

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
 MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
 UNIVERSITE DE BLIDA  
 INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

## MEMOIRE PRESENTE

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE MAGISTER EN  
 PHYSIQUE

OPTION

MATERIAUX ET COMPOSANTS

PAR

M<sup>lle</sup> ZAÏR RAZIKA

## THEME

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES  
 DES COUCHES MINCES  $\text{CuInSe}_2$  ET  
 CARACTERISATION DES LINGOTS  
 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  PAR LA  
 PHOTOLUMINESCENCE ET LA  
 DIFFRACTION PAR RAYONS (X)

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 23/06/1999 DEVANT LE JURY COMPOSE DE

PRESIDENT: M. DRIR.....Prof...(U.S.T.H.B)

RAPPORTEUR: M. ABDELALI.....C.C...(U.S.T.B)

EXAMINATEURS:

➤ B. BENBOUZID.....Prof...(U.S.T.B)

➤ M. SIDOUMOU.....M.C...(U.S.T.B)

➤ T. BELLAL.....M.C...(E.N.S)

➤ E. BOUSBIAT.....M.C...(E.N.S)

# SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE  | 01 |
| CHAPITRE I: LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS<br>LES CELLULES SOLAIRES          | 03 |
| I.1-CRITERE DE CHOIX DES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES                               | 03 |
| I.2-SPECTRE SOLAIRE  | 03 |
| I.3-CELLULES SOLAIRES  | 04 |
| I.3.1-Paramètres essentiels des cellules solaires                                | 05 |
| I.3.2-Structure classique d'une cellule solaire                                  | 05 |
| I.4-LA TECHNOLOGIE DES PHOTOPILES  | 07 |
| I.5-PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES   | 10 |
| I.6-FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE $\text{CuInSe}_2$             | 11 |
| I.6.1-Hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$                                | 11 |
| I.6.2- Hétérojonction $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2(\text{n})$                     | 12 |
| I.6.3-La jonction n/p $\text{CuInSe}_2(\text{n})/\text{CuInSe}_2(\text{p})$      | 13 |
| I.6.4-Contact du côté de $\text{CuInSe}_2$                                       | 14 |
| 1) sans polarisation   | 14 |
| 2) sous polarisation   | 14 |
| I.6.5-Contact du côté de CdS   | 15 |
| I.7-PERTES DANS UNE CELLULE SOLAIRE  | 16 |
| I.7.1-Pertes par absorption  | 16 |
| I.7.2-Pertes par réflexion   | 16 |
| I.8-PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES<br>TERNAIRES              | 16 |
| I.8.1-Propriétés structurelles   | 16 |
| I.8.1.1-Facteur de structure   | 17 |
| I.8.1.2-Structure chalcopyrite réelle  | 19 |
| I.8.1.3-Spectre de diffraction du composé $\text{CuInSe}_2$                      | 20 |
| I.9-PREPARATION DES LINGOTS $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ | 22 |
| I.10-DIAGRAMME DES PHASES  | 22 |

---

# SOMMAIRE

---

|  |    |
|--|----|
| CHAPITRE II: LA PHOTOLUMINESCENCE  | 26 |
| II.1-INTRODUCTION  | 26 |
| II.2-LA PHOTOLUMINESCENCE  | 27 |
| II.3- LOIS DE LA PHOTOLUMINESCENCE   | 27 |
| II.3.1-Règle de STOCKES  | 27 |
| II.3.2-La photoluminescence comme diagnostic des SC  | 28 |
| II.3.3-Photoluminescence pour les donneurs et accepteurs peu profonds                          | 29 |
| II.3.4-Limites de la photoluminescence   | 30 |
| II.4-DEFINITION DES DIFFERENTES RECOMBINAISONS RADIATIVES<br>DANS LES SC.                      | 30 |
| II.4.1-Excitons  | 30 |
| II.4.2-Excitons sur le gap fondamental   | 34 |
| I.4.2.1-Transitions directes   | 34 |
| I.4.2.2-Transitions indirectes   | 35 |
| II.5-IMPURETES LOCALISEES.   | 35 |
| II.5.1-Complexe Exciton - Impureté (exciton lié)   | 35 |
| II.5.2-Complexe Exciton - Donneur ionisé ( $D^+X$ ).   | 36 |
| II.5.3-Complexe Exciton - Accepteur ionisé ( $A^-X$ )  | 36 |
| II.5.4-Complexe Exciton - Donneur neutre ( $D^0X$ )  | 37 |
| II.5.5-Complexe Exciton - Accepteur neutre ( $A^0X$ )  | 38 |
| II.5.6-Complexe Exciton - Molécule excitonique (XX)  | 38 |
| II.5.7-Complexe Donneur - Accepteur (DA)   | 39 |
| II.5.7.1-Paire Donneur - Accepteur distants  | 39 |
| II.5.7.2-Paire Donneur - Accepteur associés.   | 39 |
| II.6-MANIPULATION DE LA PHOTOLUMINESCENCE.   | 40 |
| II.7-RESULTATS ET COMMENTAIRES   | 44 |
| II.7.1-Transitions optiques dans les matériaux $Cu(In_xGa_{1-x})_3Se_5$ riches en Ga $x < 0.5$ | 54 |
| II.7.2-Transitions optiques dans les matériaux $Cu(In_xGa_{1-x})_3Se_5$ riches en In $x > 0.5$ | 54 |

---

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| II.7.3-Maximums de la photoluminescence  | 55        |
| II.8-ETUDE DE LA COMPOSITION DES COMPOSES $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$                                       | 57        |
| II.9-DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS DANS LES COMPOSES $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$                   | 58        |
| II.10-CONCLUSION   | 59        |
| <b>CHAPITRE III: ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION PAR RAYONS X (XRD)</b>  | <b>60</b> |
| III.1-INTRODUCTION.  | 60        |
| III.2-MESURE DE LA COMPOSITION DES LINGOTS $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$                                      | 60        |
| III.3-EXPERIENCE.  | 61        |
| III.4-DETERMINATION DES PLANS (hkl)  | 67        |
| III.5-DISCUSSION DES RESULTATS.  | 69        |
| III.6-CALCUL DE LA DEVIATION DE L'ANGLE $2*\text{THETA}$   | 69        |
| III.7-DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE a ET c  | 71        |
| III.8-CALCUL DE LA TAILLE DES GRAINS   | 81        |
| III.9-ETUDE DE L'ACCORD DE MAILLE ENTRE $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ | 82        |
| III.10-CONCLUSION  | 84        |
| <b>CHAPITRE IV: PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES MINCES <math>\text{CuInSe}_2</math></b>  | <b>85</b> |
| IV.1-INTRODUCTION  | 85        |
| IV.2-CONDITIONS EXPERIMENTALES   | 85        |
| IV.3-RAPPEL THEORIQUE  | 85        |
| IV.4-SPECTRES DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION  | 86        |
| IV.5-METODE DE TRAITEMENTS DES SPECTRES OPTIQUES   | 89        |
| IV.5.1-Région de moyenne et forte absorption   | 89        |
| IV.5.2-Région de faible absorption   | 89        |
| <i>IV.5.2.1-Solution du premier ordre</i>  | 90        |
| <i>IV.5.2.2-Solution du second ordre</i>   | 91        |
| <i>IV.5.2.3-Solution exacte</i>  | 91        |

---

## SOMMAIRE

---

|   |    |
|---|----|
| <i>IV.5.2.4-Méthode des fonctions optiques <math>f_j(n,k\lambda)=0</math> (méthode de Mueller)</i>    | 91 |
| IV.6-CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ des couches minces $\text{CuInSe}_2$ | 92 |
| IV.7-RESULTATS ET DISCUSSIONS   | 93 |
| IV.7.1-Indice de réfraction $n(\lambda)$  | 93 |
| IV.7.2-Coefficient d'extinction $k(\lambda)$  | 95 |
| IV.7.3-Coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$   | 96 |
| IV.7.4-Energie de gap $E_g$   | 97 |
| IV.8-CONCLUSION   | 98 |
| CONCLUSION GENERALE   |    |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES   |    |
| ANNEXE A : Calcul des constantes de maille $a$ et $c$   |    |
| ANNEXE B : Calcul des constantes optiques $n$ et $k$  |    |

---

### INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire retient toute notre attention depuis de nombreuses années. Elle s'est forgée une place très importante dans la panoplie des sources d'énergie actuelles. Elle présente bien des avantages qui la rende candidate à devenir l'énergie du XXI siècle.

C'est une énergie renouvelable qui a un avenir minimum de cinq milliard d'années ( durée de vie approximative du soleil ). Or, pour qu'elle soit réellement opérationnelle il faut arriver à convertir ce formidable rayonnement du soleil en énergie électrique. Les dispositifs capables de réaliser cette conversion sont appelés: **cellules solaires** .

On sait bien que les courants et tensions de ces cellules solaires sont toujours très faibles. Par conséquent, si l'on veut obtenir une énergie exploitable il est nécessaire de mettre en oeuvre un grand nombre de récepteurs connectés en parallèle. En outre, l'énergie solaire peut être considérable si le collecteur est grand [1] (une surface collectrice aussi grande que possible).

Dans la plupart des cas le prix de revient est à considérer du fait même du grand nombre d'éléments à mettre en oeuvre pour réaliser une « batterie solaire ».

Maintenant on peut espérer obtenir de grandes puissances et aussi faire fonctionner des appareils électroniques, ce qui est utile pour les télécommunications dans les endroits d'accès difficile. Mais c'est le domaine spatial qui a consacré définitivement l'utilité des batteries solaires. Dans un satellite les dispositifs du genre pile ou accumulateur ont une durée de vie courte sans possibilité de recharge tandis que les batteries solaires sont toujours exposées au soleil. Il suffit pour cela d'en disposer plusieurs autour du satellite et tant qu'elles ne sont pas détruites par les météorites leur fonctionnement est constant.

En plus de tous les avantages cités ci-dessus , il faut savoir que l'énergie solaire est compatible avec l'environnement du moment qu'elle ne détériore pas la nature à l'opposé de l'énergie nucléaire par exemple.

En résumé l'efficacité de l'énergie solaire est conditionnée par :

- L'amélioration du rendement de conversion énergétique.
- La réduction du coût de réalisation.

Dans ce présent travail, nous allons étudier et caractériser les matériaux photovoltaïques ternaires utilisés comme absorbants dans les cellules solaires.

## INTRODUCTION GENERALE

Dans le **premier** chapitre, après un bref aperçu sur la filière des couches minces incluant les matériaux potentiellement utilisables pour la conversion photovoltaïque tel que le Si, le GaAs et le  $\text{CuInSe}_2$ , nous portons plus particulièrement notre attention sur l'étude des propriétés du  $\text{CuInSe}_2$ . Cette étude passe, dans un premier temps, par un aperçu de l'évolution de la cellule solaire à hétérojonction de la structure de base aux structures les plus récentes qui ont montré une très grande efficacité. On a parlé aussi de la préparation des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ , les matériaux photovoltaïques dont on s'est fixé le but de les étudier et de les caractériser.

Le choix d'étudier les matériaux  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  n'est pas le fruit du hasard. Ceci est fait dans le but de comprendre le comportement des composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_2$  de type n.

En effet, plusieurs travaux de recherche ont montré que la phase  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  est la plus prépondérante dans les matériaux  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_2$  de type n. On s'est dit alors, au lieu de les avoir comme phase, pourquoi ne pas fabriquer les matériaux  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  directement.

Le chapitre II est tout d'abord consacré à la description de la technique de la photoluminescence, à exposer le bagage théorique nécessaire pour comprendre l'interprétation des spectres de photoluminescence. On a réalisé la manipulation de photoluminescence sur les composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  avec x prenant les valeurs 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.0.

Cette technique a permis de définir les défauts intrinsèques des matériaux  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ .

Au chapitre III, on s'est penché sur l'étude des spectres de diffraction de nos matériaux. Cette étude a permis de cerner leurs propriétés structurales, elle a révélé leur appartenance à la structure chalcopyrite et a défini les plans (hkl) les plus présents.

Après application d'une méthode itérative, on a pu calculer les paramètres de maille a et c et trouver leur comportement en fonction de la composition  $x=\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$  [loi de Vegard].

Enfin le chapitre IV est consacré à l'étude des propriétés optiques n et k par l'application d'une méthode de résolution très efficace, qui est la méthode de MUELLER. Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'énergie de gap  $E_g$  peuvent ainsi être obtenus.

LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES  
DANS LES CELLULES SOLAIRES

LE CRITERE DE CHOIX DES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES

Le choix d'un matériau pour la réalisation d'un composant optoélectronique est évidemment fonction de ses propriétés intrinsèques de sensibilité de l'ocul et de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre solaire est caractérisé par un pic de puissance de 1000 W/m<sup>2</sup> à 1000 nm.

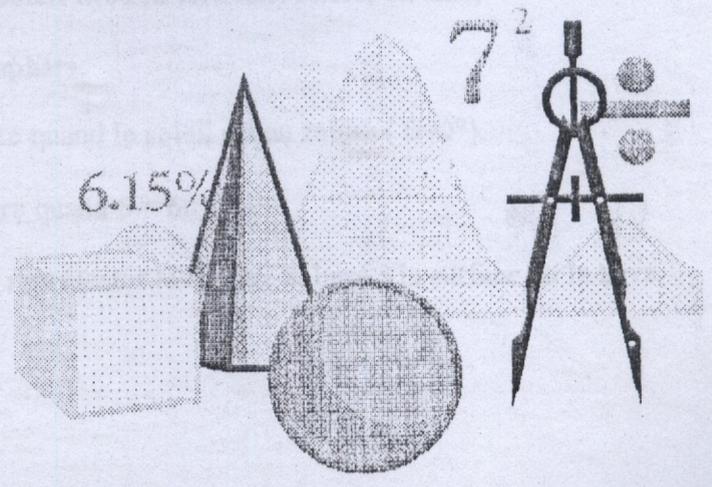
LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES  
DANS LES CELLULES SOLAIRES

Dans un matériau photovoltaïque, on peut se servir de la sensibilité du spectre solaire. Il possède un coefficient d'absorption élevé.

Le rendement d'une réaction à l'échelle microscopique est un paramètre important dans la bande spectrale de l'air qui est à l'origine avec des longueurs d'onde comprises entre 1,3 et 1,9 μm [3]. Le rendement est mesuré par le coefficient de conversion à la température de 25°C [4].

L'efficacité du rayonnement solaire qui arrive en terre est diminuée par l'atmosphère terrestre en raison de l'absorption atmosphérique par l'air, l'eau et les particules. Le spectre n'est plus continu mais présente des bandes d'absorption. Pour mesurer l'effet de l'atmosphère sur le rayonnement solaire reçu à la surface de la terre, on utilise l'AM0, défini par  $I_0 = 1366$  W/m<sup>2</sup> où  $I_0$  représente l'angle solide sur la direction du soleil avec la normale. Alors, on a :

- AM0 : le spectre solaire en dehors de l'atmosphère
- AM1 : le spectre solaire à la surface de la terre quand le soleil est à l'horizon
- AM1.5 : le spectre solaire à la surface de la terre pour un angle d'incidence de 45°
- AM1.5c : pour  $I_0 = 1000$  W/m<sup>2</sup> est le plus utilisé pour



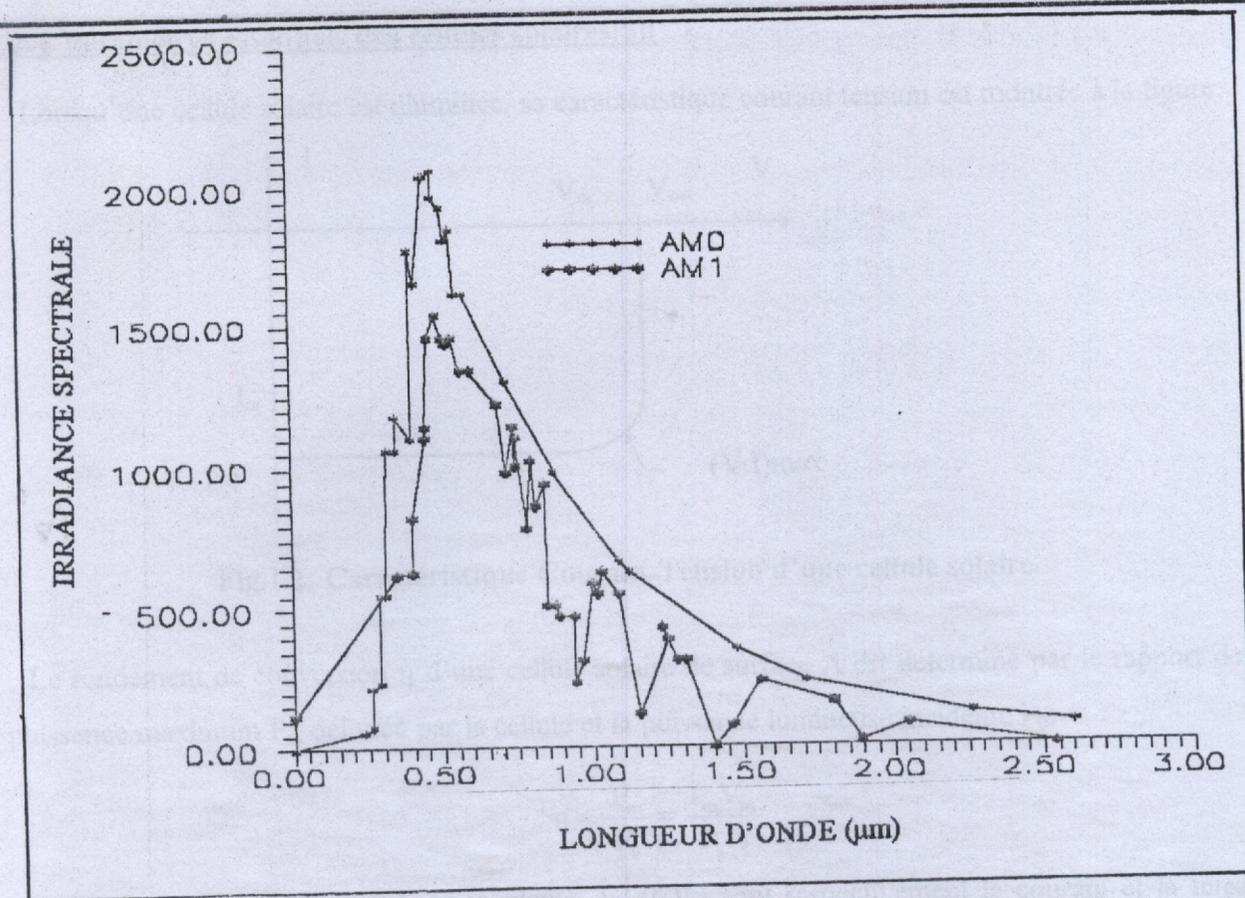


Fig.I.1 Spectre solaire [3]

### I.3-CELLULES SOLAIRES:

Une cellule solaire a la même structure qu'une jonction P/N, mais elle doit en plus :

- Maximiser l'absorption de la lumière.
- Réduire les recombinaisons électron-trou.

Pour avoir un bon coefficient de conversion, il faut choisir les matériaux photovoltaïques adéquats. La sélection des matériaux semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque obéit à deux contraintes fondamentales:

- 1) Une contrainte électronique: le gap d'énergie se trouve dans la zone optimale du spectre solaire.
- 2) Une contrainte structurale: un désaccord de maille minimal entre deux semi-conducteurs différents. Il suffit pour cela qu'il n'y ait pas de grandes différences entre les paramètres de maille de ces matériaux.

I.3.1-Paramètres essentiels des cellules solaires[5]:

Lorsqu'une cellule solaire est illuminée, sa caractéristique courant tension est montrée à la figure:

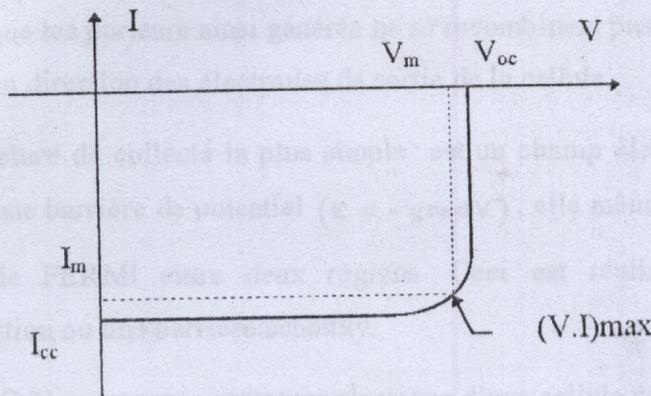


Fig.I.2: Caractéristique Courant-Tension d'une cellule solaire.

Le rendement de conversion  $\eta$  d'une cellule solaire de surface A est déterminé par le rapport de la puissance maximum  $P_m$  délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente  $P_0$ :

$$\eta = \frac{P_m}{P_0} = \frac{I_m V_m}{P_0 A}$$

$P_0$  est la densité de puissance incidente,  $I_m$  et  $V_m$  sont respectivement le courant et la tension correspondant au point de puissance maximale de la courbe I-V. On peut le situer graphiquement au point de la tangente de la caractéristique I-V avec l'hyperbole d'équation  $I \times V = P_m$ .  $V_{oc}$  et  $I_{cc}$  sont respectivement la tension à circuit ouvert et le courant de court-circuit.

Si on définit le facteur de forme ou facteur de courbe FF comme suit:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}}$$

L'expression du rendement devient:

$$\eta = \frac{I_{cc} V_{oc} FF}{P_0 A}$$

I.3.2-Structure classique d'une cellule solaire:

D'après les arguments détaillés ci-dessus une cellule solaire doit vérifier les critères de base suivants:

- Le spectre du matériau absorbant doit être capable de piéger le photon incident et ainsi créer une paire électron-trou. Pour que cela soit possible il faut que le gap d'énergie de ce matériau  $E_g$  puisse s'écrire:  $E_g = h\nu_{inc}$ . Pour qu'il ait une efficacité dans la conversion photovoltaïque il faut que  $E_g$  coïncide avec le maximum du spectre solaire.

## Chapitre: I LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS LES CELLULES SOLAIRES

- Cette énergie doit être convertie en énergie électrique, pas en chaleur. Elle doit être transférée à une paire électron-trou sous forme d'énergie potentielle.
- Il faut que les porteurs ainsi générés ne se recombinent pas à nouveau, pour cela ils doivent être collectés en direction des électrodes de sortie de la cellule.
- La structure de collecte la plus simple est un champ électrique interne. Celui-ci est toujours associé à une barrière de potentiel ( $E = -\text{grad}V$ ), elle même directement liée à la différence des niveaux de FERMI entre deux régions. Ceci est réalisable par une jonction p/n, une hétérojonction ou une barrière schottky.

La figure (I.3) montre une structure classique d'une cellule solaire[3].

