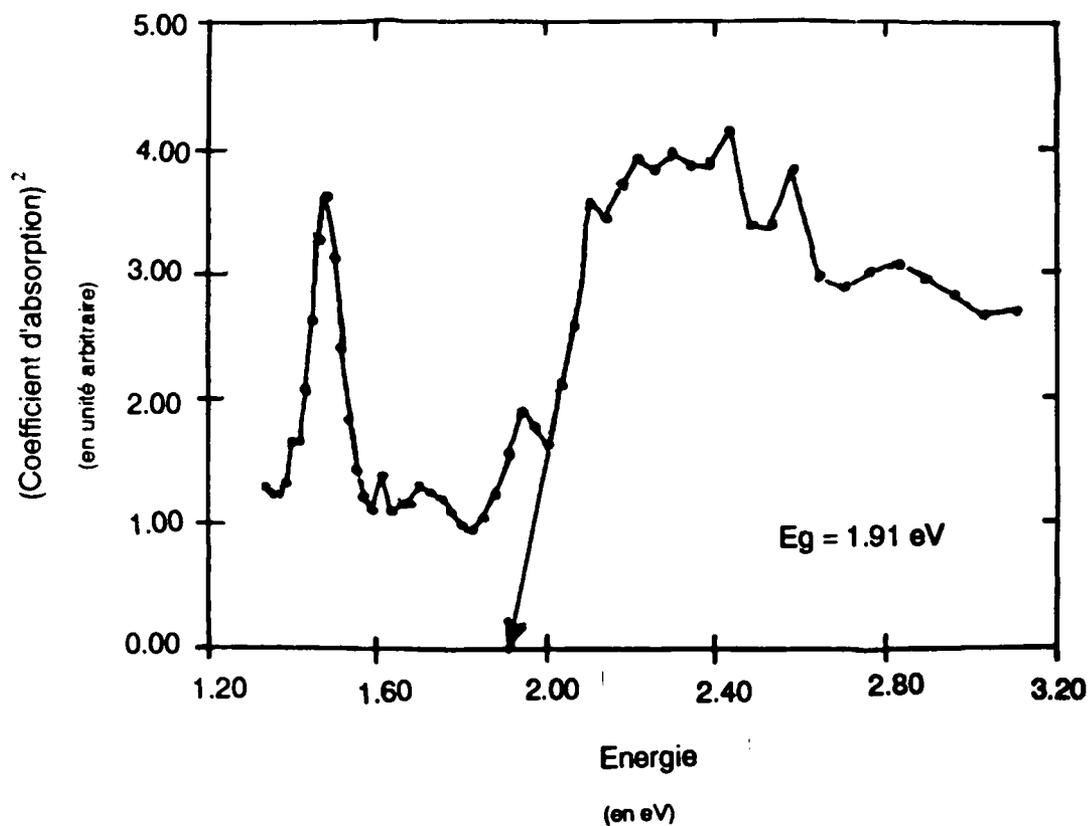


Figure III.26

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$

de l'échantillon (N3), réalisé par diffusion

dans les conditions:

1) dépôt de CdS au dessus du plomb

durée 30 minutes

courant 40 ampères

pression $5 \times 10^{-3} \text{ T}$

2) recuit à 420 deg.c pendant 5 heures

à la pression de 1 millibar

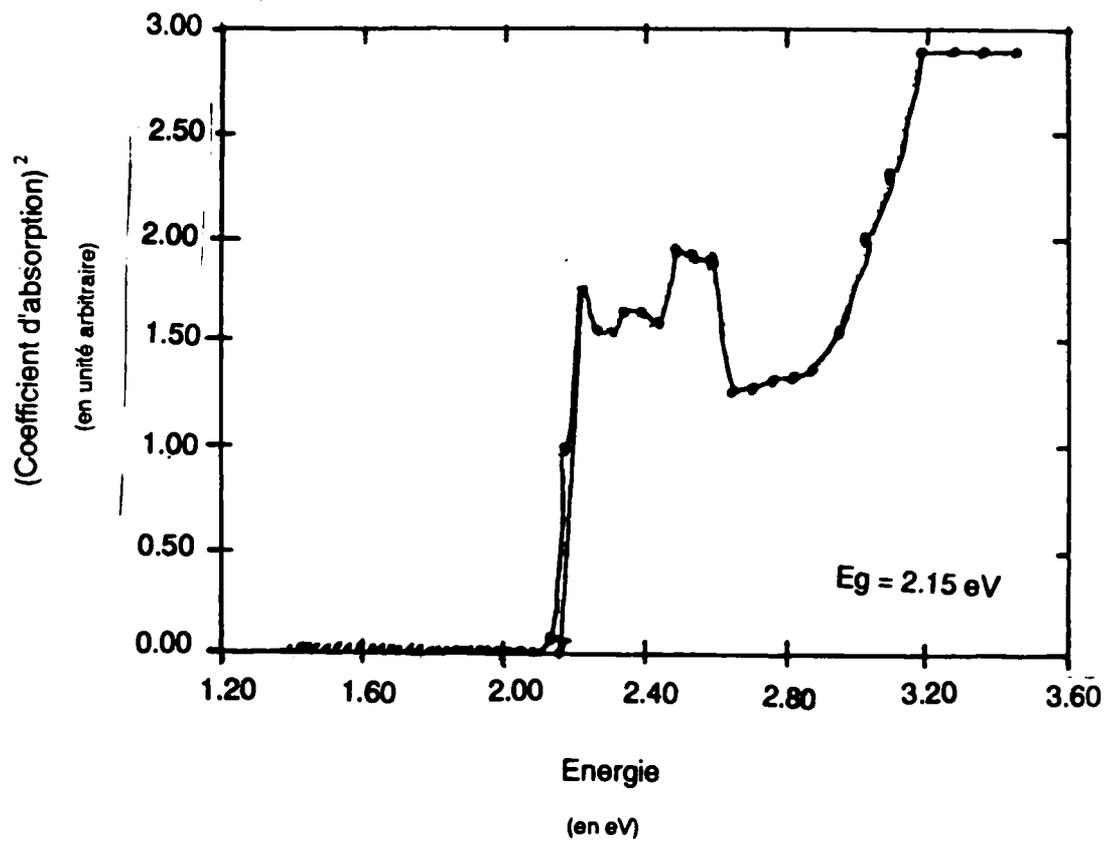


Figure III.27

spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$
 de l'échantillon (N4), réalisé par diffusion
 dans les conditions:

1) dépôt de **CdS** au dessus du **plomb**

durée	4 minutes
courant	40 ampères
pression	1 millibar

2) recuit a 350 deg.c pendant une heure
 a la pression de 1 millibar

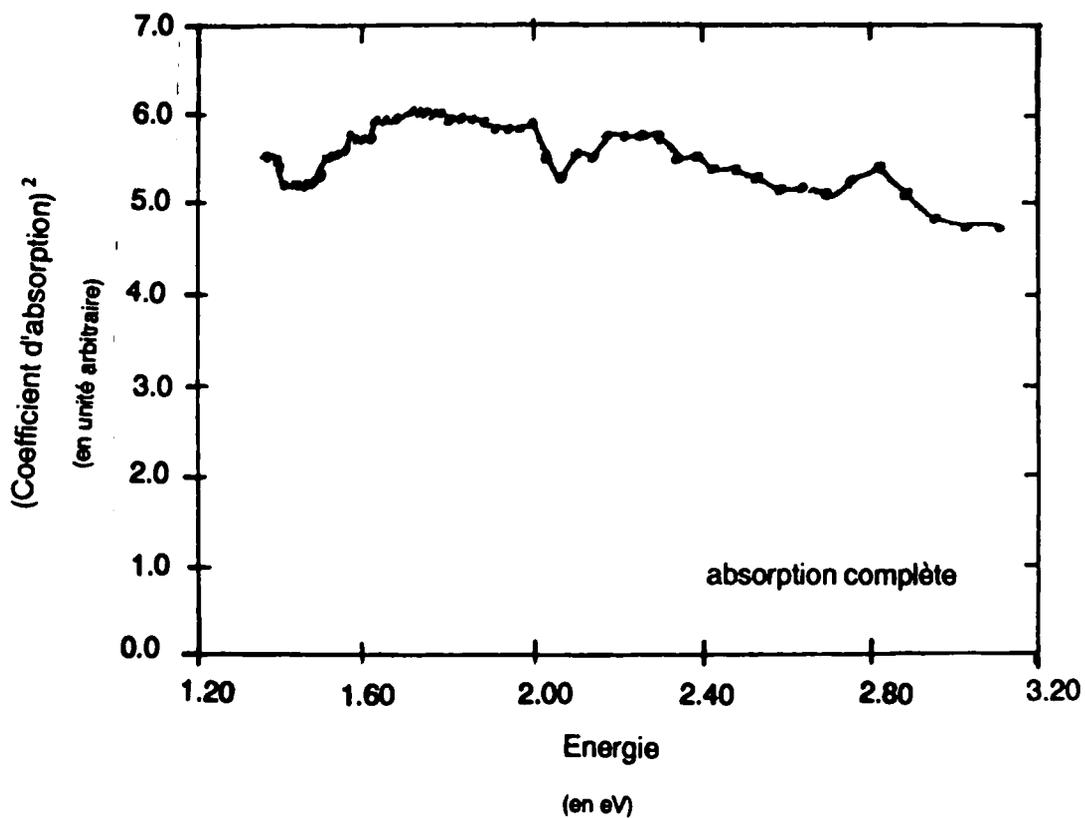


Figure III.28

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$

de l'échantillon (N5), réalisé par diffusion

dans les conditions:

1) dépôt de plomb au dessus de CdS

durée 5 minutes

courant 40 Ampères

pression 30 millibar

2) recuit a 350 deg.c pendant une heure

a la pression 1 millibar

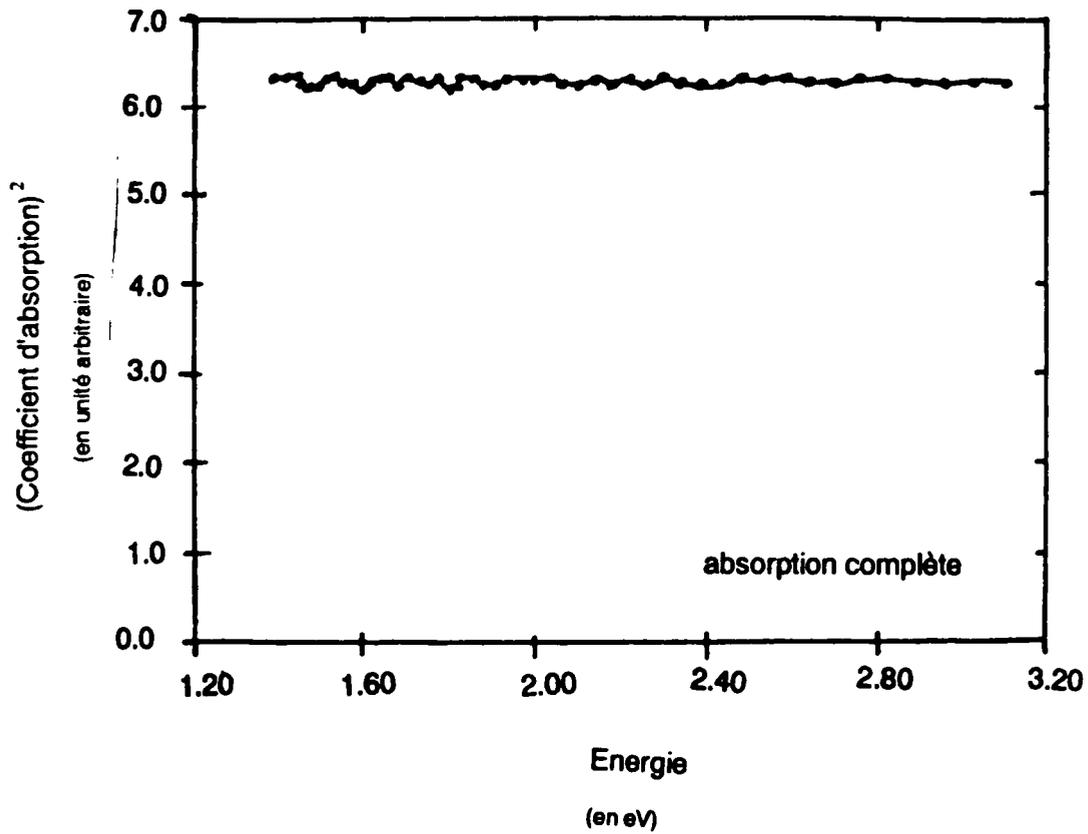


Figure III.29

Spectre d'absorption optique $a^2 = f(E)$

de l'échantillon (N6), réalisé par diffusion

dans les conditions:

1) dépôt de plomb au dessus du CdS

durée 30 minutes

courant 40 ampères

pression $5 \times 10^{-5} . T$

2) recuit a 400 deg.c pendant une heure

a la pression de 1 millibar

CONCLUSION GENERALE

La littérature montre que le dépôt par méthode chimique convenablement employé permet d'obtenir des couches non poreuses, uniforme, épaisses et moins coûteuses.