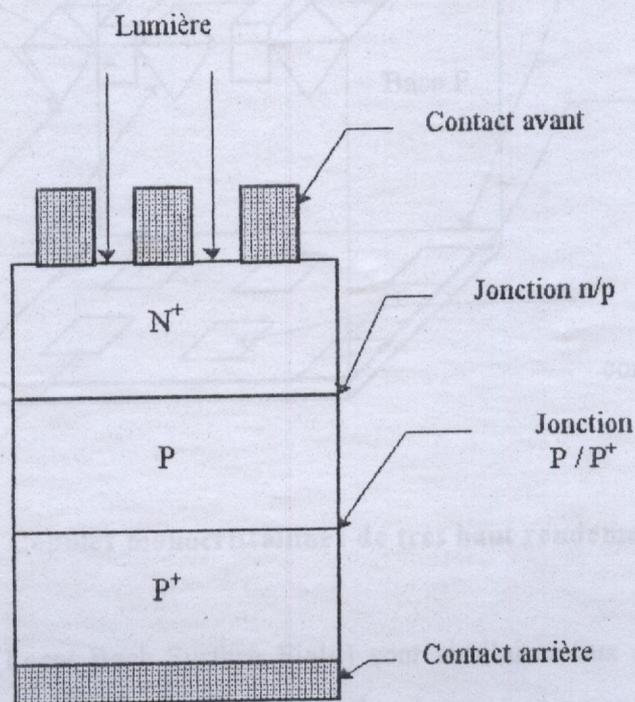


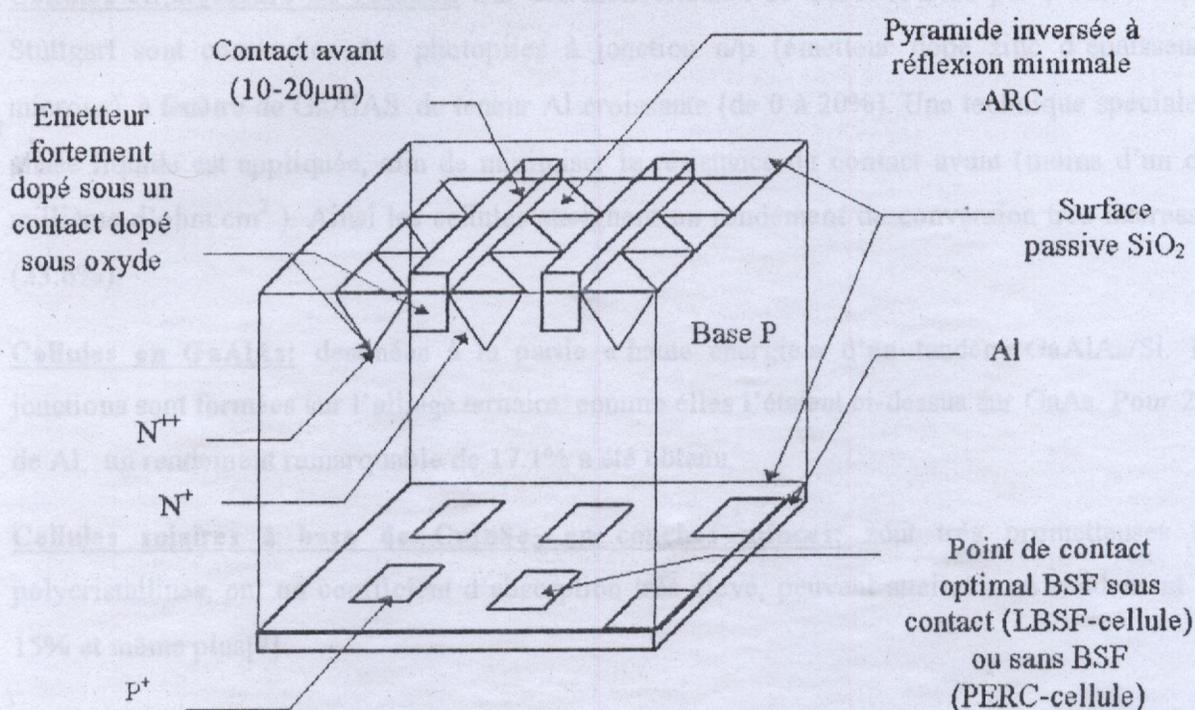
Fig.I.3: Structure de base d'une cellule solaire

**REMARQUE IMPORTANTE:** Les cellules solaires construites à partir de *monocristaux* sont excellentes, mais elles ne seront jamais assez économiques pour un emploi à grande échelle: centrales terrestres ou orbitales de grande puissance. C'est pourquoi, des recherches sont poursuivies activement en vue de réaliser des couches minces en grandes surfaces. Bien entendu, la structure de ces couches est polycristalline, mais les propriétés semblent suffisamment intéressantes pour que l'on puisse réaliser des photopiles[1].

**I.4-LA TECHNOLOGIE DES PHOTOPILES [6]:**

- ♦ **Cellules au silicium monocristallin:** de très haut rendement.

Cette étude , orientée vers l'industrie, décrite dans ce qui suit, a abouti à des résultats qui se situent au plus haut niveau international.



**Fig.I.4: Cellules monocristallines de très haut rendement**

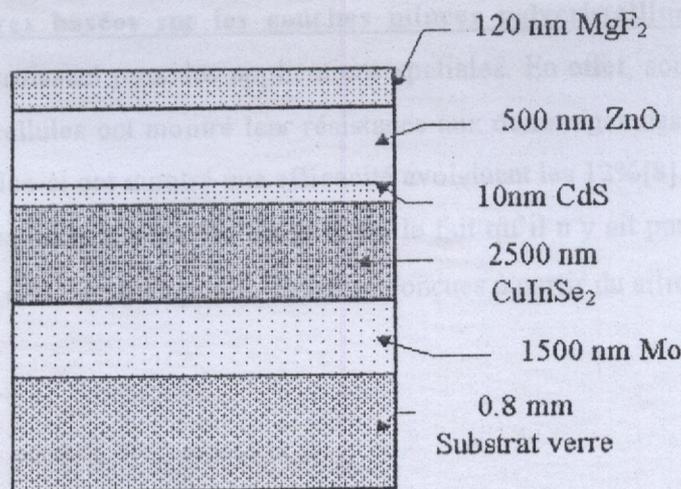
Les cellules « LBSF » (Local Back Surface Field) sont similaires aux « PERL » australiennes, quoique fabriquées avec quelques variantes. Les recherches ont commencé avec du silicium FZ (fusion de zone, très parfait et très cher) et se poursuivent avec du silicium CZ ( Czochralski, usuel dans l'industrie). Elles sont menées en contact étroit avec les industriels ayant choisi la filière monocristalline. La plupart des matériaux CZ commerciaux conduisent à un rendement de cellule dépassant 20%, le record étant de 21.3%. Un atout pour ce procédé : la faible dispersion des caractéristiques( p.ex: 100% des cellules ont entre 20% et 21.3%). On a trouvé impossible d'utiliser un silicium de base très dopé (1ohm.cm) car alors les cellules se dégradent de quelque 5% sous illumination, probablement par association des défauts riches en bore. Heureusement cet effet est absent sur du silicium peu dopé (10 Ohm.cm).

**Chapitre: I LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS LES CELLULES SOLAIRES**

Le graphique indiquant les performances de cette cellule solaire est le suivant :

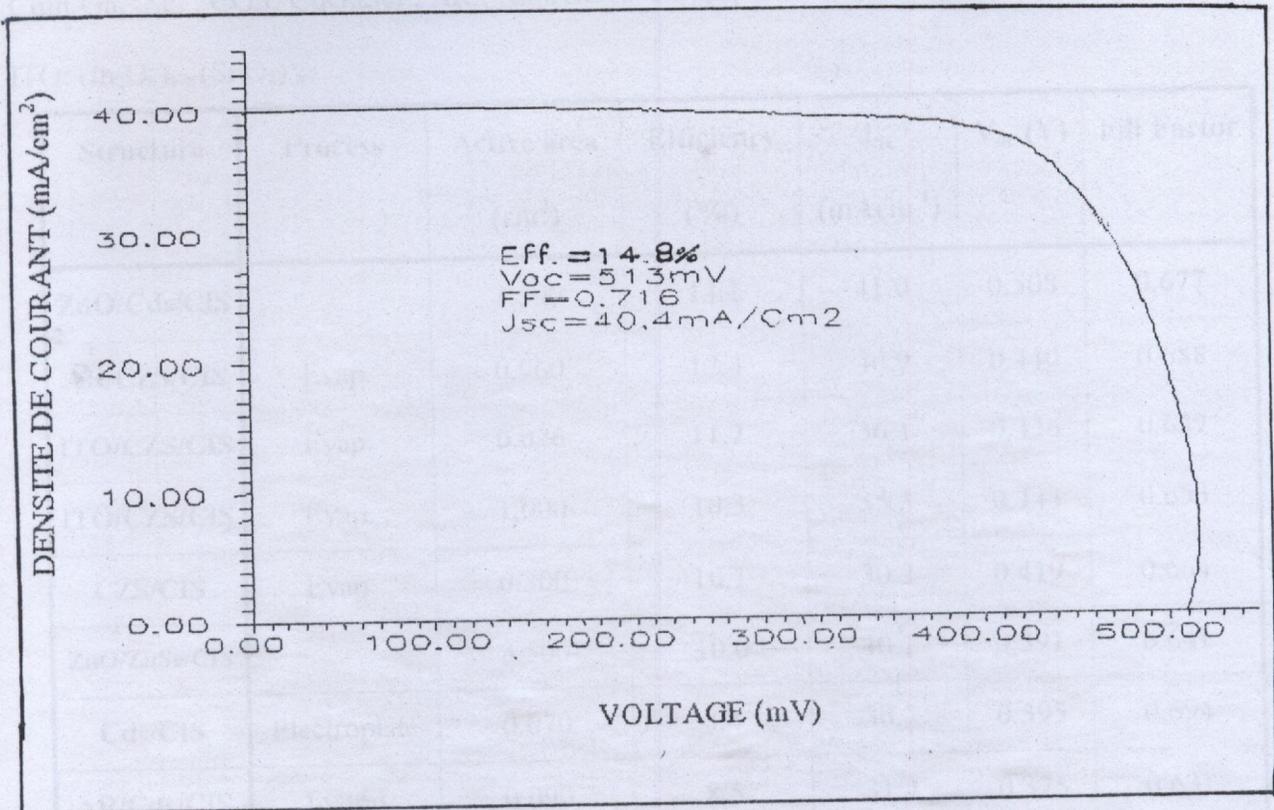
- **Cellules multicristallines:** Le Fraunhofer Institut Solar Energie Systeme ( l' ISE) travaille notamment à la passivation des émetteurs par une couche de nitrure SiNx très riche en hydrogène ( servant en même temps de couche anti-reflet). Un rendement de 16% a été obtenu.
- **Cellules en arséniure de gallium:** Sur des monocristaux de GaAs fournis par l'Université de Stuttgart sont construites des photopiles à jonction n/p (émetteur dopé zinc d'épaisseur 2 microns), à fenêtre de GaAlAs de teneur Al croissante (de 0 à 20%). Une technique spéciale en phase liquide est appliquée, afin de minimiser la résistance du contact avant (moins d'un dix-millième d'ohm.cm<sup>2</sup> ). Ainsi les cellules atteignent un rendement de conversion très intéressant (23.6%).
- **Cellules en GaAlAs:** destinées à la partie « haute énergie » d'un tandem GaAlAs/Si. Des jonctions sont formées sur l'alliage ternaire comme elles l'étaient ci-dessus sur GaAs. Pour 27% de Al, un rendement remarquable de 17.1% a été obtenu.
- **Cellules solaires à base de CuInSe<sub>2</sub> en couches minces:** sont très prometteuses car, polycristallines, ont un coefficient d'absorption très élevé, peuvent atteindre un rendement de 15% et même plus[7].

Un exemple de cellule solaire à très haut rendement [7] est illustré en figure (I.5) :



**Fig.I.5: Cellule solaire à très haut rendement**

Le graphe indiquant les performances de cette cellule solaire est le suivant :



**Fig.I.6: Caractéristique de la cellule solaire ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> sous un spectre solaire simulé AM 1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>). Température de la cellule 25°C.**

- Les cellules solaires basées sur les couches minces polycristalline CuInSe<sub>2</sub>/CdZnS: ont suscité un intérêt croissant pour les applications spatiales. En effet, sous le spectre AM0, c.à.d dans l'espace, les cellules ont montré leur résistance aux dommages des radiations électroniques et protoniques. Celles-ci ont montré une efficacité avoisinant les 12%[8]. Le plus grand avantage qu'ont les cellules solaires à base de CuInSe<sub>2</sub> est le fait qu'il n'y ait pas dégradation à court ou long terme de ces cellules à l'opposé de celles conçues à partir du silicium amorphe [9].

I.5-PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES:

Chalcopyrite thin-film solar-cell performances' results CIS:  $\text{CuInSe}_2$  ; CZS:  $\text{CdZnS}$  ; CIGS:  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  ; CGS:  $\text{CuGaSe}_2$  ; AR : Antireflective transparent conducting coating[9].

ITO:  $(\text{In}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$

| Structure    | Process      | Active area<br>( $\text{cm}^2$ ) | Efficiency<br>(%) | $J_{sc}$<br>( $\text{mAcm}^{-1}$ ) | $V_{oc}$ (V) | Fill Factor |
|--------------|--------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|-------------|
| ZnO/Cds/CIS  |              | 3.500                            | 14.1              | 41.0                               | 0.508        | 0.677       |
| AR/CZS/CIS   | Evap.        | 0.960                            | 12.4              | 40.9                               | 0.440        | 0.688       |
| ITO/CZS/CIS  | Evap.        | 0.076                            | 11.2              | 36.1                               | 0.426        | 0.637       |
| ITO/CZS/CIS  | Evap.        | 1.000                            | 10.3              | 35.3                               | 0.444        | 0.653       |
| CZS/CIS      | Evap.        | 0.300                            | 10.1              | 30.2                               | 0.419        | 0.664       |
| ZnO/ZnSe/CIS |              | 3.500                            | 10.0              | 40.1                               | 0.391        | 0.641       |
| Cds/CIS      | Electroplate | 0.070                            | 8.4               | 30.7                               | 0.395        | 0.694       |
| AR/Cds/CIS   | hybrid       | 0.090                            | 8.5               | 31.4                               | 0.375        | 0.631       |
| ITO/Cds/CIS  | sputtering   | 0.090                            | 6.0               | 35.8                               | 0.280        | 0.587       |
| Cds/CIS      | electroplate | 0.710                            | 5.2               | 33.0                               | 0.308        | 0.510       |
| AR/CZS/CIGS  | Evap.        | 0.990                            | 12.5              | 34.2                               | 0.555        | 0.657       |
| CZS/CGS      | Evap.        | 0.300                            | 7.5               | 20.0                               | 0.580        | 0.550       |
| CZS/CGS      | Evap.        | 0.200                            | 5.8               | 11.6                               | 0.845        | 0.500       |
| ZnO/Cds/CIS  |              | 3.300                            | 7.3               | 22.7                               | 0.592        | 0.550       |

L'état de compréhension des propriétés de  $\text{CuInSe}_2$  n'est pas suffisamment avancé pour expliquer avec certitude pourquoi certains dispositifs marchent mieux que d'autres.

I.6-FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE  $\text{CuInSe}_2$ :

La cellule solaire que nous allons voir de plus près est la suivante:

|  |
|--|
| 1.5 $\mu\text{m}$ ZnO<br>$E_g = 3.3 \text{ eV}$  |
| 0.05 $\mu\text{m}$ CdS<br>$E_g = 2.4 \text{ eV}$   |
| Riche en In, $\sigma$ faible<br>2 $\mu\text{m}$ $\text{CuInSe}_2$<br>Riche en Cu, $\sigma$ élevée<br>$E_g = 0.95 \div 1.04 \text{ eV}$ |
| 1.0 $\mu\text{m}$ Mo   |
| Verre  |

Fig.I.7: Cellule solaire à base de  $\text{CuInSe}_2$  [10]

I.6.1-Hétérojonction  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ :

La condition nécessaire à la réalisation d'une bonne hétéro-épitaxie d'un semi-conducteur SC1 sur un semi-conducteur SC2 est évidemment que les deux matériaux aient d'une part la même structure cristalline et d'autre part des paramètres de maille voisins. Si les structures cristallines sont différentes, le dépôt est généralement amorphe ou dans les meilleurs des cas, polycristallin.

♦ Si les paramètres de maille sont différents, le matériau constituant la couche de plus grande épaisseur impose sa maille à l'autre, au moins au voisinage de l'interface. Ceci entraîne l'existence, dans le matériau de faible épaisseur, d'une contrainte biaxiale dans le plan de la couche.

♦ Si les couches sont d'épaisseurs comparables, la contrainte est répartie dans les deux matériaux. Dans l'un comme dans l'autre des cas précédents, on dit que l'hétérostructure est contrainte.

♦ Si les paramètres de maille sont trop différents, les contraintes sont telles que la densité de dislocations dans la structure devient extrême.

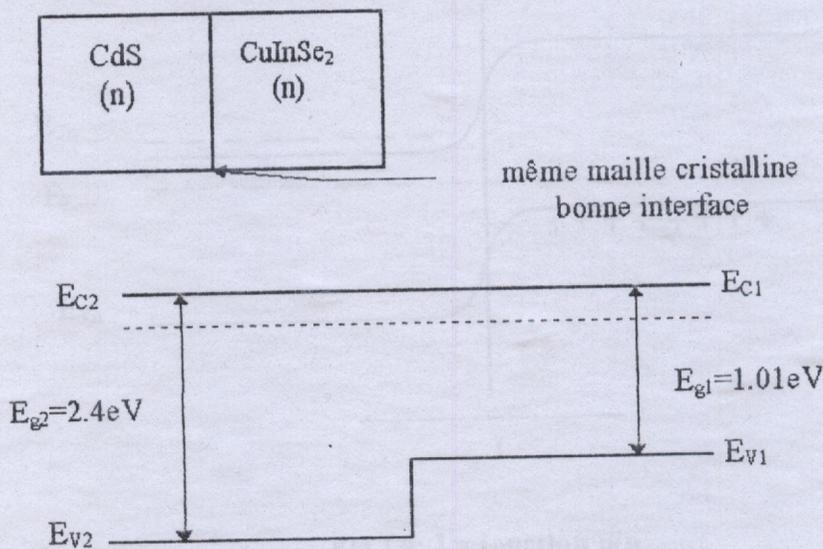
Différents types de semi-conducteurs, tels que les composés III-V ou II-VI et leurs alliages respectifs, peuvent être épitaxiés les uns sur les autres pour former différents types d'hétérostructures. L'idée originale de réaliser des superstructures présentant des propriétés

## Chapitre: I LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS LES CELLULES SOLAIRES

nouvelles, par la superposition à l'échelle submicronique de couche de matériaux différents est due à **ESAKI** et **TSU** (1970) [2]. Les hétérostructures les plus simples sont d'une part les hétérojonctions entre deux semi-conducteurs différents, et d'autre part les structures Schottky ou MIS. Dans notre cas, nous travaillons avec les hétérojonctions CdS /CuInSe<sub>2</sub> (CIS ) et ZnO/CdS. Notre choix est justifié par le bon accord de maille existant entre ces deux semi-conducteurs [ $a_{\text{CuInSe}_2} = 5.782 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{CdS}} = 5.832 \text{ \AA}$ ]. Ainsi que par leurs structures cristallines :

- structure chalcopyrite pour CuInSe<sub>2</sub>.
- structure wurtzite pour CdS.

### I.6.2-Hétérojonction CdS/CuInSe<sub>2</sub>(n):



**Fig.I.8: Diagramme de l'hétérojonction CdS/CuInSe<sub>2</sub>(n) à l'équilibre thermodynamique**

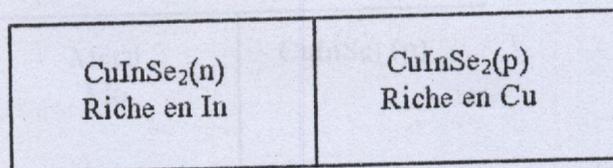
Le CdS cristallise dans la structure wurtzite et a un gap direct[12].

La couche de CdS joue le rôle d'une fenêtre optique. C'est un matériau semi-conducteur dont la largeur de bande interdite est supérieure à celle de la région active (CuInSe<sub>2</sub>(n)). On a appelé le CuInSe<sub>2</sub>(n) une région active car c'est ce matériau qui est le plus important dans la cellule solaire, c'est le matériau absorbant.

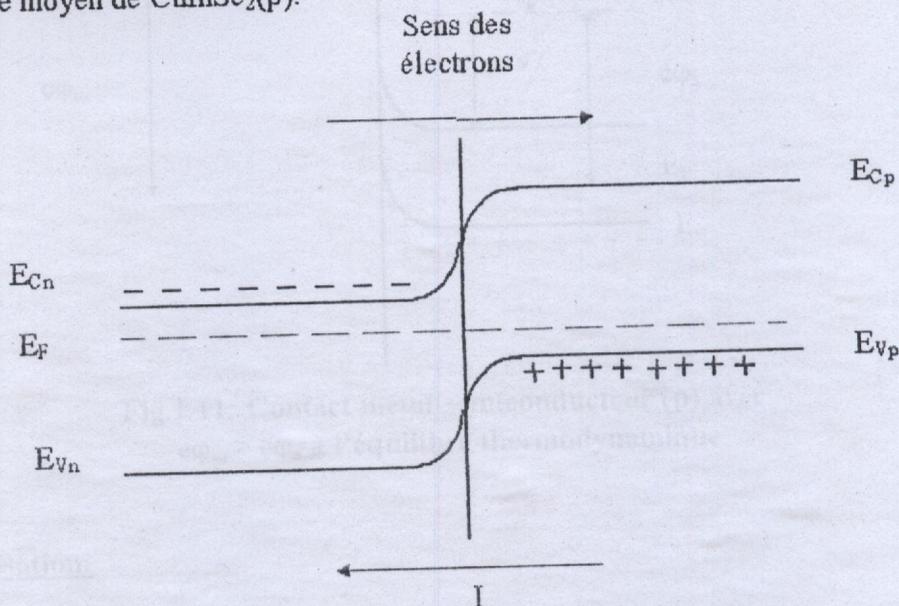
La fenêtre optique CdS permet de piéger plus de photons incidents. Elle absorbe les photons qui ont une énergie  $h\nu = E_{g\text{CdS}}$  et laisse passer les photons avec une énergie inférieure pour qu'ils soient absorbés par le CuInSe<sub>2</sub> (n).

L'hétérojonction CdS/CuInSe<sub>2</sub> substitue la jonction Air/ CuInSe<sub>2</sub>, elle réduit ainsi les états d'interface et contribue à donner un meilleur rendement[13].

**I.6.3-La jonction n/p  $\text{CuInSe}_2(\text{n}) / \text{CuInSe}_2(\text{p})$ :**

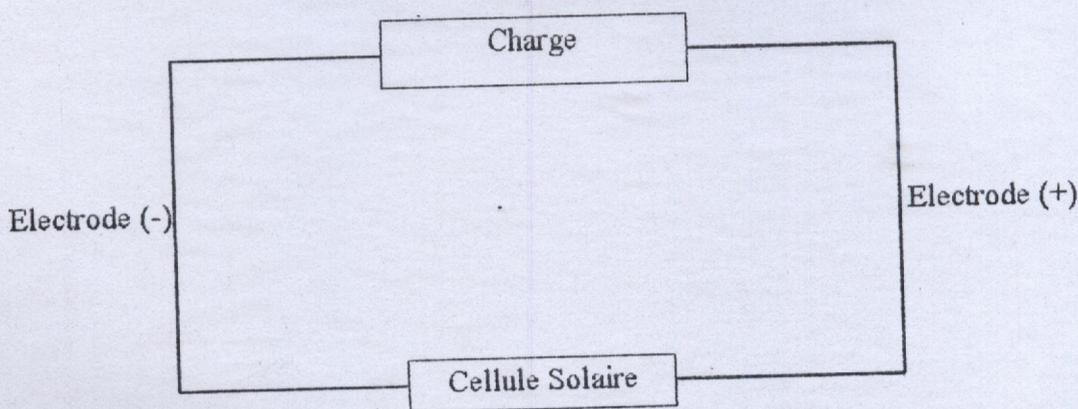


Cette jonction permet de faire passer les électrons ainsi collectés par le  $\text{CuInSe}_2(\text{n})$  vers le contact arrière en par le moyen de  $\text{CuInSe}_2(\text{p})$ .



**Fig.I.9: La jonction n/p**

Après réalisation de la structure  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2(\text{n}) / \text{CuInSe}_2(\text{p})$ , il faut penser à monter des électrodes pour assurer le passage du courant électrique dans une charge[1].



**Fig.I.10: Montage électrique de la cellule solaire**

I.6.4-Contact du côté de  $\text{CuInSe}_2$  [2]:

1) Sans polarisation:

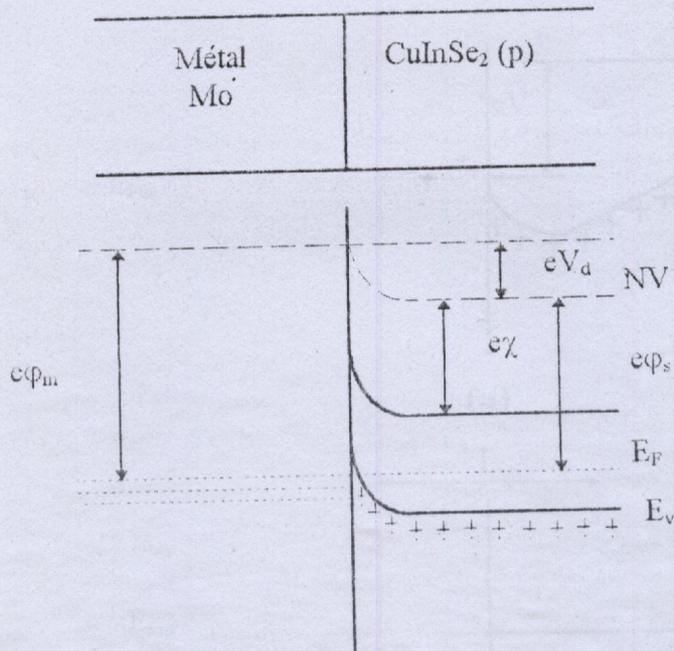
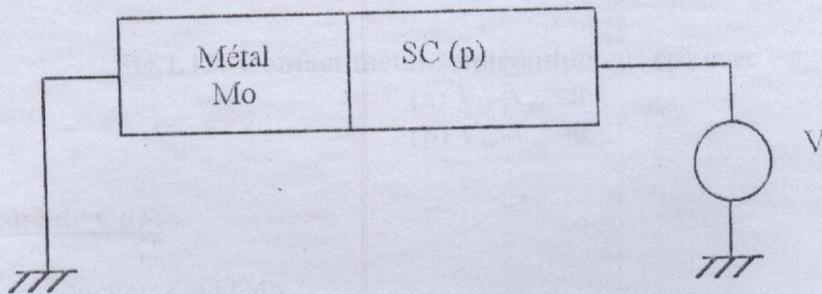


Fig.I.11: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$  à l'équilibre thermodynamique

2) Sous polarisation:



I.6.4-Contact du côté de  $\text{CuInSe}_2$  [2]:

1) Sans polarisation:

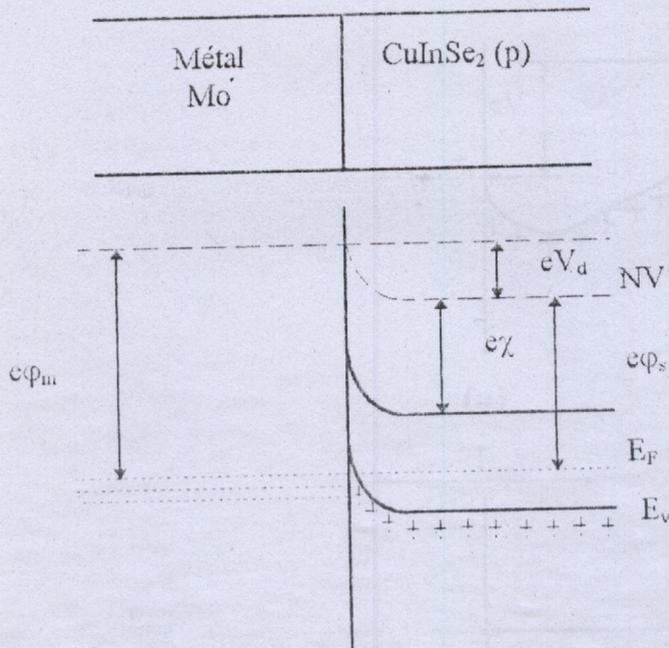
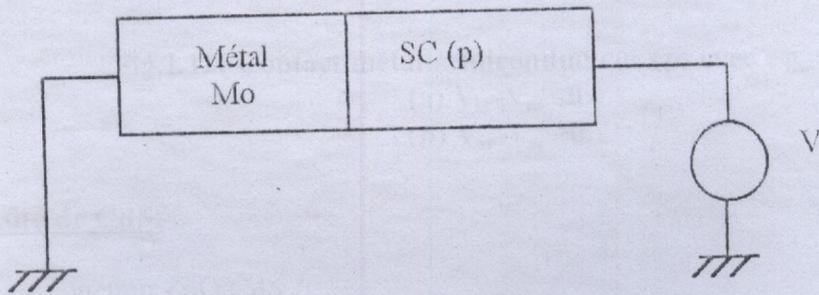


Fig.I.11: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$  à l'équilibre thermodynamique

2) Sous polarisation:



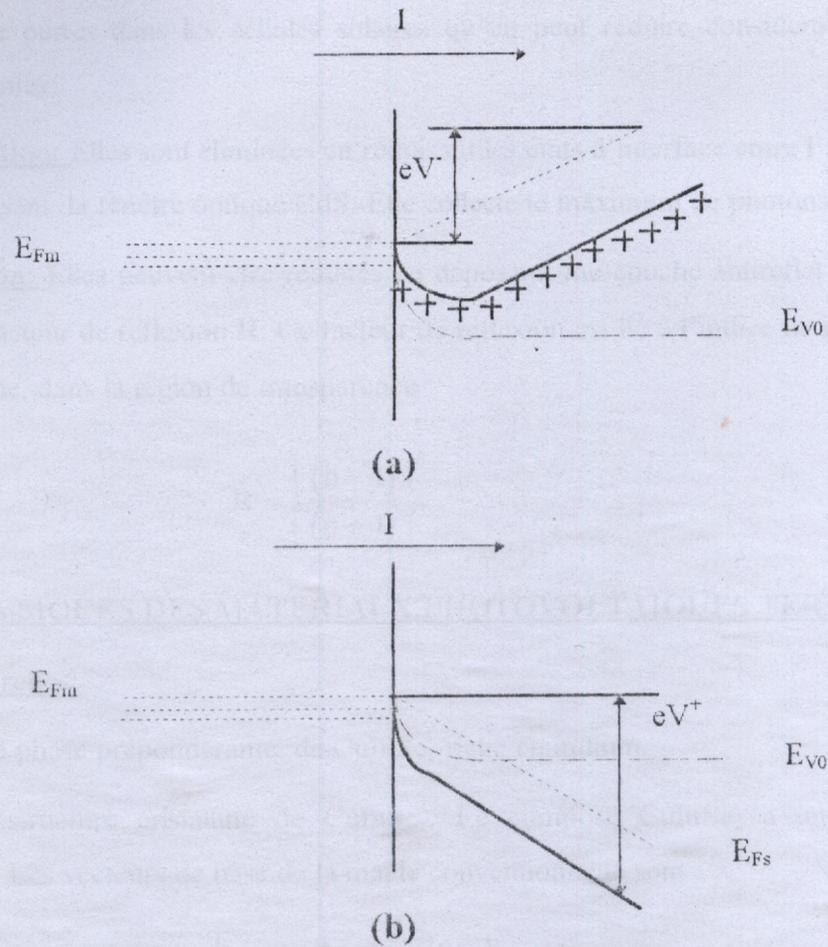


Fig.I.12: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$

(a)  $V_{sc} - V_m < 0$

(b)  $V_{sc} - V_m > 0$

### I.6.5-Contact du côté de CdS:

On réalise une hétérojonction ZnO/CdS

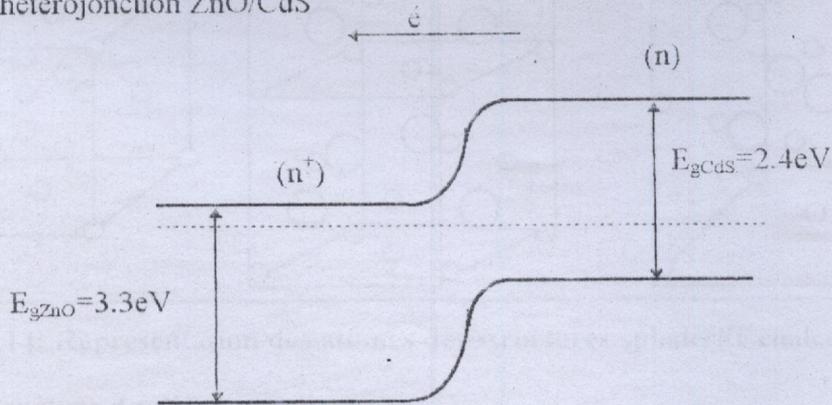


Fig.I.13: Diagramme énergétique de l'hétérojonction ZnO/CdS

On remarque une haute conductivité c.à.d passage des électrons, ça constitue un contact.

I.7-PERTES DANS UNE CELLULE SOLAIRE:

Il existe deux types de pertes dans les cellules solaires qu'on peut réduire considérablement en utilisant les options suivantes:

I.7.1-Pertes par absorption: Elles sont éliminées en réduisant les états d'interface entre l'air/CuInSe<sub>2</sub>. Ceci se réalisera en utilisant la fenêtre optique CdS. Elle collecte le maximum de photons incidents.

I.7.2-Pertes par réflexion: Elles peuvent être réduites en déposant une couche antireflet sur la face avant afin de réduire le facteur de réflexion R. Ce facteur de réflexion est lié à l'indice de réfraction n par la relation bien connue, dans la région de transparence :

$$R = \left[ \frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^2$$

I.8-PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES TERNAIRES:

I.8.1-Propriétés structurelles:

Le CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> n'est qu'une phase prépondérante de CuInSe<sub>2</sub> riche en indium.

Nous allons étudier la structure cristalline de CuInSe<sub>2</sub>: Le composé CuInSe<sub>2</sub> a une structure chalcopyrite figure(I.10). Les vecteurs de base de la maille conventionnelle sont :

$$\mathbf{a} = a \cdot \mathbf{i}, \mathbf{b} = a \cdot \mathbf{j}, \mathbf{c} = 2a \cdot \mathbf{k}$$

Cette structure est schématisée sur la figure suivante:

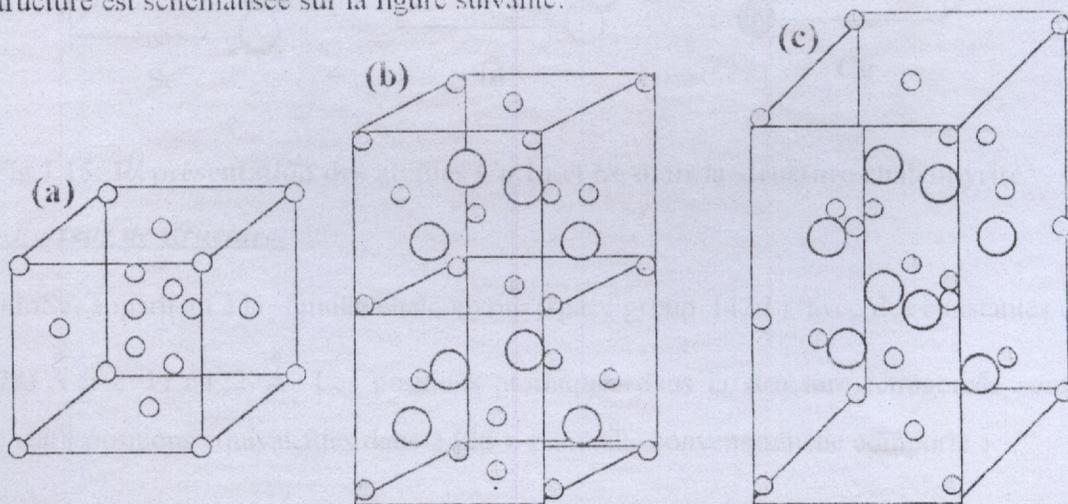


Fig.I.14: Représentation des atomes des structures sphalérite chalcopyrite.

(a) Structure du diamant (c).

(b) Structure sphalérite de type blende (ZnS).

(c) Structure chalcopyrite de la famille du diamant (CuInSe<sub>2</sub>).

Si les atomes de carbone du diamant sont remplacés par des atomes de zinc et de soufre de façon à ce que chaque sorte d'atome forme un réseau à faces centrées, la structure sphalérite ou blende est obtenue.

La structure chalcopyrite est obtenue à partir de la blende (ZnS) par occupation alternée des sites cubiques faces centrées du Zn par deux sortes différentes de cations.

Lorsque les sites tétraédriques du soufre sont substitués par du sélénium et ceux du zinc par du cuivre en alternance avec l'indium la structure  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite est obtenue.

Dans la structure sphalérite, la répartition des cations (Cu et In) sur les sites du réseau est aléatoire, tandis que dans la structure chalcopyrite l'arrangement de ces cations est ordonné.

Chaque atome de sélénium Se est entouré de deux atomes de cuivre Cu et indium In chacun étant lié à quatre sélénium Se.

Le  $\text{CuInSe}_2$  cristallise à la température ambiante sous la phase chalcopyrite et à haute température ( $\geq 810^\circ\text{C}$ ) sous la phase sphalérite.

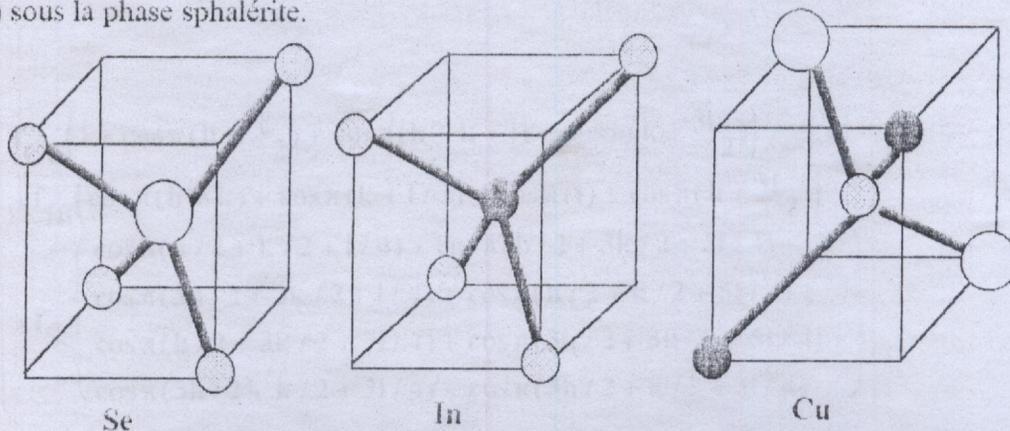


Fig.1.15: Représentation des atomes Cu, In et Se dans la structure chalcopyrite

### 1.8.1.1-Facteur de structure:

Le  $\text{CuInSe}_2$  appartient à la famille chalcopyrite (space group  $\bar{1}42d$ ), avec des constantes du réseau :  $a=5.781 \text{ \AA}$  et  $c=11.6422 \text{ \AA}$ . Les positions atomiques dans la structure tétragonale sont décrites comme suit ( positions équivalentes dans  $\bar{1}42d$  ). La maille conventionnelle comporte :

\* 8 atomes de sélénium occupant les positions:  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8})$  ;  $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{8})$  ;  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{8})$  ;  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{8})$  ;  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{5}{8})$  ;  $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{7}{8})$  ;  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{5}{8})$  ;  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{7}{8})$  .

\* 4 atomes de cuivre occupant les positions:  $(0 \ 0 \ 0)$  ;  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$  ;  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4})$  .

\* 4 atomes d'indium occupant les positions:  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$  ;  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4})$  ;  $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$  ;  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4})$  .

Le facteur de structure s'écrit:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)}$$

Le module du facteur de structure  $|F_{hkl}|$  s'écrit:

$$|F_{hkl}|^2 = \left[ \left( \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi(hu_i + kv_i + l\omega_i) \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^N f_i \sin 2\pi(hu_i + kv_i + l\omega_i) \right)^2 \right]$$

$$|F_{hkl}|^2 = a^2 + b^2$$

Avec: 
$$\begin{cases} a = \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi(hu_i + kv_i + l\omega_i) \\ b = \sum_{i=1}^N f_i \sin 2\pi(hu_i + kv_i + l\omega_i) \end{cases}$$

En remplaçant les coordonnées des éléments constituant la maille élémentaire on obtient pour :  
donc a et b vont s'écrire de la manière suivante:

$$a = \left\{ \begin{aligned} & f_{Cu} \left( 1 + \cos \pi \left( h + \frac{l}{2} \right) + \cos \pi (h + k + l) + \cos \pi \left( k + \frac{3l}{2} \right) \right) \\ & + f_{In} \left( \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l/2) + \cos \pi (l) + \cos \pi \left( h + \frac{3l}{2} \right) \right) \\ & + f_{Se} \left( \begin{aligned} & \cos \pi (h/2 + k/2 + l/4) + \cos \pi (h/2 + 3k/2 + 3l/4) + \\ & \cos \pi (3h/2 + 3k/2 + l/4) + \cos \pi (h/2 + k/2 + 5l/4) + \\ & \cos \pi (h/2 + 3k/2 + 7l/4) + \cos \pi (3h/2 + 3k/2 + 5l/4) + \\ & \cos \pi (3h/2 + k/2 + 7l/4) + \cos \pi (3h/2 + k/2 + 3l/4) \end{aligned} \right) \end{aligned} \right\}$$

$$b = \left\{ \begin{aligned} & f_{Cu} \left( \sin \pi \left( h + \frac{l}{2} \right) + \sin \pi (h + k + l) + \sin \pi \left( k + \frac{3l}{2} \right) \right) \\ & + f_{In} \left( \sin \pi (h + k) + \sin \pi (k + l/2) + \sin \pi (l) + \sin \pi \left( h + \frac{3l}{2} \right) \right) \\ & + f_{Se} \left( \begin{aligned} & \sin \pi (h/2 + k/2 + l/4) + \sin \pi (h/2 + 3k/2 + 3l/4) + \\ & \sin \pi (3h/2 + 3k/2 + l/4) + \sin \pi (h/2 + k/2 + 5l/4) + \\ & \sin \pi (h/2 + 3k/2 + 7l/4) + \sin \pi (3h/2 + 3k/2 + 5l/4) + \\ & \sin \pi (3h/2 + k/2 + 7l/4) + \sin \pi (3h/2 + k/2 + 3l/4) \end{aligned} \right) \end{aligned} \right\}$$

DISCUSSION:

• Si l est pair:  $l = 2.l'$

$$\begin{cases} a = (f_{Cu} + f_{In}) \left\{ 1 + \cos \pi(h + l') + \cos \pi(k + l') + \cos \pi(h + k) \right\} + \\ \quad + 2f_{Se} \left\{ \cos \pi(3h/2 + k/2 + 3l'/2) + \cos \pi(h/2 + 3k/2 + 3l'/2) + \right. \\ \quad \left. \cos \pi(3h/2 + 3k/2 + l'/2) + \cos \pi(h/2 + k/2 + l'/2) \right\} \\ b = (f_{Cu} + f_{In}) \left\{ \sin \pi(h + l') + \sin \pi(k + l') + \sin \pi(h + k) \right\} + \\ \quad + 2f_{Se} \left\{ \sin \pi(3h/2 + k/2 + 3l'/2) + \sin \pi(h/2 + 3k/2 + 3l'/2) + \right. \\ \quad \left. \sin \pi(3h/2 + 3k/2 + l'/2) + \sin \pi(h/2 + k/2 + l'/2) \right\} \end{cases}$$

• Si l est impair:  $l = 2.p + 1$

$$\begin{cases} a = (f_{Cu} - f_{In}) \left\{ 1 - \cos \pi(h + k) - (-1)^p (\sin \pi h - \sin \pi k) \right\} \\ b = (f_{Cu} - f_{In}) \left\{ (\cos \pi h - \cos \pi k) - \sin \pi(h + k) \right\} \end{cases}$$

Pour h et k de même nature  $F = 0$ .

CONCLUSION: Les conditions d'extinction sont les suivantes:

- 1)  $F = 0$  pour l pair et h, k, l' mixtes ( avec  $l = 2.l'$  ).
- 2)  $F = 0$  pour l impair et h et k de nature différente.
- 3)  $F \neq 0$  pour les cas restant, comme par exemple:

• l impair, h et k de nature différente: (1 0 1), (1 0 3), (2 1 1), (2 1 3), (1 0 5).

l pair, h, k, l' de même nature: (0 0 4).

1.8.1.2-Structure chalcopyrite réelle:

Nous savons bien que les positions équivalentes dans  $\bar{1}42d$  nous donnent les coordonnées des atomes Cu, In et Se dans la maille conventionnelle du  $CuInSe_2$ .

Or, on a prouvé expérimentalement que l'atome de Se n'occupe pas la position idéale  $\frac{1}{4}$  mais une position réelle x..

Selon Parkes et al., ces positions sont les suivantes:

| ATOME | X   | Y   | Z   | ATOME | X      | Y      | Z   |
|-------|-----|-----|-----|-------|--------|--------|-----|
| Cu    | 0   | 0   | 0   | In    | 0      | 0      | 1/2 |
| Cu    | 0   | 1/2 | 1/4 | In    | 0      | 1/2    | 3/4 |
| Cu    | 1/2 | 1/2 | 1/2 | In    | 1/2    | 1/2    | 0   |
| Cu    | 1/2 | 0   | 3/4 | In    | 0      | 1/2    | 3/4 |
| Se    | x   | 1/4 | 1/8 | Se    | 1/2+ x | 3/4    | 5/8 |
| Se    | 3/4 | x   | 7/8 | Se    | 1/4    | 1/2+ x | 3/8 |
| Se    | - x | 3/4 | 1/8 | Se    | 1/2- x | 1/4    | 3/8 |
| Se    | 1/4 | - x | 7/8 | Se    | 3/4    | 1/2- x | 5/8 |

Avec x la position réelle de l'atome de Se dans le  $\text{CuInSe}_2$ . Cette valeur a été calculée empiriquement en comparant les intensités mesurées expérimentalement dans la diffraction Debye-Scherrer et les intensités calculées.

Différents auteurs ont entrepris ces calculs et ont trouvé les résultats suivants[14].

| Auteurs               | $X_{\text{se}}$ |
|-----------------------|-----------------|
| Hahn et al.           | 0.220           |
| Parkes et al.         | 0.220           |
| Harworth and Tomlison | 0.235           |
| K.S.Knight            | 0.226           |

Le déplacement de l'atome de Se ( $X_{\text{se}}=0.22$ ) de sa position théorique ( $X_{\text{se}}=1/4=0.25$ ) est à l'origine de l'observation du pic (110) dans le spectre de diffraction de  $\text{CuInSe}_2$  riche en In c-à-d  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (où le sélénium est fort présent).