La préparation de la surface avant la déposition à une grande importance pour obtenir un dépôt de bonne qualité.

Pour une épaisseur donnée du dépôt plus la température augmente plus le temps diminue .

La déposition de $Pb(1-x)Cd(x)S$ sur le verre (substrat transparent) et l'utilisation de la spectroscopie d'absorption (UV) nous a permis de déterminer le spectre d'absorption et par suite de déduire les gaps des solution-solides $Pb(1-x)Cd(x)S$ et par conséquent de trouver le gap désiré.

La spectroscopie par absorption atomique nous a permis de déterminer la composition chimique (taux du cadmium x) du composé $Pb(1-x)Cd(x)S$ et par suite de trouver une relation approchée entre le gap (E_g) et le taux de cadmium(x).

L'hétérojonction $[Pb(1-x)Cd(x)S]/[Si]$ a été obtenue par dépôt sur le substrat silicium type (P) dans des conditions de préparation déterminées par le gap de valeur (1.48 eV).

L'effet photovoltaïque de l'hétérojonction en question a été observé par exposition de la dite hétérojonction à une source de lumière blanche (lampe).

Cependant la qualité de cette cellule solaire apparaît modeste ce qui s'est manifesté par les valeurs faibles de facteur de forme et de rendement de cette cellule, en effet la valeur du rendement apparaît nettement plus faible que les valeurs généralement données pour les cellules solaires dans la littérature.

La diffraction de rayon (X), nous a permis de déterminer les variations du paramètre cristallin qui sont proportionnelles avec celles du taux de cadmium dans le composé et également avec celles de la température et du temps de recuit.

La mesure de la capacité de jonction nous a permis de déterminer le taux d'impuretés dans les couches et d'avoir une idée claire sur les variations de la constante diélectrique en fonction de la température et de conclure que les propriétés physiques de la couche dépendent de la température et de temps de recuit, c'est dire de la structure des couches et des taux d'impuretés incluses et par là des conditions de préparation que de la nature du matériaux déposés et du substrat.

En observons l'allure de la courbe de puissance diverses raisons permettant d'expliquer la faible valeur du rendement. bien que nous n'ayons pas pu analyser les causes avec certitude, mais nous sommes a peu près convaincus qu'il s'agit d'une question d'état de surface, d'impuretés introduites, d'adhérence de contacts et peut être de la méthode de réalisation.

Des recherches approfondies doivent être faites dans cette voie pour pouvoir conclure. et par conséquent il ne parait pas actuellement possible de distinguer avec certitude parmi les causes celles qui seraient réellement responsable de cette valeur réduite du rendement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Laugier et J.A. Roger, Les photopiles solaires, techniques et documentations Paris (1981) 31.
- [2] M. Sehal, Thèse de Magister, Ines de S.B. Abbes, Algeria (1986).
- [3] Henry Mathieu, Physique des S.C et des composants électroniques, Masson, Paris (1987) 291.
- [4] A.G. Milnes and D.L. Feucht, Hétérojonction and Metal-S.C Jonction, Academic Press New yourk an London (1972) 94.
- [5] P. Pouvil, D. Pasquet et J.L. Gautier, Electroniques application 37 (1984) 64.
- [6] P.S. Kieev, Semiconductor Physics, Mir publishers Moscow (1978) 533.
- [7] B.B. Nayak, H.N. Acharya et al, J. of Materiels Science letters, 4 (1985) 651.
- [8] A.L. Dawar, O.P. Taneja Partapkumer and P.L. Mathur et al Thin Solid Films, 79 (1981) 185.
- [9] B.B. Nayak, Hn. Acharya and G.B. Mitra et al, Bull-Mater Sci vol 3 number 3 Nov (1981) 317.
- [10] E. Fatas and P. Herrasti, Journal of M.science letters 5 (1986) 583.