### 1.8.1.3-Spectre de diffraction du composé $\text{CuInSe}_2$ :

Si on fait la diffraction par RX on doit trouver ces pics correspondant à la structure chalcopyrite. Le spectre de diffraction de  $\text{CuInSe}_2$  confirme la présence des pics (h k l) de la structure chalcopyrite démontrée ci-dessus.

CaRine Crystallography 3.0

C:\CARINE\3\CEL\CIS.CEL

$\lambda$  : 1.540562  $\mu\text{m}$

Max. value : 87296496.000

Number of peaks : 32

| (h k l)  | 2 . $\theta$ | Intensity  | $d_{\text{calc}}$ | Is2       | P  |
|----------|--------------|------------|-------------------|-----------|----|
| (1 1 2)  | 26.75        | 87296496.0 | 3.330             | 315960.41 | 8  |
| (0 0 4)  | 30.89        | 4265260.5  | 2.892             | 83952.30  | 2  |
| (2 0 0)  | 31.03        | 8419845.0  | 2.880             | 83658.16  | 4  |
| (2 0 4)  | 44.35        | 32479806.0 | 2.041             | 354364.62 | 8  |
| (2 2 0)  | 44.45        | 16114529.0 | 2.036             | 353436.94 | 4  |
| (1 1 6)  | 52.46        | 10365201.0 | 1.743             | 165552.92 | 8  |
| (3 1 2)  | 52.64        | 20469672.0 | 1.737             | 164737.75 | 16 |
| (2 2 4)  | 55.11        | 2350624.2  | 1.665             | 42000.16  | 8  |
| (0 0 8)  | 64.36        | 2028214.4  | 1.446             | 205083.05 | 2  |
| (4 0 0)  | 64.68        | 3978699.5  | 1.440             | 203280.50 | 4  |
| (3 1 6)  | 71.14        | 6252095.0  | 1.324             | 97382.99  | 16 |
| (3 3 2)  | 71.29        | 3099843.5  | 1.322             | 96967.87  | 8  |
| (2 0 8)  | 73.17        | 726157.7   | 1.292             | 23886.59  | 8  |
| (4 0 4)  | 73.39        | 717079.4   | 1.289             | 23723.44  | 8  |
| (4 2 0)  | 73.46        | 714090.6   | 1.288             | 23669.42  | 8  |
| (2 2 8)  | 81.57        | 3197267.2  | 1.179             | 126415.62 | 8  |
| (4 2 4)  | 81.79        | 6332815.5  | 1.177             | 125667.11 | 16 |
| (1 1 10) | 87.59        | 1421703.0  | 1.113             | 61334.90  | 8  |
| (3 3 6)  | 87.88        | 1406473.2  | 1.110             | 60869.55  | 8  |
| (5 1 2)  | 88.02        | 2797496.8  | 1.109             | 60628.84  | 16 |
| (4 0 8)  | 98.03        | 1776276.6  | 1.020             | 81394.71  | 8  |
| (4 4 0)  | 98.31        | 881620.8   | 1.018             | 80803.09  | 4  |
| (3 1 10) | 104.13       | 1769455.8  | 0.977             | 39913.66  | 16 |
| (5 1 6)  | 104.42       | 1759728.9  | 0.975             | 39630.35  | 16 |
| (5 3 2)  | 104.57       | 1754945.1  | 0.974             | 39489.64  | 16 |
| (0 0 12) | 106.05       | 53282.1    | 0.964             | 9500.58   | 2  |
| (4 2 8)  | 106.42       | 423624.4   | 0.962             | 9416.82   | 16 |
| (4 4 4)  | 106.64       | 211040.9   | 0.960             | 9367.03   | 8  |
| (6 0 0)  | 106.72       | 105393.5   | 0.960             | 9350.50   | 4  |
| (2 0 12) | 114.81       | 1341429.4  | 0.914             | 54517.97  | 8  |
| (6 0 4)  | 115.43       | 1334822.6  | 0.911             | 53776.95  | 8  |
| (6 2 0)  | 115.51       | 1334032.2  | 0.911             | 53685.21  | 8  |

En effectuant la diffraction par RX nous pouvons constater que le pic (112) est plus prépondérant. De là on déduit que le  $\text{CuInSe}_2$  est fortement orienté vers la direction (112).

Dans le cas de CdS, dans sa structure wurtzite le pic le plus important est (0001) qui n'est autre que l'équivalent du pic (112) dans la structure chalcopyrite de  $\text{CuInSe}_2$ .

C'est la raison pour laquelle pour réaliser un très bon accord de maille et de structure on fait en sorte que  $\text{CuInSe}_2$  soit orienté dans la direction (112) et le CdS orienté vers la direction (0001). Dans la structure chalcopyrite les atomes de Cu, In et Se sont disposés d'après la figure (I.15).

### 1.9-PREPARATION DES LINGOTS $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ :

Les lingots de  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  que nous allons caractériser dans les chapitres qui suivent ont été préparés de la manière suivante:

On effectue un mélange stoechiométrique des éléments Cu, In(Ga)et Se (pureté =99.999%) puis on met le tout dans un tube de quartz scellé sous un vide de  $10^{-5}$  Torr.

Le mélange est par la suite cuit à une température de 1100-1200°C pendant 48 heures puis refroidi au contact de l'air.

### 1.10-DIAGRAMME DES PHASES:

Le diagramme de phase du pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  a été tracé par Palatnik et al.[16] et Fearheiley et al. ont par la suite complété ces travaux. Normalement, le  $\text{CuInSe}_2$  cristallise à la température ambiante sous la phase chalcopyrite et à haute température ( $\geq 810^\circ\text{C}$ ) sous la phase sphalérite. Sur la figure I.18 sont données plusieurs compositions ternaires:  $\text{Cu}_5\text{InSe}_4$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Il est maintenant bien établi que les composés riches en Cu, présentent la phase  $\text{CuInSe}_2$  et la phase  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [16,17,18]. Par contre, le domaine des compositions riches en indium, c'est à dire pour une fraction molaire x d' $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( dans le pseudo-binaire  $((\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}(\text{In}_2\text{Se}_3)_x)$  variant entre 0.5 et 1, semote être moins bien défini en ce qui concerne le nombre et le type de phases ternaires et/ou binaires pouvant exister (ou coexister avec le CIS) dans le matériau final obtenu. Des chercheurs [16,18,19,20,21] ont tenté d'étudier le matériau Cu-In-Se dans cette gamme de composition. Il faut noter que le domaine d'homogénéité de la phase  $\text{CuInSe}_2$  s'étend jusqu'à  $x=0.525$  à la température ambiante selon Palatnik et al.[16,19]. Ce domaine serait un peu plus étendu, jusqu'à  $x=0.56$ , selon Boehnke et al.[21].

Fig I.16: Diagramme des phases des composés ternaires d'après Palatnik et al.[16].

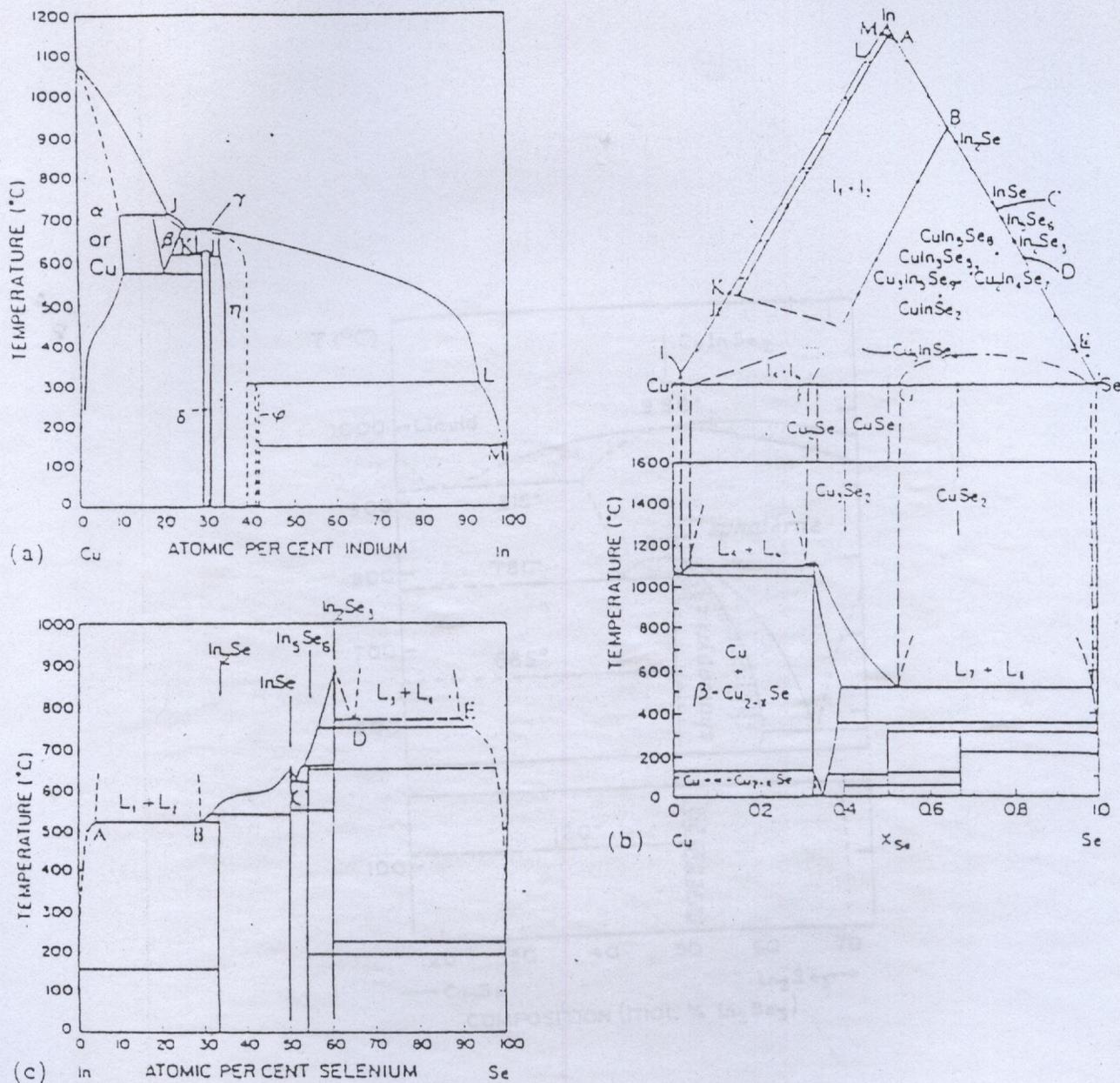


Fig.I.16: Diagramme des phases des composés ternaires d'après Palatnik et al.[16]

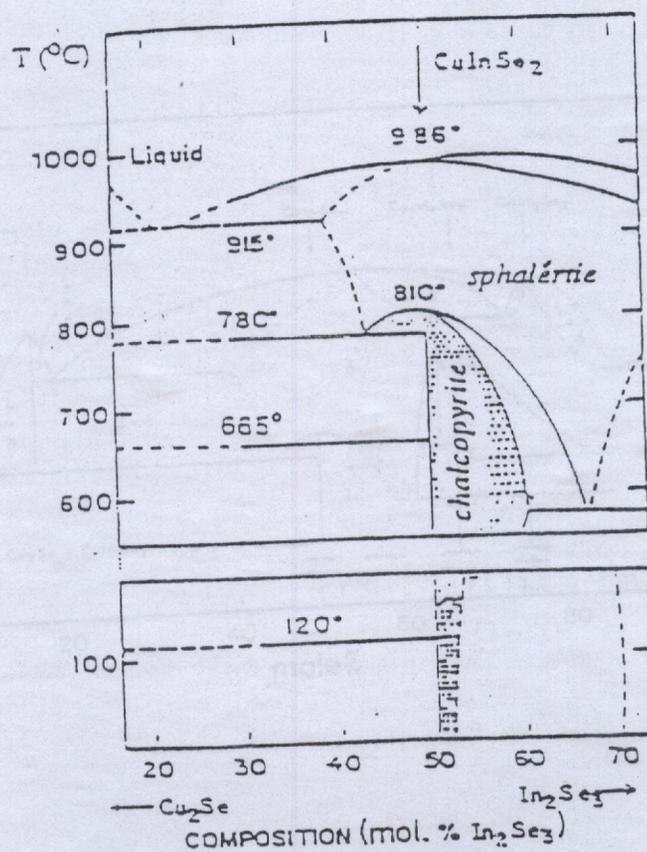


Fig I.17: Diagramme des phases du système Cu-In, Cu-Se et In-Se d'après Fearheiley et al.[17]

LA PHOTOLUMINESCENCE

II-INTRODUCTION :

Il existe différentes techniques permettant d'étudier les propriétés d'un matériau d'après la nature de la particule incidente et celle émise [1].

Figure 8.3

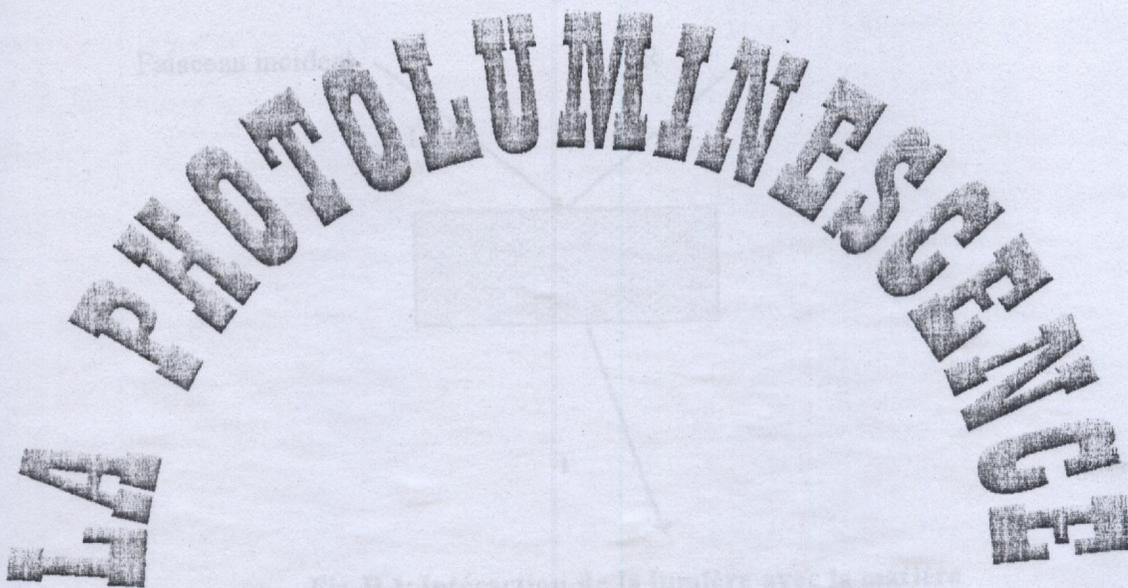
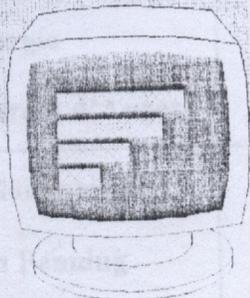


Fig. 8.3: Interaction de la lumière avec la matière

Dans ce qui suit un tableau résumant ces diverses techniques

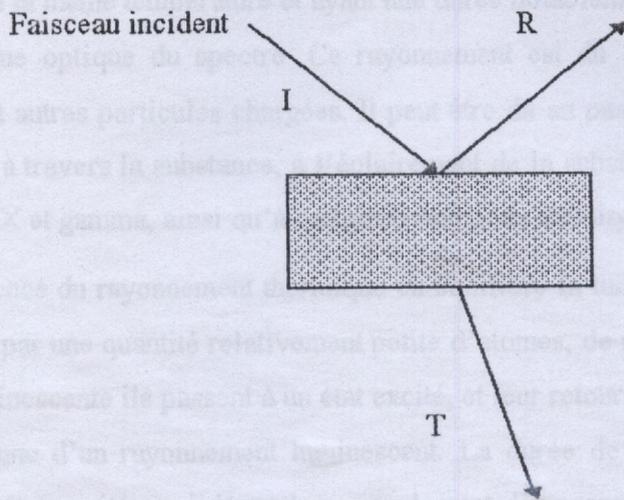
|                       |          | PARTICULES EMISES                             |                         |                             |
|-----------------------|----------|---|-------------------------|-----------------------------|
|                       |          | Photon  | Electron / Positron     | Ion / Atome                 |
| PARTICULES INCIDENTES | Photon   | Optique<br>Luminescence<br>Raman              | Photo-emission<br>Auger | Photo-stimulé<br>Absorption |
|                       | Electron | Résonance Cyclotron<br>Photo-emission inverse | Electronique            | Electron stimulé            |
|                       | Positron | Potentiel apparent<br>Positron annihilé       | Potentiel app.          | Désorption                  |
|                       | Ion      | Cathodoluminescence                           | Neutralsité             | Ions Secondaire             |
|                       | Atome    |   | Ionisation              |                             |



LA PHOTOLUMINESCENCE

**II.1-INTRODUCTION :**

Il existe différentes techniques permettant d'étudier les propriétés d'un matériau d'après la nature de la particule incidente et celle émise [1].



**Fig.II.1: Interaction de la lumière avec la matière**

Dans ce qui suit un tableau résumant ces diverses techniques:

|                     |                      | PARTICULE EMISE   |   |                                  |
|---------------------|----------------------|---|---|----------------------------------|
|                     |                      | Photon  | Electron / Positron   | Ion / Atome                      |
| PARTICULE INCIDENTE | Photon               | Optique<br><i>Luminescence</i><br>Raman<br>Résonance Cyclotron    | Photo - émission<br><br>Auger                                     | Photon stimulé<br><br>Désorption |
|                     | Electron<br>Positron | Photo-émission inverse<br>Potentiel apparent<br>Positron annihilé | Electron par perte<br>d'énergie<br><br>Potentiel apparent d'Auger | Electron stimulé<br>Désorption   |
|                     | Ion<br>Atome         | Chimioluminescence  | Neutralisation ionique<br>Ionisation Penning                      | Ion Secondaire                   |

Nous allons nous intéresser à une seule de ces techniques qui est la **photoluminescence**. Dans ce présent paragraphe nous allons aborder toutes les notions de base indispensables pour comprendre la manipulation et l'interprétation des résultats de photoluminescence des composés photovoltaïques.

## II.2-LA PHOTOLUMINESCENCE:

On appelle *luminescence* le rayonnement lumineux des corps excédentaire sur le rayonnement thermique à la même température et ayant une durée notablement supérieure aux périodes de radiation de la gamme optique du spectre .Ce rayonnement est dû au bombardement de la substance par électrons et autres particules chargées. Il peut être dû au passage d'un courant électrique(action non thermique) à travers la substance, à l'éclairement de la substance en lumière visible ou ultraviolette, par rayons X et gamma, ainsi qu'à certaines réactions chimiques se produisant dans la substance[2].

A la différence du rayonnement thermique en équilibre la luminescence n'est pas équilibrée. Elle est provoquée par une quantité relativement petite d'atomes, de molécules ou d'ions. Sous l'action de la source lumineuse ils passent à un état excité, et leur retour à l'état normal ou à un état moins excité s'accompagne d'un rayonnement lumineux. La durée de la luminescence est déterminée par la durée de l'état excité , qui dépend non seulement des propriétés de la substance lumineuse, mais aussi du milieu environnant. Si l'état excité est métastable, la durée de maintien de la particule en cet état peut atteindre  $10^{-4}$  s, ce qui prolonge la durée de luminescence.

La photoluminescence provient d'une excitation lumineuse dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet du spectre. Pour les substances luminescentes complexes (molécules complexes, milieux condensés ) la composition spectrale de la photoluminescence ne dépend pas de la longueur d'onde de la lumière excitatrice et obéit à la règle de stokes.

La photoluminescence donne des spectres de raies, de bandes continues.

En résumé on peut définir la photoluminescence comme suit:

Tout corps capable d'émettre de la lumière tout en restant à la même température est dit photoluminescent. Cela arrive en convertissant directement l'énergie lumineuse absorbée en énergie lumineuse sans se transformer au préalable en chaleur[3].

## II.3-LOIS DE LA LUMINESCENCE:

### II.3.1-Règle de stokes:

La règle de stokes signifie que l'énergie  $h\nu$  du quantum de lumière excitatrice est dépensée en partie dans des processus non optiques:

$$h\nu = h\nu_{lum} + W \quad \text{avec} \quad \nu_{lum} < \nu \quad \text{ou} \quad \lambda_{lum} > \lambda$$

où  $W$  est l'énergie dépensée dans différents processus autres que la photoluminescence.

Dans certains cas, le spectre de photoluminescence contient des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice (raies anti-stokes ou émission anti-stokes).

Ce phénomène s'explique par le fait qu'à l'énergie d'excitation du photon peut parfois s'ajouter l'énergie d'agitation thermique des atomes, des molécules ou des ions de luminophore:

$$h\nu_{lum} = h\nu_{abs} + \alpha k T$$

où  $\alpha$  est un coefficient dépendant de la nature du luminophore,  $k$  la constante de BOLTZMANN et  $T$  la température absolue du luminophore. Les raies anti-stokes s'aperçoivent de plus en plus distinctement à mesure que s'élève la température du luminophore[2].

### II.3.2-La photoluminescence comme diagnostic des SC [4]:

La photoluminescence fournit une technique non destructive dans l'analyse des semi-conducteurs. Cette méthode apporte des informations sur les propriétés intrinsèques et extrinsèques des semi-conducteurs.

Les mesures à des températures cryogéniques permettent d'obtenir des informations spectroscopiques complètes utiles pour la détermination du type de transition. Les transitions relatives aux donneurs ou aux accepteurs peuvent être :

- \* Excitons liés (bound excitons), c.à.d: free exciton + phonon LO,  $E_c \rightarrow E_v + \text{phonon}$ .
- \* Paire donneur-accepteur  $E_d \rightarrow E_a$ .
- \* Free to bound type  $E_d \rightarrow E_v$  ou bien de  $E_c \rightarrow E_a$ .

La technique de photoluminescence est très efficace pour la détermination de tous les défauts existants dans les SC mais ne peut définir la concentration exacte de ces derniers.

La photoluminescence est peu efficace dans la détection des niveaux profonds à cause du fait que ces derniers donnent un spectre étalé dû à un fort phonon couplé.

La photoluminescence s'inscrit dans un large éventail de techniques de mesures optiques. Leur principal avantage est le fait qu'elles soient non-destructives nous permettant ainsi d'effectuer des mesures sur des dispositifs à SC sans les abîmer.

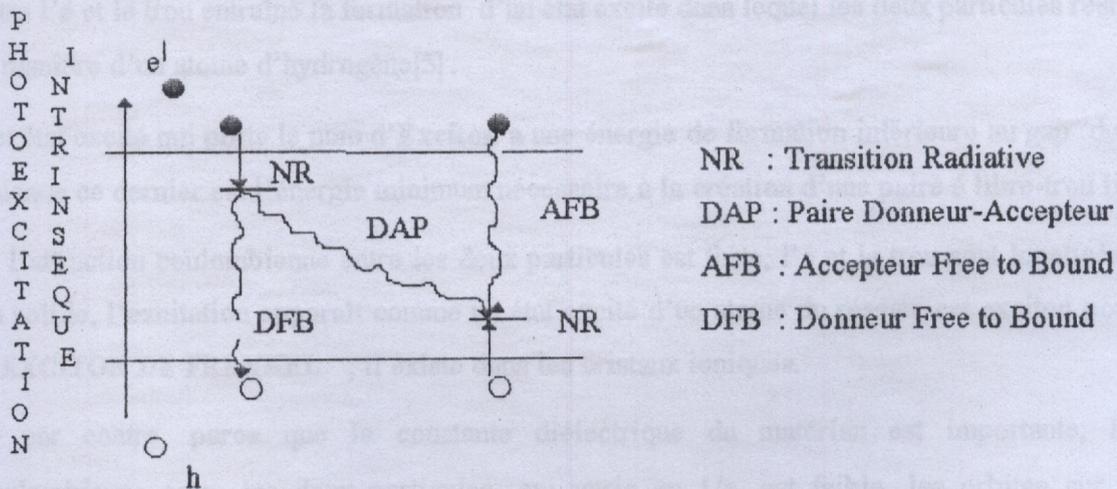
Dans la manipulation de photoluminescence l'échantillon doit être refroidi à la température de l'Hélium liquide. Ce choix est justifié par deux raisons:

- 1) Les informations concernant les donneurs et les accepteurs, ne peuvent être obtenues que si les particules électroniques sont refroidies dans ces centres. Une fois les électrons sont thermiquement libérés, c.à.d à 300K dans un SC, les impuretés s'ionisent et on ne peut alors distinguer la nature des donneurs.
- 2) La réduction de l'étalement du spectre dû aux vibrations du réseau, de ce fait les niveaux excitoniques ne sont pas noyés [4].

### II.3.3-Photoluminescence pour les donneurs et accepteurs peu profonds (Bound Exciton Spectra):

Les états BE existent en général à cause du couplage J-J entre les particules électroniques, ou bien aux excitations des états excités du bound exciton.

Cette absorption est faible à 300K pour la majorité des SC utilisés dans les dispositifs, qui ont une température de Debye  $\leq 500K$ , et des densités de dopage  $\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Dans ces circonstances, à 300K, les mobilités sont dominées par les interactions du réseau. A 300K, les vibrations du réseau sont intenses. C'est ce qui fait noyer les transitions radiatives (FE, BE, FB, DAP).



**Fig.II.2: Représentation schématique des différentes transitions radiatives induites par les niveaux donneurs et accepteurs peu profonds.**

La photo-excitation des électrons et trous libres favorise les processus DFB, AFB et DAP, alors que les transitions ABE et DBE ne sont pas illustrées[4]. Il existe une autre technique proche de la photoluminescence qui est appelée *Photoluminescence excitation* (PLE). Cette dernière se différencie de la photoluminescence par le fait qu'elle ne balaie pas toutes les longueurs d'ondes mais se fixe sur une longueur d'onde bien définie. Elle est utile pour fournir des informations sur les états BE, de plus de son application bénéfique dans l'étude de la luminescence DAP, particulièrement quand on la compare avec le spectre d'absorption[4].

II.3.4-Limites de la photoluminescence:

La photoluminescence montre ses limites dès qu'il s'agit de niveaux profonds( deep levels ) car ces derniers ne fournissent pas de transitions radiatives. Or, cela n'est pas vraiment un problème, néanmoins au premier ordre.

Tous les dispositifs à semi-conducteurs peuvent produire des processus de recombinaisons radiatives, particulièrement à basses températures quand les électrons deviennent thermiquement stables c.à.d occupent les états fondamentaux.

En plus ce sont les niveaux peu profonds ( shallow levels ) qui contribuent dans la conductivité électrique au voisinage de 300K. Ils produisent un spectre de photoluminescence détectable dans les basses températures  $\leq 20K$  [4].

II.4-DEFINITION DES DIFFERENTES RECOMBINAISONS RADIATIVES DANS LES SC:II.4.1-Excitons:

Nous avons jusqu'ici négligé l'interaction coulombienne entre l'électron excité et le trou de la bande de valence BV. Dans les isolants et les SC, lorsque le photon est absorbé, l'attraction coulombienne entre l'é et le trou entraîne la formation d'un état excité dans lequel les deux particules restent liées à la manière d'un atome d'hydrogène[5].

Cet état excité qui porte le nom d'Exciton a une énergie de formation inférieure au gap du matériau puisque ce dernier est l'énergie minimum nécessaire à la création d'une paire é libre-trou libre.

Si l'attraction coulombienne entre les deux particules est forte, l'é et le trou sont localisés sur union du solide, l'excitation apparaît comme un état excité d'un atome du réseau, cet exciton porte le nom d'EXCITON DE FRENKEL , il existe dans les cristaux ioniques.

Si par contre, parce que la constante diélectrique du matériau est importante, l'attraction coulombienne entre les deux particules, qui varie en  $1/\epsilon$ , est faible, les orbites sur lesquelles gravitent les trous et surtout l'é ( $m_e < m_h$ ) sont beaucoup plus importantes que la maille du réseau de sorte que ces deux particules n'appartiennent plus au même atome.

L'exciton se comporte comme un atome d'Hydrogène dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon$ ; cet exciton dit Hydrogènoïde porte le nom d' EXCITON DE WANNIER ; il existe dans les SC.

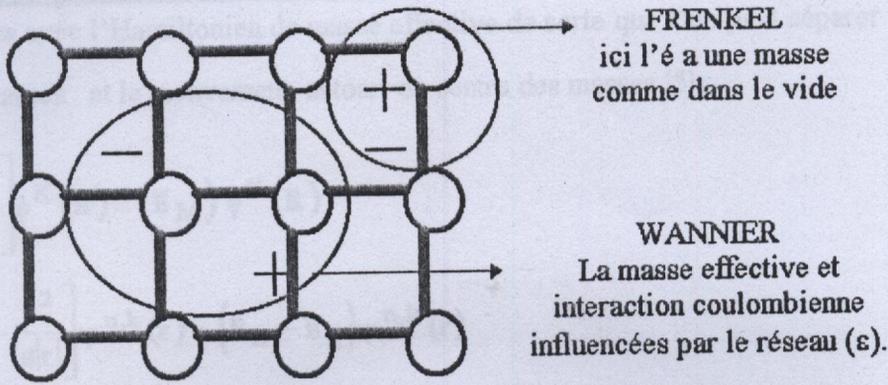


Fig.II.3: Illustration de l'exciton de FRENKEL et de l'exciton de WANNIER dans un solide

Nous allons étudier l'exciton de WANNIER qui nous intéresse plus particulièrement dans le cas des SC.

L'exciton résulte donc de la création d'une paire é-trou dans laquelle les deux particules restent en interaction coulombienne.

L'équation de SCHRODINGER s'écrit dans l'approximation de la masse effective:

$$\left[ -\frac{\eta_e^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\eta_h^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} \right] \phi^{n, k_e, k_h}(r_e, r_h) = (E - E_g) \phi^{n, k_e, k_h}(r_e, r_h) \quad (II.1)$$

Cette équation est analogue à celle de l'atome d'Hydrogène dans laquelle d'une part on a introduit la constante diélectrique du matériau et d'autre part on a fixé le zéro de l'énergie (ionisation de l'atome d'Hydrogène) à  $E_g$  (ionisation de l'exciton),  $E_g$  étant le gap au point critique considéré pour les excitons dont les orbites ont un rayon supérieur à quelques mailles du réseau,  $\epsilon$  est la constant diélectrique du matériau.

En utilisant la transformation du centre des masses et en posant:

$$\begin{cases} \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h ; \mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = \mathbf{k}_{ec} - \mathbf{k}_{ev} ; \mathbf{k} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h \\ \mathbf{R} = (\mathbf{m}_e^* \mathbf{r}_e + \mathbf{m}_h^* \mathbf{r}_h) / (\mathbf{m}_e^* + \mathbf{m}_h^*) \\ \mathbf{M} = \mathbf{m}_e^* + \mathbf{m}_h^* \\ \mu = \mathbf{m}_e^* \mathbf{m}_h^* / (\mathbf{m}_e^* + \mathbf{m}_h^*) \end{cases} \quad (II.2)$$

L'équation précédente s'écrit:

$$\left[ -\frac{\eta^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{\eta^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r|} \right] \phi^{n, K, k}(r, R) = (E - E_g) \phi^{n, K, k}(r, R) \quad (II.3)$$

$\nabla_{\mathbf{R}}$  commute avec l'Hamiltonien de masse effective de sorte que l'on peut séparer le mouvement du centre des masses et le mouvement autour du centre des masses [5].

$$\left[ -\frac{\eta^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right] \phi^{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = (E_M) \phi^{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) \quad (\text{II.4})$$

$$\left[ -\frac{\eta^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}|} \right] \psi^{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (E_n - E_g) \psi^{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

Avec:  $\phi^{n,\mathbf{k},\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi^{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) \psi^{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ;  $E = E_M + E_n$ .

Les fonctions d'onde et l'énergie du centre des masses sont données par les solutions de l'équation (II.3). Il s'agit d'ondes planes, on aura alors:

$$\phi^{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} ; \quad E_M = \frac{\eta^2 \mathbf{k}^2}{2M} \quad (\text{II.6})$$

$E_M$  : est l'énergie cinétique de l'exciton.

Alors l'équation (II.4) aura pour solutions :

### ENERGIE:

1) Etats liés:  $E_n < E_g$  [=  $E < 0$  pour l'atome d'Hydrogène].

$$E_n = E_g - \frac{E_{\text{ex}}}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_{\text{ex}} = \frac{\mu}{m} \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 R \quad (\text{II.7})$$

où :  $R$  est l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène  $R = 1\text{RYDBERG} = 13.5\text{eV}$ .

2) Etats libres:  $E_n > E_g$  [=  $E > 0$  pour l'atome d'Hydrogène].

$$E(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\eta^2 \mathbf{k}^2}{2\mu} \quad (\text{II.8})$$

### FONCTIONS D'ONDE [5]:

Elles sont de la forme, pour l'état fondamental :

$$\psi^{0,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_0(\mathbf{k}) \cdot \phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_0(\mathbf{k}) \cdot U(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.9})$$

où:  $\phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sont des fonctions de BLOCH et  $A_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{V^{1/2}} \cdot \frac{8\pi^{1/2}}{a^{5/2}} \cdot \frac{1}{[\mathbf{k}^2 + a_0^2]^2}$



II.4.2-Excitons sur le Gap fondamental:II.4.2.1-Transitions directes:

La règle de conservation de  $\mathbf{k}$  nécessite dans ce cas que le vecteur d'onde de l'é excité soit égal au vecteur d'onde de cet é dans son état fondamental c.à.d au vecteur d'onde changé de signe du trou créé soit :

$$\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h \quad \text{où} \quad \mathbf{k}_e = \mathbf{k}_v \rightarrow \mathbf{k} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  du centre des masses de l'exciton est nul, l'énergie cinétique de ce dernier est nulle, les états d'énergie s'écrivent:

$$E_n(0) = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} \quad \text{pour } E < E_g \quad (\text{II.14})$$

$$E_k(0) = E_g + \frac{\eta^2 k^2}{2\mu} \quad \text{pour } E > E_g \quad (\text{II.15})$$

Pour des énergies inférieures au gap, le spectre d'absorption se présente par conséquent sous forme de raies discrètes dont la distance en énergie varie en  $n^{-2}$  et converge au gap.

Quand on se rapproche du gap les raies deviennent de plus en plus rapprochées et recouvrent pour former un continuum d'états.

Pour des énergies supérieures au gap:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{e^{\gamma y}}{\text{sh } \gamma y} \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = \alpha(E_g) = A E_{ex}^{1/2} \quad \text{et} \quad \gamma = \left[ \frac{E_{ex}}{\eta\omega - E_g} \right]^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Pour  $\hbar\omega \gg E_g$ ,  $\gamma \rightarrow 0$ , l'effet des excitons devient négligeable et on retrouve la variation du coefficient d'absorption dû aux transitions inter-bandes.

On remarque que même à la température ambiante où les niveaux discrets ne sont plus observables, les excitons jouent un rôle fondamental sur l'allure du spectre d'absorption.

favorable que l'exciton reste au voisinage de cette impureté; il devient lié à l'impureté, on l'appelle *exciton lié* ou complexe exciton impureté. Dans le cas contraire il porte le nom d' *exciton libre*.

Nous allons passer les divers complexes possibles:

### II.5.2-Complexe Exciton-Donneur ionisé (D<sup>+</sup>X):

C'est un système à trois particules chargées :

- ♦ une charge positive fixe, l'ion D<sup>+</sup>.
- ♦ une charge positive mobile, le trou.
- ♦ une charge négative mobile, l'é.

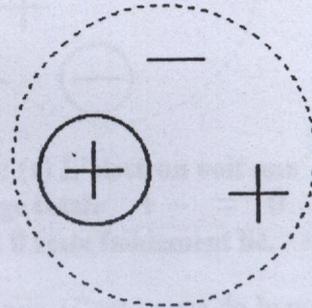


Fig.II.5: Complexe Exciton-donneur ionisé (D<sup>+</sup>X):

L'énergie d'excitation du complexe (D<sup>+</sup>X) c.à.d l'énergie de création à partir d'un état fondamental constitué par un donneur ionisé et un é dans la bande de valence BV est:

$$E(D^+X) = E_g - E_{D^+X} \quad (\text{II.20})$$

Ce complexe peut se désexciter rapidement en donnant un donneur ionisé et en émettant un photon d'énergie:  $h\nu = E_g - E_{D^+X}$ .

### II.5.3-Complexe Exciton-Accepteur ionisé (A<sup>-</sup>X):

Le calcul de l'énergie du complexe (A<sup>-</sup>X) a été repris par Hopfield qui montre que ce rapport ne peut exister que si le rapport des masses satisfait la condition:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{m_h}{m_e} < 0.72 \quad (\text{II.21})$$

La condition est l'inverse que celle régissant l'existence du complexe(D<sup>+</sup>X), de sorte que Hopfield conclut que si dans un matériau le complexe (D<sup>+</sup>X) est possible le complexe (A<sup>-</sup>X) ne l'est pas et inversement. Le raisonnement physique donné par Hopfield et repris par Lévy-Leblond consiste à dire que lorsque les masses effectives du trou et de l'é sont très différentes, la particule la plus lourde gravite plus près de l'ion fixe que la particule la plus légère [6].

Ainsi en prenant par exemple une masse de trou beaucoup plus grande que la masse de l'é, on peut représenter les deux types de complexes par les schémas suivants:

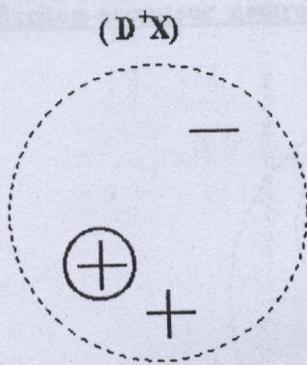


Fig.II.6: (b) L'électron gravite autour d'une charge totale +2, il reste fortement lié.

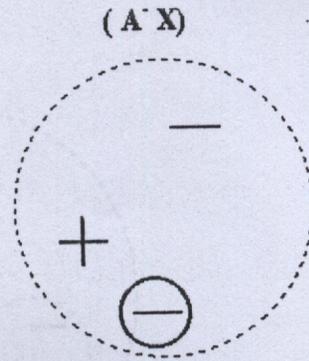


Fig.II.6: (a) L'électron voit une charge totale  $+ - = 0$  dont il reste faiblement lié.

Donc si  $m_h \gg m_e \Rightarrow (D^+ X)$  existe et  $(A^- X)$  n'existe pas. C'est le cas de la majorité des SC.

II.5.4-Complexe Exciton-Donneur neutre ( $D^0 X$ ):

En ce qui concerne le complexe exciton-impureté neutre(donneur ou accepteur) HAYNES a observé expérimentalement que l'énergie de dissociation est environ 10% de l'énergie d'ionisation de l'impureté. Ce résultat connu sous le nom de règle de HAYNES est confirmé par le calcul dans la majorité des cas.

Le complexe Exciton-Donneur neutre est un système à 4 particules que l'on peut représenter de la manière suivante:

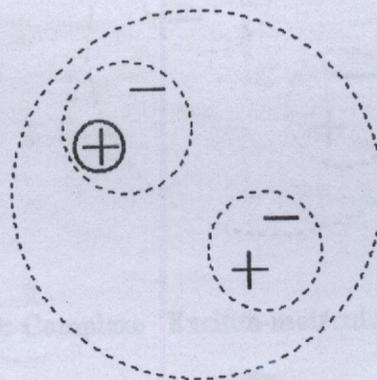
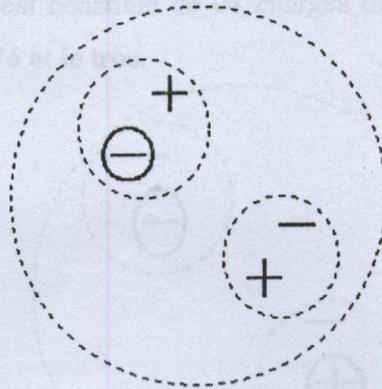


Fig.II.7: Complexe Exciton-Donneur neutre ( $D^0 X$ )

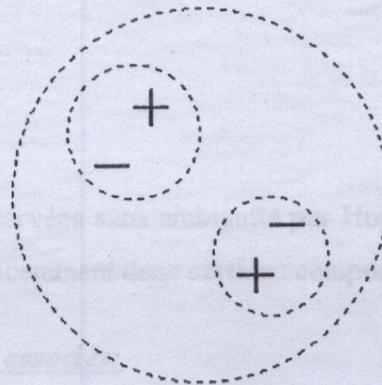
II.5.5-Complexe Exciton-accepteur neutre(A<sup>0</sup>X):



**Fig.II.8: Complexe Exciton-accepteur**

II.5.6-Complexe Exciton-molécule excitonique (XX):

La molécule excitonique est tout à fait comparable au complexe exciton-impureté neutre( $I^0X$ );elle n'en diffère que par le fait qu'elle n'est constituée que de charges mobiles. La molécule excitonique est mobile et par conséquent tout comme l'exciton peut avoir une énergie cinétique non nulle.



**Fig.II.9: Complexe Exciton-molécule excitonique (XX)**

II.5.7-Complexe Donneur - Accepteur (D.A) (transition de paire):

Le complexe donneur - accepteur est constitué de 04 charges dont 02 sont fixes, l'ion donneur et l'ion accepteur et 2 sont mobiles l'é et le trou.

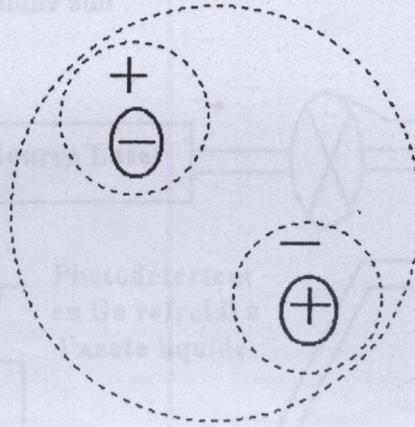


Fig.II.10: Complexe Donneur - Accepteur (D.A)

II.5.7.1-Paire donneur - accepteur distants:

L'énergie de recombinaison d'une paire donneur accepteur est:

$$\eta_{\infty}(R) = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (\text{II.22})$$

$$\eta_{\infty}(R) = \eta_{\infty}(\infty) + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (\text{II.23})$$

Les transitions de ce type ont été observées sans ambiguïté par Hopfield dans GaP, puis dans B, P et AlSb, tous à gap indirect et plus récemment dans certains composés II-VI à gap direct.

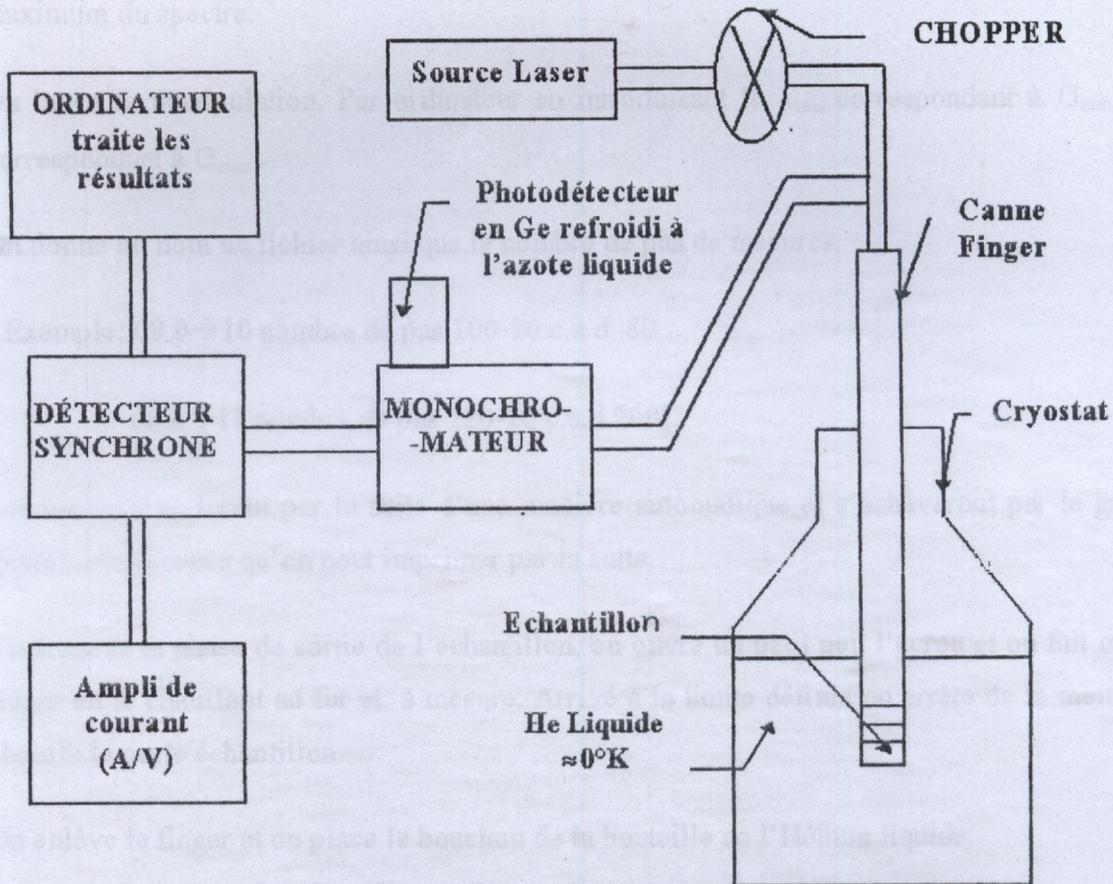
II.5.7.2-Paire donneur - accepteur associés:

Dans ce cas les atomes donneurs et accepteurs sont situés sur des sites voisins dans le réseau. Ce type de complexe peut se former pendant la croissance du cristal.

A hautes températures, les ions donneurs et accepteurs diffusent librement dans le réseau, de sorte qu'en raison de l'attraction coulombienne ces ions ont tendance à se grouper par paire, un donneur et un accepteur, en position de plus proche voisin. Ce processus se développe d'autant mieux que l'on refroidit le cristal plus lentement.