- [11]** S. Kolhe, S.K. Kulfani, A.S. Nigavekar and S.K. Sharma,
Solar energy materials, 10 (1984) 47.
- [12]** Sumner.N. Levine, Electronique quantique, Masson et Cie
Paris VI (1968) 79.
- [13]** Raymond M. Warner, P. Barbier, circuits intègres étude et
réalisation, Dunob Paris (1968) 353.
- [14]** G. Godillo, Solar energy materials and solar cells 25 (1992) 41.
- [15]** M.Ai. Achkar and C.G. Scott, Solar energy materials and Solar
cells, 27 (1992) 253.
- [16]** D.G. Moon and H.B. Im, Powder metallurgy vol 35 n 1 (1992) 53.
- [17]** E.J. Bawolek and B.W. Wessels, Electronics and optics, (1985) 173.
- [18]** L. Escosura, E. Garcia Camerero, F. Arjona and F. Rueda, Solar
cells, 11 (1984) 211.
- [19]** K.W. Nill, A.Y. Strauss et F.A. Blum, Appl phys lett,
12 (1973) 677.
- [20]** J. Castraing and T. Cass, Revue phys appl, 20 (1985) 29.
- [21]** G. Rollond, Revue phys appl, 20 (1985) 651.
- [22]** J. Vuillod and G. Pananakaris, Revue phys appl, 20 (1985) 37.
- [23]** M. Khelifi, M. Mejatty, J. Berrhail et H. Bouchriha, Revue phys
appl 20 (1985) 511.

- [11] S. Kolhe, S.K. Kulfani, A.S. Nigavekar and S.K. Sharma,
Solar energy materials, 10 (1984) 47.
- [12] Sumner.N. Levine, Electronique quantique, Masson et Cie
Paris VI (1968) 79.
- [13] Raymond M. Warner, P. Barbier, circuits intègres étude et
réalisation, Dunob Paris (1968) 353.
- [14] G. Godillo, Solar energy materials and solar cells 25 (1992) 41.
- [15] M.AI. Achkar and C.G. Scott, Solar energy materials and Solar
cells, 27 (1992) 253.
- [16] D.G. Moon and H.B. Im, Powder metallurgy vol 35 n 1 (1992) 53.
- [17] E.J. Bawolek and B.W. Wessels, Electronics and optics, (1985) 173.
- [18] L. Escosura, E. Garcia Camerero, F. Arjona and F. Rueda, Solar
cells, 11 (1984) 211.
- [19] K.W. Nill, A.Y. Strauss et F.A. Blum, Appl phys lett,
12 (1973) 677.
- [20] J. Castraing and T. Cass, Revue phys appl, 20 (1985) 29.
- [21] G. Rollond, Revue phys appl, 20 (1985) 651.
- [22] J. Vuillod and G. Pananakaris, Revue phys appl, 20 (1985) 37.
- [23] M. Khelifi, M. Mejatty, J. Berrhail et H. Bouchriha, Revue phys
appl 20 (1985) 511.

- [24] K. Subbaramaiah and V. Sundararaja, Thin solid film, 207 (1992) 6.
- [25] I.V. Bodnar, V.P. Gremenok, E.P. Zaretskaja and I.V. Vectorov, Thin solid film, 207 (1992) 54.
- [26] J. Torresand and G. Gordillo, Thin solid film, 207 (1992) 231.
- [27] S.P. Murarka and S.C. Li, Jour of appl phys (1992) 4208.
- [28] T. Chattopadhray, A. Werner and J. Pannetier, Revue phys appl, 19 (1984) 205.
- [29] M. Mautref, C. Lacroix et F. Arnoult, Revue phys appl, 19 (1984) 333.
- [30] Y. Segui, B. Horet et D. Montalan, Revue phys appl, 19 (1984) 325.
- [31] R.K. Ahrenkiel, Solar cells 16 (1986) 549.
- [32] Allen Rothwarf, Solar cells 16 (1986) 567.
- [33] M.A. Bensaid, S. Belgacem, M. Dachraoui, R. Bennaceur et H. Bouchriha, Revue phys appl 21 (1986) 407.
- [34] J. Cabestany and L. Castaner, Revue phys appl 18 (1983) 565.
- [35] B. Sautreuil, B. Bailly et p. Victorovitch, Revue phys appl, 18 (1983) 769.
- [36] P.H. Nguyen, C. Michel et J. Bottin, Revue phys appl, 18 (1983) 775.

[37] L. Gouskov, M. Boustani, G. Bougnot et C. Griz, *Revue phys appl*,
18 (1983) 781.

[38] D.S. Kim and H.B. Im, *Powder metallurgy* vol 35 n 1 (1992) 57.

[39] A. Laughier, *Sminaire chim etat sol t 9*, Masson et Cie edit
Paris (1975) 79.

[40] A. Ismail, J.M. Palau et L. Lassabatere, *Revue phys appl*,
19 (1984) 205.

[41] O. Bogdankevitch, S. Darznek et P. Elisseev, *Les lasers
semi-conducteurs*, Edition de Moscou (1979) 47.