**II.6- EXPERIENCE DE LA PHOTOLUMINESCENCE:**

Le montage expérimental est décrit comme suit :



**Fig.II.11: Dispositif expérimental de la manipulation pour l'étude de la photoluminescence**

L'expérience consiste à :

- Placer l'échantillon dans le porte échantillon en le collant. Ensuite fixer ce dernier sur le finger (canne) en lui mettant le couvercle.
- Ouvrir le cryostat (la bouteille d'He liquide) pour introduire le finger, il faut le descendre doucement afin de limiter la perte de l'Hélium car ce dernier s'évapore au contact du finger qui est à la température ambiante.
- Après l'avoir descendu suffisamment on le fixe et on place les fiches l'une à la fibre optique pour capter la lumière incidente et l'autre à la table de mesure(monochromateur : fait passer

toutes les longueurs d'onde de l'infra-rouge IR au visible) pour émettre le signal réfléchi. Le monochromateur est constitué d'un jeu de miroirs permettant de balayer tout l'intervalle de  $\lambda$ .

- On tourne le bouton de G pour détecter la plage de sensibilité du spectre de photoluminescence. On note sur le cahier de manipulation, la plage de sensibilité ainsi que le point où on obtient le maximum du spectre.
- On lance la manipulation. Par ordinateur en introduisant le  $\lambda_{\min}$  correspondant à  $G_{\min}$  et  $\lambda_{\max}$  correspondant à  $G_{\max}$ .
- On donne un nom au fichier ainsi que le nombre de pas de mesures.

[ Exemple: 09.0  $\rightarrow$  10 nombre de pas 100-20 c.à.d 80

08.8  $\rightarrow$  11 nombre de pas 220-20 c.à.d 200].

- Les mesures se feront par la suite d'une manière automatique et s'achèveront par le graphe de photoluminescence qu'on peut imprimer par la suite.
- Vient après la phase de sortie de l'échantillon, on ouvre un petit peu l'écrou et on fait monter le finger en le chauffant au fur et à mesure. Arrivé à la limite définie on arrête de la monter et on chauffe le porte échantillon.
- On enlève le finger et on place le bouchon de la bouteille de l'Hélium liquide.
- On chauffe encore le porte échantillon puis on le démonte du finger.
- L'échantillon est décollé et le porte échantillon nettoyé.
- La manipulation. est terminée.
- Le photodétecteur en Germanium Ge est refroidi à une température de 77°K avec de l'azote liquide. On pompe l'azote à vide pour qu'il ne chauffe pas rapidement.

La fibre optique a un spectre de transmission représenté sur la figure (II.12).

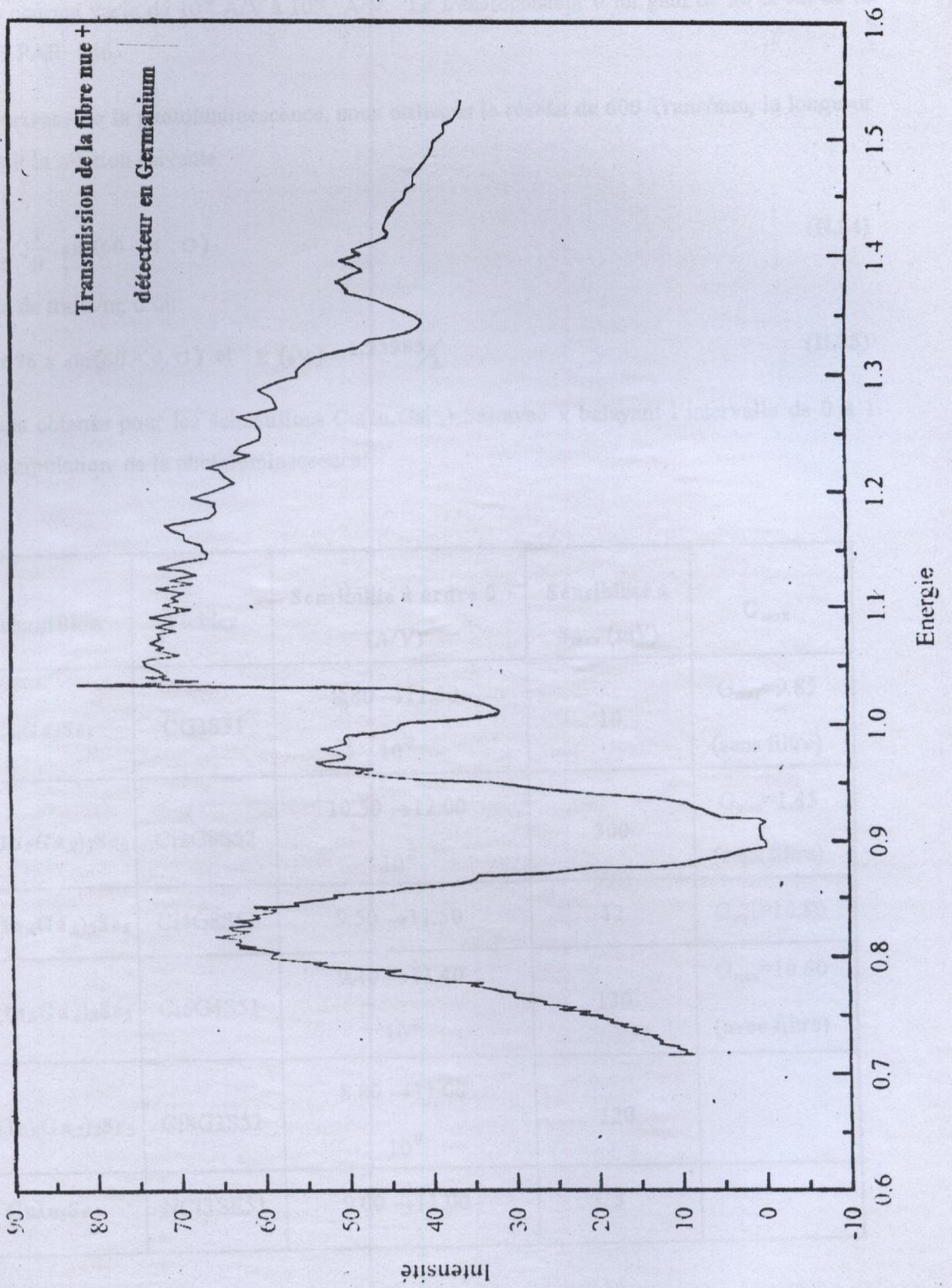


Fig.II.12: Transmission de la fibre nue + détecteur en Germanium

L'ampli de courant varie de  $10^{-6}$  A/V à  $10^{-8}$  A/V. Le transformateur a un gain de 50 et est de la marque D.S.PAR 186.

Dans l'expérience de la photoluminescence, nous utilisons le réseau de 600 Traits/mm, la longueur d'onde  $\lambda$  suit la relation suivante:

$$\lambda = \frac{10^4}{5.0975} \cdot \frac{1}{N} \cdot \sin(60 - 4 \cdot G) \quad (\text{II.24})$$

N : nombre de traits/m, d'où:

$$\lambda = 3.269576 \times \sin(60 - 4 \cdot G) \text{ et } E \text{ (eV)} = \frac{1.23985}{\lambda} \quad (\text{II.25})$$

Les résultats obtenus pour les échantillons  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  avec x balayant l'intervalle de 0 à 1 dans la manipulation de la photoluminescence:

| Echantillon                                      | Fichier  | Sensibilité à ordre 0<br>(A/V) | Sensibilité à<br>$S_{\max}$ (mV) | $G_{\max}$                        |
|--|----------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$                       | CG3S51   | 8.80 → 11.50<br>$10^{-8}$      | 10                               | $G_{\max}=9.85$<br>(sans filtre)  |
| $\text{Cu}(\text{In}_2\text{Ga}_3)_3\text{Se}_5$ | Ci2G8S52 | 10.50 → 12.00<br>$10^{-8}$     | 300                              | $G_{\max}=1.45$<br>(sans filtre)  |
| $\text{Cu}(\text{In}_4\text{Ga}_2)_3\text{Se}_5$ | Ci4G8S51 | 9.50 → 11.50<br>$10^{-8}$      | 12                               | $G_{\max}=10.80$                  |
| $\text{Cu}(\text{In}_6\text{Ga}_4)_3\text{Se}_5$ | Ci6G4S51 | 9.40 → 11.40<br>$10^{-8}$      | 130                              | $G_{\max}=10.60$<br>(avec filtre) |
| $\text{Cu}(\text{In}_8\text{Ga}_2)_3\text{Se}_5$ | Ci8G2S52 | 8.80 → 11.00<br>$10^{-8}$      | 120                              |                                   |
| $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$                       | NCI3SE51 | 9.00 → 11.00                   | 3                                |                                   |

II.9-RESULTATS ET COMMENTAIRES:

Voici les résultats (graphes) obtenus pour les différents échantillons cités ci-dessus.

• CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

Quelques points de la figure (II.13) de photoluminescence:

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Energie (eV) | 1.202 | 1.113 | 1.088 | 1.074 | 1.060 | 0.996 | 0.970 | 0.961 | 0.912 |
| Intensité    | 3.11  | 46.46 | 55.9  | 51.96 | 52.72 | 10.37 | 18.08 | 24.89 | 0.02  |

Le graphe correspondant est:

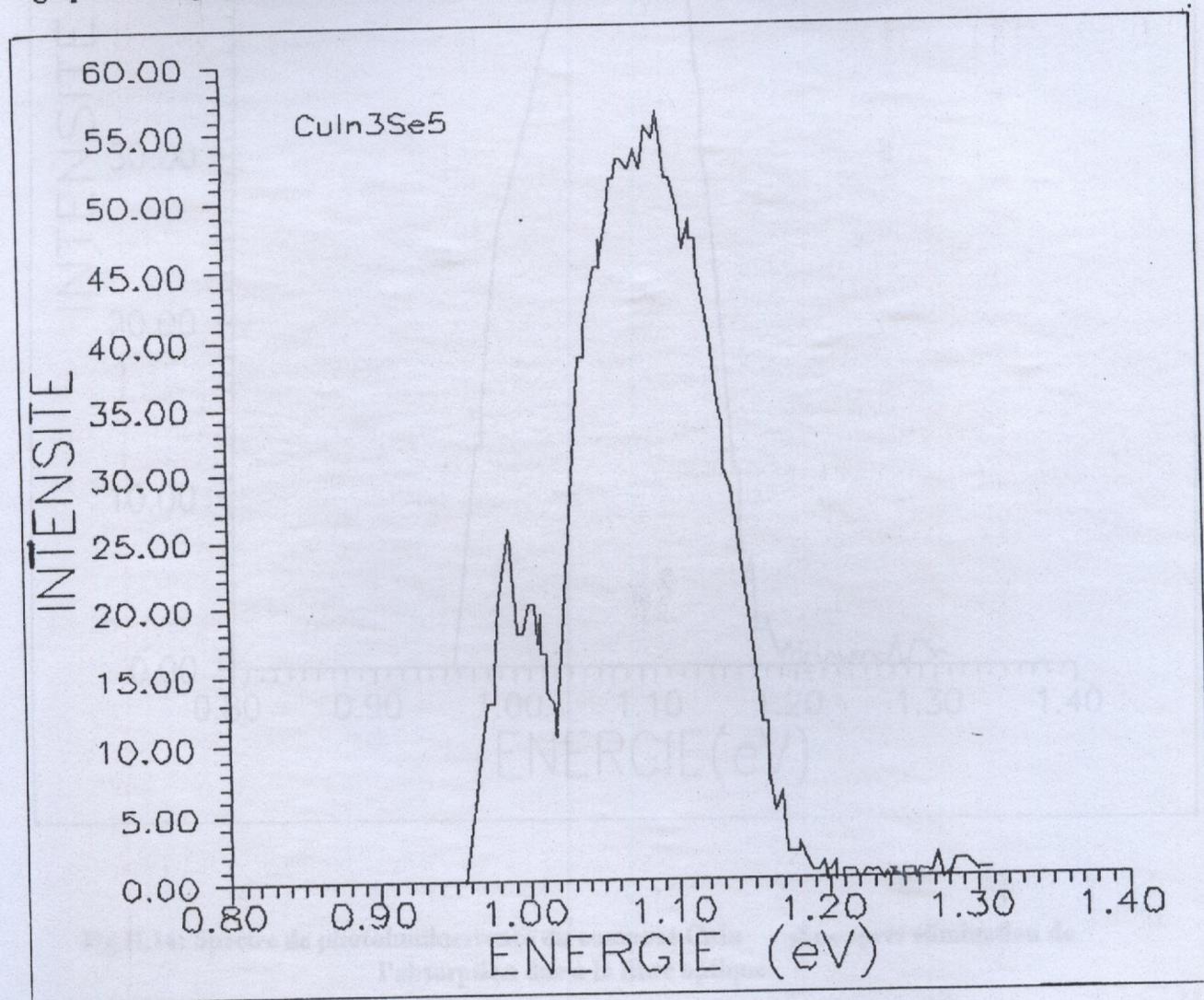


Fig.II.13: Spectre de photoluminescence du composé CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

Si on élimine la partie du spectre due à la fibre optique, le spectre de photoluminescence du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  devient:

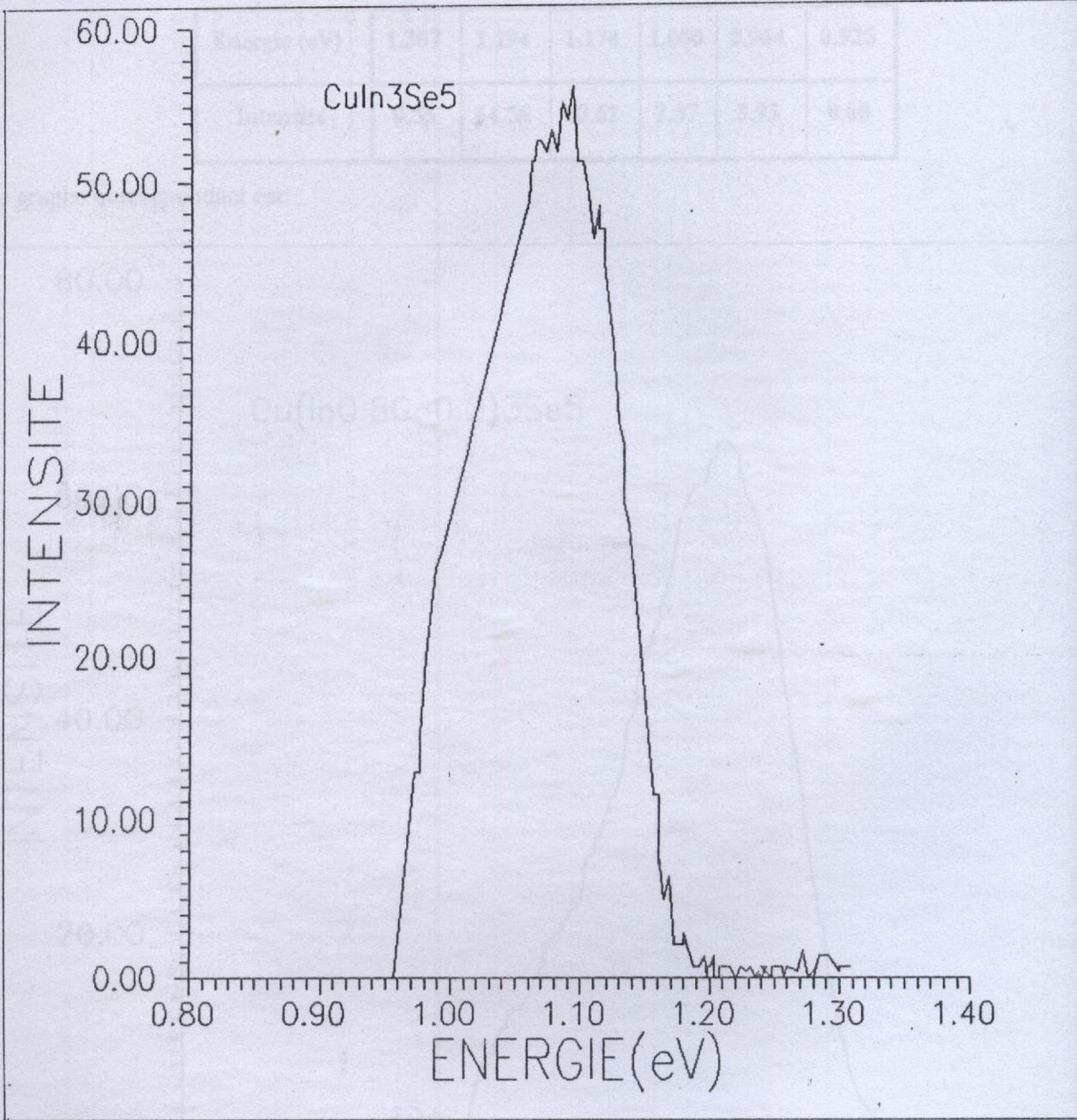


Fig.II.14: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  après élimination de l'absorption due à la fibre optique

•  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ :

Quelques points de la figure (II.15) de photoluminescence:

|              |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Energie (eV) | 1.307 | 1.194 | 1.174 | 1.000 | 0.964 | 0.925 |
| Intensité    | 0.53  | 64.56 | 60.62 | 2.37  | 3.93  | 0.00  |

Le graphe correspondant est:

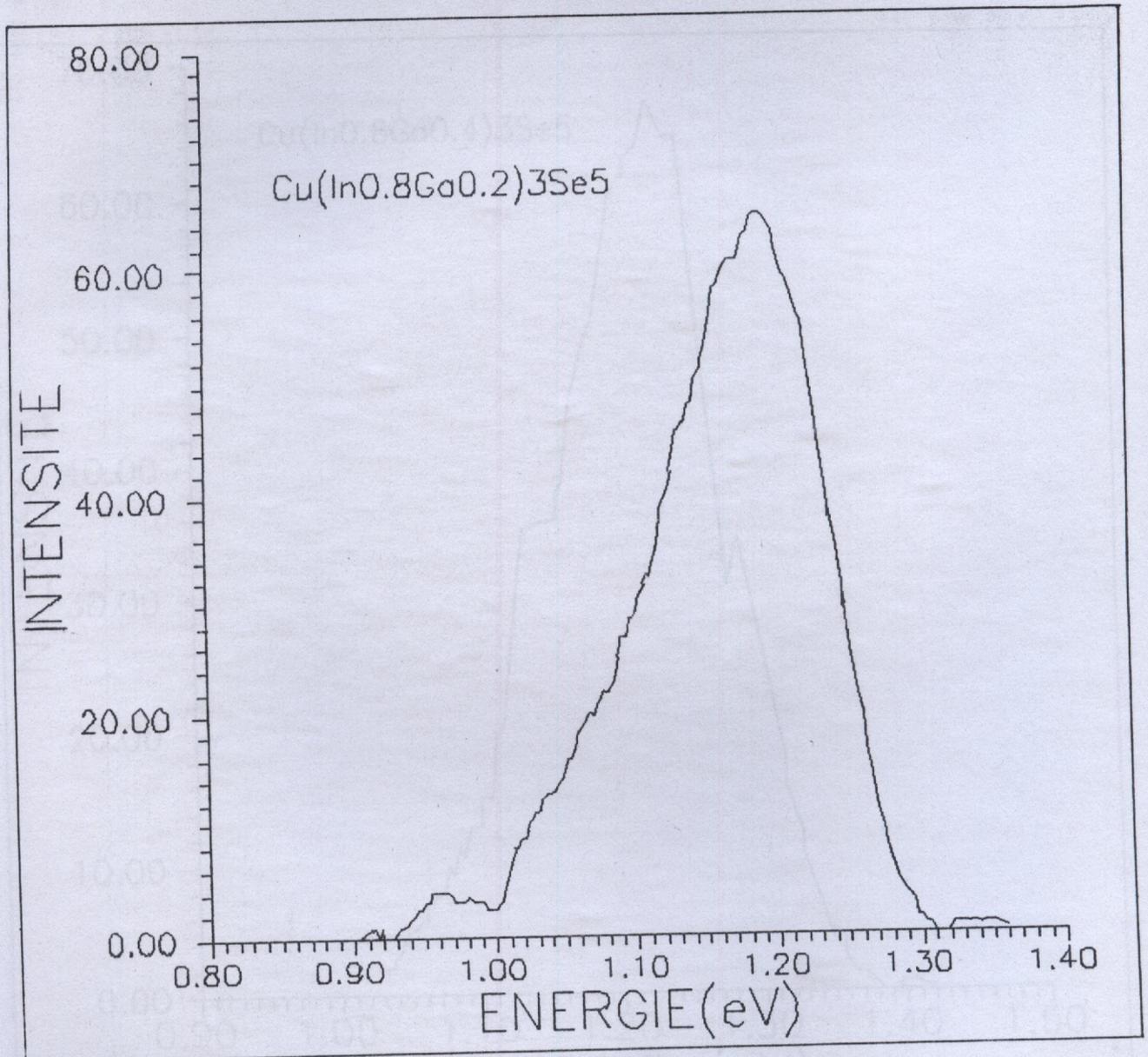


Fig.II.15: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$

•  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$

Quelques points de la figure (II.17) de photoluminescence:

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Energie ( eV) | 1.529 | 1.403 | 1.352 | 1.333 | 1.314 | 1.294 | 1.285 | 1.280 | 1.251 |
| Intensité     | 1.55  | 52.75 | 76.03 | 81.14 | 55.14 | 71.65 | 69.29 | 71.64 | 64.54 |

Le graphe correspondant est:

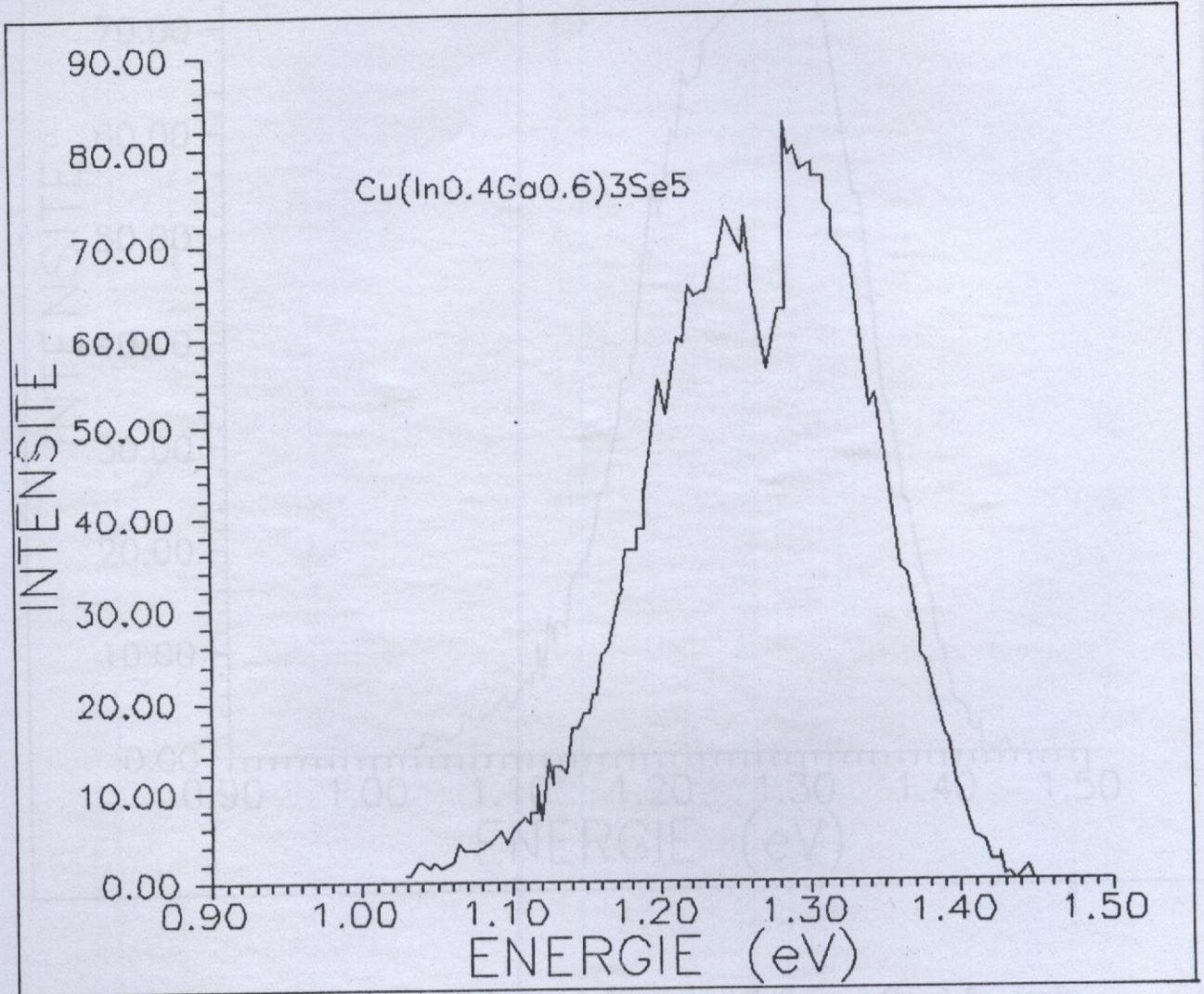


Fig.II.17: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$

Si on élimine la partie du spectre due à la fibre optique, le spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  devient:

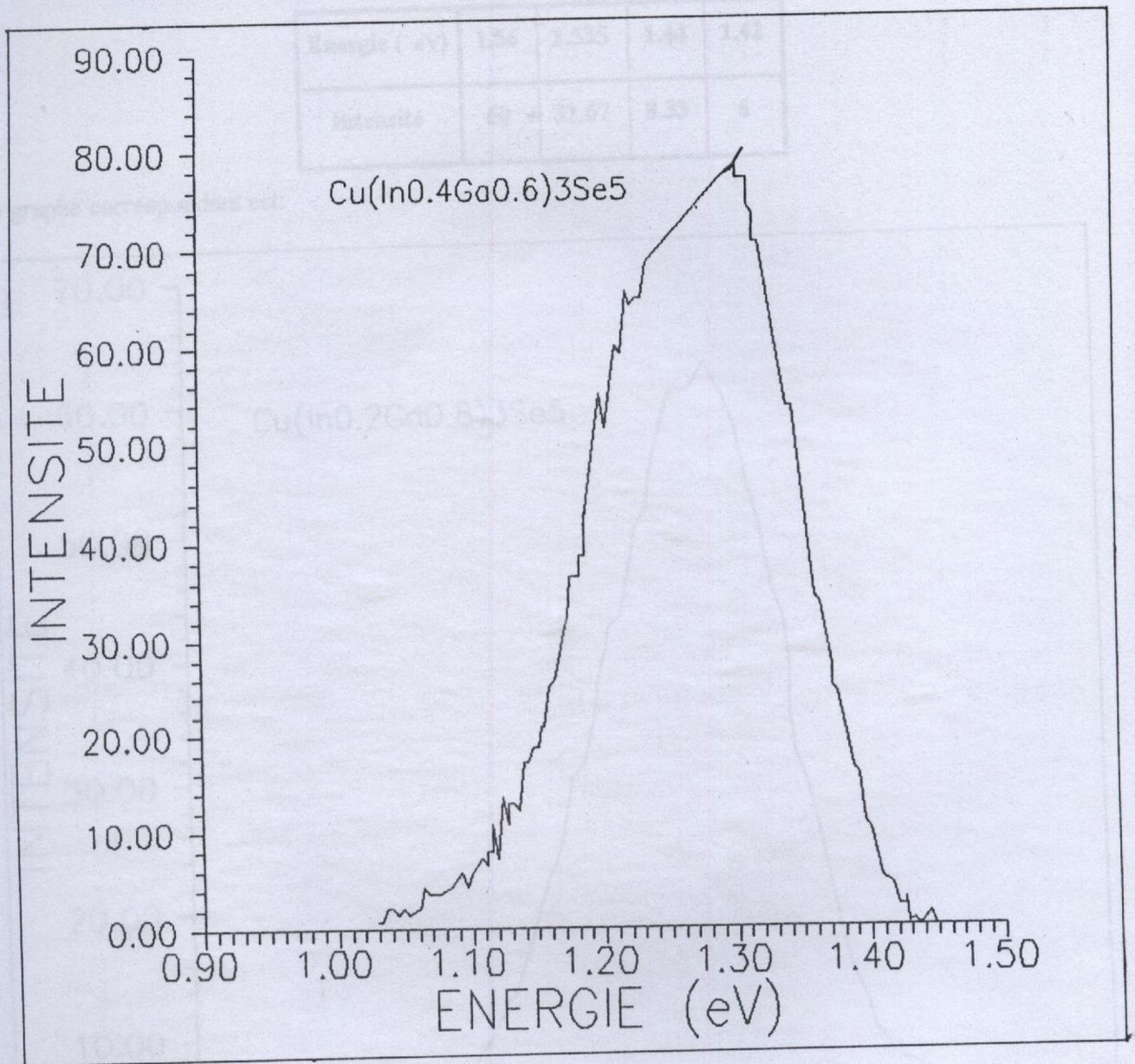


Fig.II.18: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  après élimination de l'absorption due à la fibre optique

•  $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ :



Quelques points

de la figure (II.19) de photoluminescence:

| Energie ( eV) | 1.56 | 1.535 | 1.44 | 1.42 |
|---------------|------|-------|------|------|
| Intensité     | 60   | 32.67 | 8.33 | 6    |

Le graphe correspondant est:

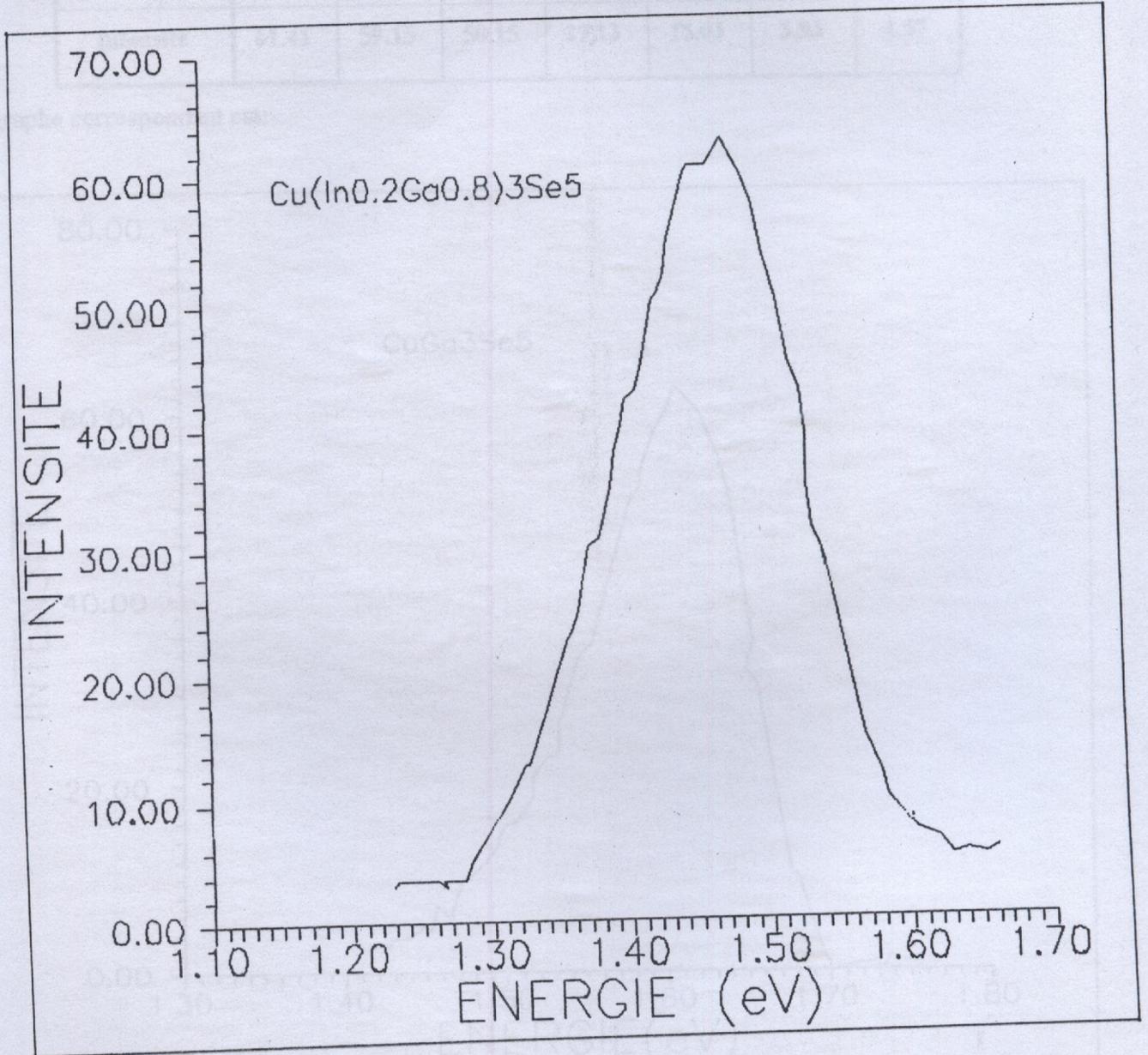


Fig.II.19: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$

• CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

Quelques points de la figure (II.20) de photoluminescence:

|               |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Energie ( eV) | 1.7670 | 1.659  | 1.608  | 1.5229 | 1.4318 | 1.7765 | 1.7722 |
| Intensité     | 0.00   | 30.82  | 61.00  | 21.99  | 5.50   | 4.94   | 7.16   |
| Energie ( eV) | 1.5630 | 1.5460 | 1.5010 | 1.4380 | 1.3930 | 1.3250 | 1.2627 |
| Intensité     | 61.41  | 59.15  | 50.15  | 29.13  | 15.03  | 3.93   | 1.57   |

Le graphe correspondant est:

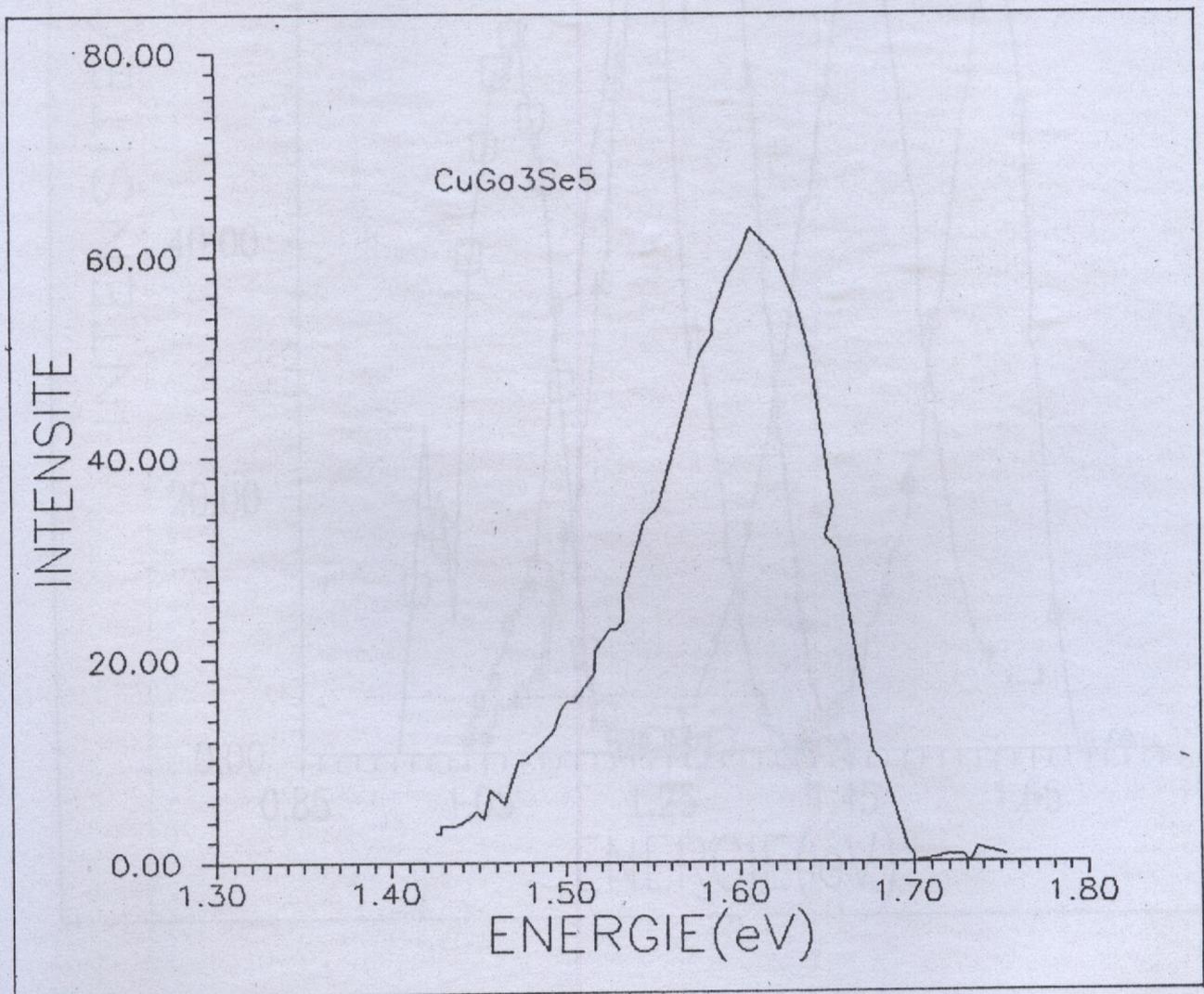


Fig.II.20: Spectre de photoluminescence du composé CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

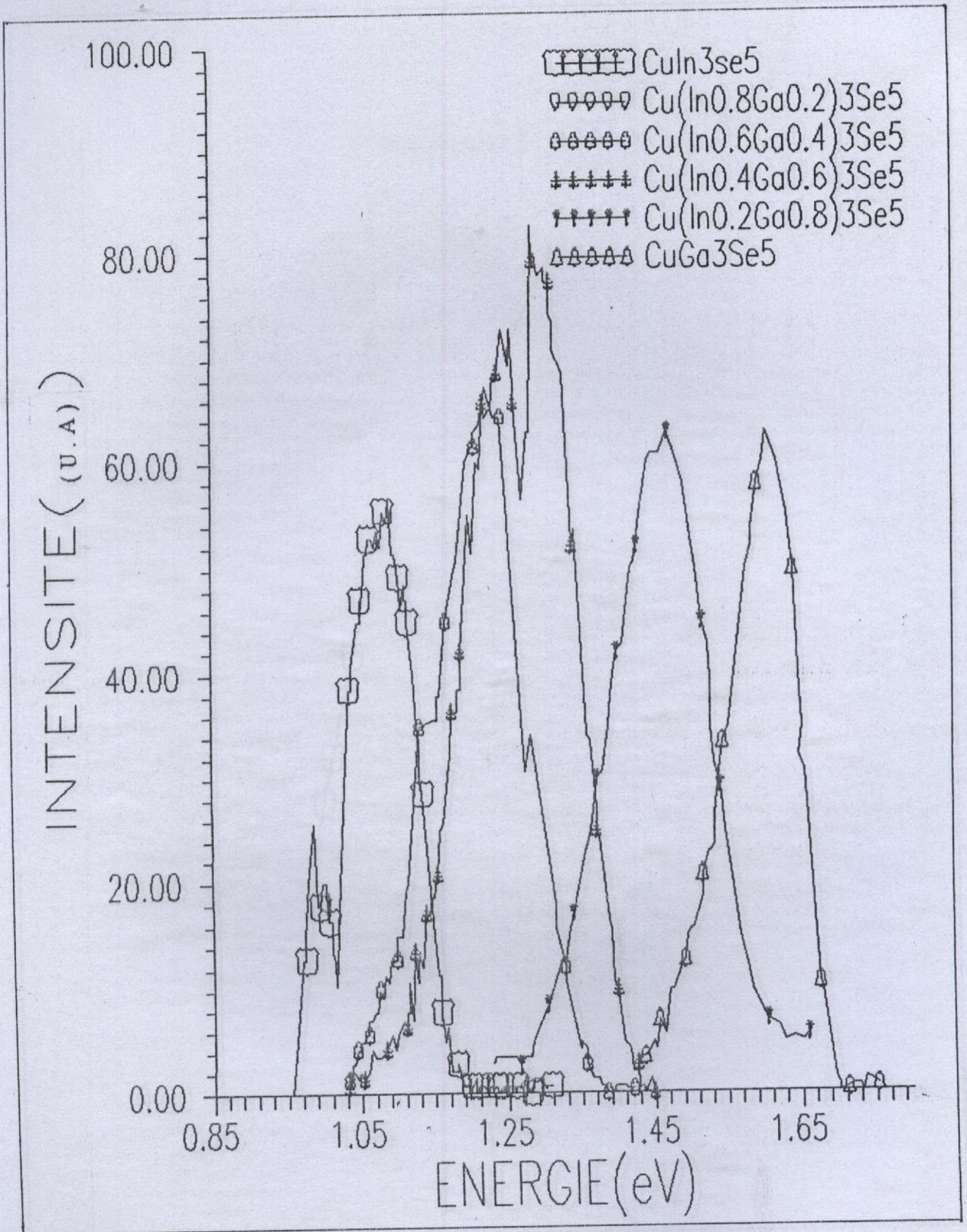


Fig.II.21: Spectres de photoluminescence des composés Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

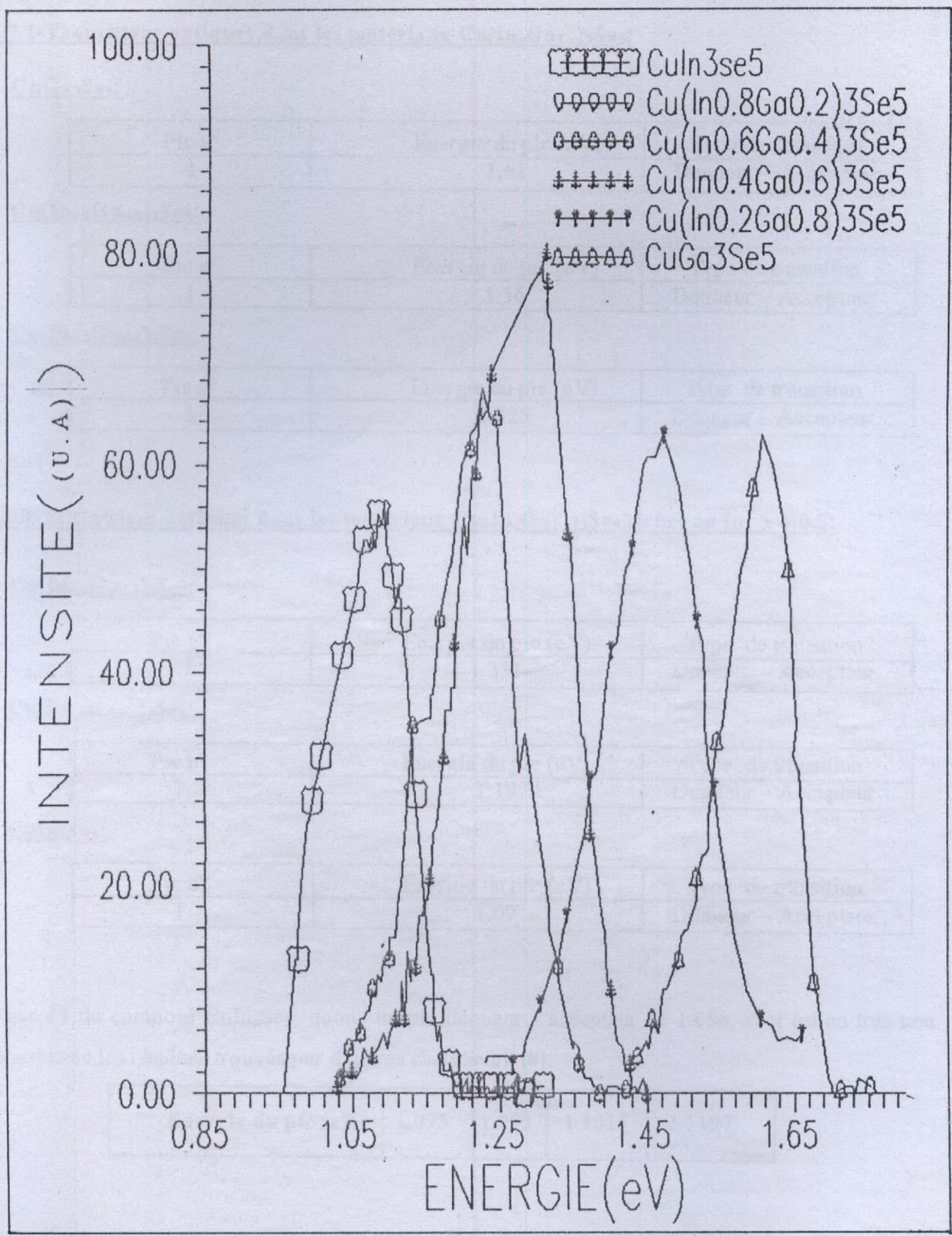


Fig.II.22: Spectres de photoluminescence des composés Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> après correction

Le traitement des résultats des spectres de photoluminescence nous amène aux tableaux suivants:

### II.7.1-Transitions optiques dans les matériaux $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ :

- $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.61                | Donneur – Accepteur |

- $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.56                | Donneur – Accepteur |

- $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.325               | Donneur – Accepteur |

### II.7.2-Transitions optiques dans les matériaux $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ riches en In $x > 0.5$ :

- $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.254               | Donneur – Accepteur |

- $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.19                | Donneur – Accepteur |

- $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ :

| Pic n° | Energie du pic (eV) | Type de transition  |
|--------|---------------------|---------------------|
| 1      | 1.09                | Donneur – Accepteur |

Le pic #1 du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  donne un pic donneur - accepteur de 1.088, ceci est en très bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [8].

| Energie du pic (eV) | 1.075 | 1.093 | 1.1015 | 1.1197 |
|---------------------|-------|-------|--------|--------|
|                     |       |       |        |        |

PL du  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{Si}$  (111) pour différentes puissances d'excitations [8].

II.7.3-MAXIMUMS DE LA PHOTOLUMINESCENCE:

A partir des spectres de photoluminescence, on peut trouver le maximum d'énergie atteint par chaque composé. On arrive alors aux résultats résumés dans le tableau qui suit:

| Composition $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ | Composé  | Maximum de la photoluminescence |
|---|--|---------------------------------|
| 0.0   | $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$                               | 1.216                           |
| 0.2   | $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ | 1.360                           |
| 0.4   | $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ | 1.452                           |
| 0.6   | $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ | 1.520                           |
| 0.8   | $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ | 1.734                           |
| 1.0   | $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$                               | 1.754                           |

On peut tracer le maximum de la photoluminescence en fonction de la composition  $x=\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ .

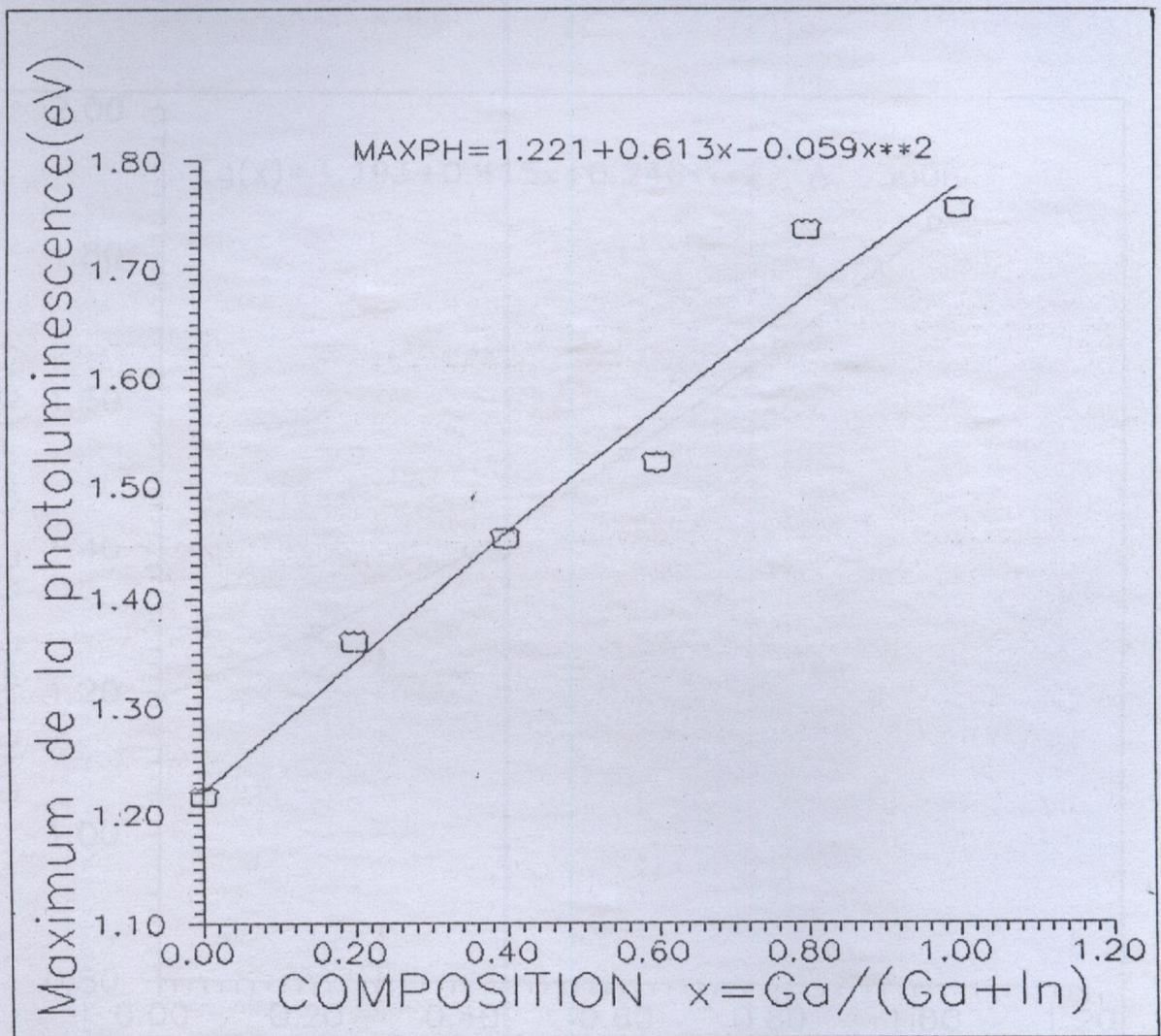


Fig II.23: Variation du max de photoluminescence des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition  $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$

En effectuant une interpolation polynomiale d'ordre 02, on trouve que le maximum de la photoluminescence obéit à la relation suivante:

$$\text{MAXPH} = 1.221 + 0.613 \cdot x - 0.059 \cdot x^2$$

On peut aussi tracer l'énergie de gap en fonction de la composition  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  d'après les résultats obtenus dans la littérature[\*].

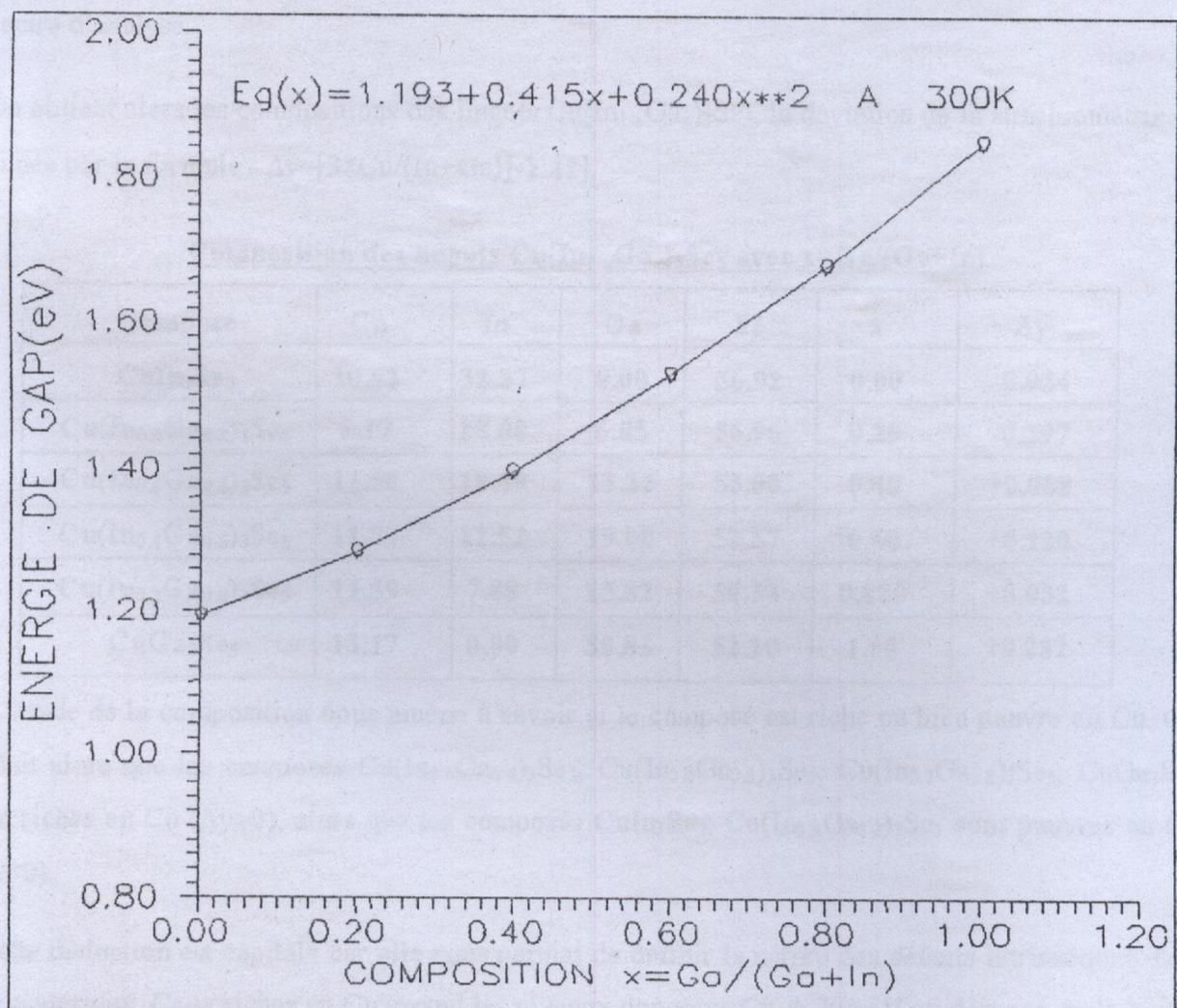


Fig II.24: Variation de l'énergie de gap des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition  $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  [\*]

L'énergie de gap s'écrit alors de la manière suivante:

$$E_g(x) = 1.193 + 0.415 \cdot x + 0.240 \cdot x^2$$

Cette relation est établie à 300°K.

### II.8-ETUDE DE LA COMPOSITION DES COMPOSES $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ :

La technique de spectrométrie par dispersion d' énergie (EDS: Energy Dispersive Spectrometry) permet de connaître la composition en pourcentage atomique de chaque élément sur l'ensemble de l'échantillon ou sur certaines zones particulières ou encore sur des points très précis.

Ces mesures sont effectuées en utilisant un appareillage de marque CAMBRIDGE type S360 LEICA. Quatre témoins purs de Cu, In, Ga et Se sont utilisés comme références pour la correction ZAF (Zero Absorption Fluorescence) et servent pour calculer le pourcentage de chaque élément du spectre d'analyse.

On obtient alors les compositions des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ , la déviation de la stœchiométrie est donnée par la formule :  $\Delta y = [3 \cdot \text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})] - 1$  [\*].

Composition des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  avec  $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$

| Composé  | Cu    | In    | Ga    | Se    | x     | $\Delta y$ |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$                               | 10.53 | 32.37 | 0.00  | 56.92 | 0.00  | -0.024     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ | 8.17  | 28.00 | 6.85  | 56.96 | 0.20  | -0.297     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ | 11.50 | 18.49 | 13.22 | 53.00 | 0.40  | +0.088     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ | 11.77 | 12.52 | 19.00 | 52.57 | 0.60  | +0.120     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ | 11.59 | 7.88  | 25.82 | 54.34 | 0.880 | +0.032     |
| $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$                               | 13.17 | 0.00  | 30.83 | 52.20 | 1.00  | +0.282     |

L'étude de la composition nous amène à savoir si le composé est riche ou bien pauvre en Cu. On déduit alors que les composés  $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  sont riches en Cu ( $\Delta y > 0$ ), alors que les composés  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$  sont pauvres en Cu ( $\Delta y < 0$ ).

Cette déduction est capitale car elle nous permet de définir la nature des défauts intrinsèques dans nos matériaux. Ceux riches en Cu auront les niveaux donneurs  $\text{Cu}_i$  à 70meV au dessous de la bande de conduction. Alors que ceux pauvres en Cu auront les niveaux accepteurs  $\text{V}_{\text{Cu}}$  à 40meV au dessus de la bande de valence.

## II.9-DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS DANS LES COMPOSES

### Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

L'analyse de la composition nous aide à définir la nature des défauts présents dans nos composés. On aboutit aux résultats suivants:

| Matériaux   | Energie de gap[*] eV | TRANSITION | ATTRIBUTION                       |
|---|----------------------|------------|-----------------------------------|
| Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>   | 1.193                | 1.088      | Se <sub>In</sub> →V <sub>Cu</sub> |
| CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>                                     | 1.286                | 1.190      | Se <sub>Cu</sub> →V <sub>Cu</sub> |
| Cu(In <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> ) <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> | 1.397                | 1.254      | Cu <sub>i</sub> →Cu <sub>In</sub> |
| Cu(In <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> ) <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> | 1.528                | 1.325      | Cu <sub>i</sub> →Cu <sub>Ga</sub> |
| Cu(In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> ) <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> | 1.679                | 1.560      | Cu <sub>i</sub> →V <sub>Ga</sub>  |
| CuGa <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>                                     | 1.848                | 1.610      | Cu <sub>i</sub> →Cu <sub>Se</sub> |

Les interprétations que nous avons faites sont basées sur des informations recueillies de la littérature. L'énergie de formation des défauts intrinsèques estimée est selon [11], résumée dans le tableau suivant :

| Defaut              | Energie (eV) | Type de défaut |
|---------------------|--------------|----------------|
| Se vacance          | 2.4          | Donneur        |
| In vacance          | 2.8          | Accepteur      |
| Antisite In dans Se | 5.0          | Donneur        |
| Antisite Se dans In | 5.5          | Accepteur      |
| In interstice       | 9.1          | Donneur        |
| Se interstice       | 22.4         | Accepteur      |

La différence chimique entre Ga et In mène à une différence entre leurs rayons atomiques. Celui de Ga est beaucoup plus petit que celui de In. Par conséquent Ga<sub>Cu</sub> va être un donneur plus profond que In<sub>Cu</sub>. La différence des tailles des atomes Ga et In favorise la formation de Cu<sub>In</sub> mieux que Cu<sub>Ga</sub>.

Par contre, la formation de V<sub>Ga</sub> est plus aisée que V<sub>In</sub> si on tient compte des calculs de l'enthalpie de formation des vacances en In et en Ga effectuées par NEUMANN [12].

**II.9-DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS DANS LES COMPOSES**

**$Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ :**

L'analyse de la composition nous aide à définir la nature des défauts présents dans nos composés. On aboutit aux résultats suivants:

| Matériaux<br>$Cu(In_{1-x}Ga_x)_3Se_5$ | Energie de gap[*] eV | TRANSITION | ATTRIBUTION                  |
|---------------------------------------|----------------------|------------|------------------------------|
| $CuIn_3Se_5$                          | 1.193                | 1.088      | $Se_{In} \rightarrow V_{Cu}$ |
| $Cu(In_{0.8}Ga_{0.2})_3Se_5$          | 1.286                | 1.190      | $Se_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$ |
| $Cu(In_{0.6}Ga_{0.4})_3Se_5$          | 1.397                | 1.254      | $Cu_i \rightarrow Cu_{In}$   |
| $Cu(In_{0.4}Ga_{0.6})_3Se_5$          | 1.528                | 1.325      | $Cu_i \rightarrow Cu_{Ga}$   |
| $Cu(In_{0.2}Ga_{0.8})_3Se_5$          | 1.679                | 1.560      | $Cu_i \rightarrow V_{Ga}$    |
| $CuGa_3Se_5$                          | 1.848                | 1.610      | $Cu_i \rightarrow Cu_{Se}$   |

Les interprétations que nous avons faites sont basées sur des informations recueillies de la littérature. L'énergie de formation des défauts intrinsèques estimée est selon [11], résumée dans le tableau suivant :

| Defaut              | Energie (eV) | Type de défaut |
|---------------------|--------------|----------------|
| Se vacance          | 2.4          | Donneur        |
| In vacance          | 2.8          | Accepteur      |
| Antisite In dans Se | 5.0          | Donneur        |
| Antisite Se dans In | 5.5          | Accepteur      |
| In interstice       | 9.1          | Donneur        |
| Se interstice       | 22.4         | Accepteur      |

La différence chimique entre Ga et In mène à une différence entre leurs rayons atomiques. Celui de Ga est beaucoup plus petit que celui de In. Par conséquent  $Ga_{Cu}$  va être un donneur plus profond que  $In_{Cu}$ . La différence des tailles des atomes Ga et In favorise la formation de  $Cu_{In}$  mieux que  $Cu_{Ga}$ .

Par contre, la formation de  $V_{Ga}$  est plus aisée que  $V_{In}$  si on tient compte des calculs de l'enthalpie de formation des vacances en In et en Ga effectuées par NEUMANN [12].

II.10- CONCLUSION:

La caractérisation des matériaux photovoltaïques par photoluminescence nous a amené essentiellement à la déduction du :

- ♦ Maximum de la photoluminescence.
- ♦ La détermination des défauts intrinsèques dans ces matériaux.
- ♦ A connaître les transitions radiatives les plus fréquentes dans ces derniers.

L'originalité de ce travail est qu'on a caractérisé les composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  par la photoluminescence . Ce qui n'a pas été fait auparavant.

En connaissant de près ces matériaux par la photoluminescence, on peut dominer et gérer leur fabrication à grande échelle.

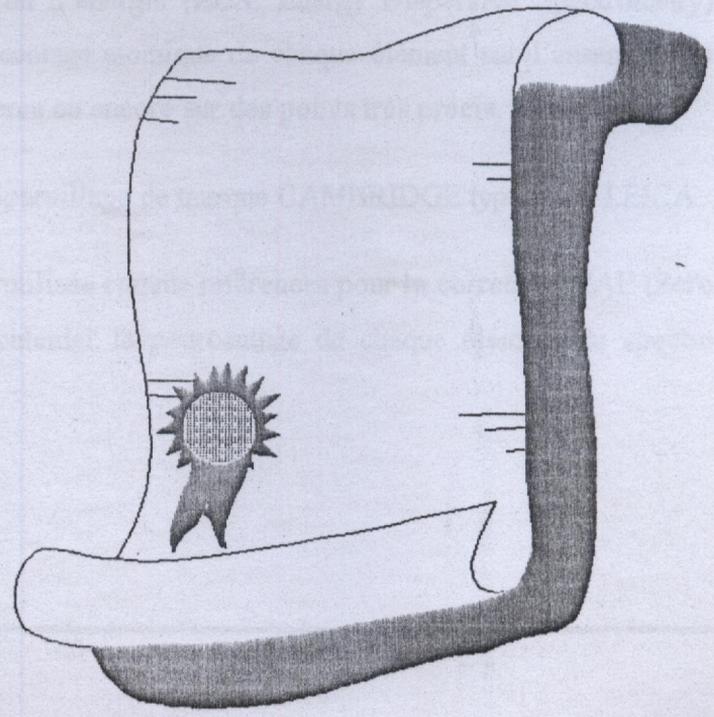
# ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION PAR RAYONS X (XRD)

## INTRODUCTION

Pour compléter la compréhension des matériaux polycristallins que vous avez étudiés, il est essentiel de comprendre comment leurs structures cristallines en affectent leurs propriétés de diffraction.

La diffraction par rayons X est une technique qui permet de donner des informations précises sur les propriétés structurales des matériaux cristallins.

# ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION PAR RAYONS X



## ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION PAR RAYONS X ( XRD)

### III.1-INTRODUCTION:

Pour compléter la compréhension des matériaux photovoltaïques quaternaires  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ , nous allons aborder maintenant leurs structures cristallines en étudiant leurs spectres de diffraction.

La diffraction par rayons X est une technique non destructive qui permet de donner des informations très utiles sur les propriétés structurales d'un matériau quelconque.

La diffraction en général est basée sur la célèbre formule de Bragg qui lie la longueur d'onde incidente  $\lambda$  avec l'angle  $\theta$  des pics de diffraction[1] :

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

$n$  est l'ordre de diffraction , dans notre cas on le prend égal à 1.

Puisque les matériaux photovoltaïques que nous allons étudier  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  appartiennent à la structure chalcopyrite (tétraonale) le  $d_{hkl}$  s'écrira de la manière suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $a$  et  $c$  les paramètres de maille de la structure chalcopyrite.

### III.2-MESURE DE LA COMPOSITION DES LINGOTS $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ :

La technique de spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS: Energy Dispersive Spectrometry) permet de connaître la composition en pourcentage atomique de chaque élément sur l'ensemble de l'échantillon ou sur certaines zones particulières ou encore sur des points très précis.

Ces mesures sont effectuées en utilisant un appareillage de marque CAMBRIDGE type S360 LEICA..

Quatre témoins purs de Cu, In, Ga et Se sont utilisés comme références pour la correction ZAF (Zero Absorption Fluorescence) et servent pour calculer le pourcentage de chaque élément du spectre d'analyse.

On obtient alors les compositions des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  suivantes:

| Composé  | Cu    | In    | Ga    | Se    | x     | $\Delta y$ |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$                               | 10.53 | 32.37 | 0.00  | 56.92 | 0.00  | -0.024     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$ | 8.17  | 28.00 | 6.85  | 56.96 | 0.20  | -0.297     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ | 11.50 | 18.49 | 13.22 | 53.00 | 0.40  | +0.088     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ | 11.77 | 12.52 | 19.00 | 52.57 | 0.60  | +0.120     |
| $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ | 11.59 | 7.88  | 25.82 | 54.34 | 0.880 | +0.032     |
| $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$                               | 13.17 | 0.00  | 30.83 | 52.20 | 1.00  | +0.282     |

Résultats de la composition des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  avec  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ ,  
la déviation de la stoechiométrie est donnée par la formule :  $\Delta y = [3 * \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})]-1$  [2]

La déviation de la stoechiométrie ( $\Delta y$ ) nous donne une idée sur le composé s'il est riche en Cu ou bien pauvre en Cu.  $\Delta y=0$  correspond à un composé stoechiométrique.

L'analyse de la composition nous révèle que les composés  $\text{Cu}(\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  sont riches en Cu ( $\Delta y > 0$ ), alors que les composés  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_3\text{Se}_5$  sont pauvres en Cu ( $\Delta y < 0$ ).

### III.3-EXPERIENCE:

Après la fabrication des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ , on coupe une rondelle de chaque lingot et on la broie jusqu'à ce qu'elle devienne une poudre.

Un diffractomètre à rayon X avec une anode qui émet la radiation du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  est utilisé pour caractériser nos matériaux. On obtient alors les spectres de diffraction suivants:

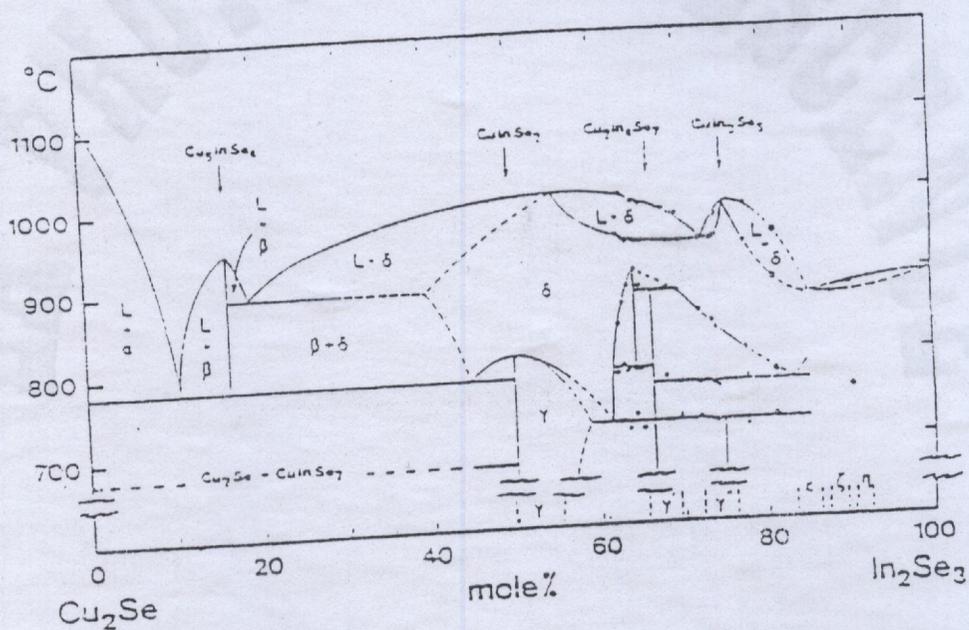


Fig I.18: Diagramme pseudo-binaire du système  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  d'après Fearheiley et al.[17]

3) Résultats du spectre de diffraction du composé  $CuIn_2Se_5$ :

| interval    | start  | End    | step  | preset | Time  | preset | Count    | Mode     | Wavelength | Smooth   | Sensitivity | Corrections | Scan Axis        |             |
|-------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|----------|----------|------------|----------|-------------|-------------|------------------|-------------|
| 1           | 57.000 | 60.000 | .050  |        | 1.0   | 0.     | S        |          | 1.540598   | 0        | 4.00        |             | Theta/Omega 1:1  |             |
| K- $\alpha$ | angle  | D      | I max | I rel  | S rel | I bgr  | low lin  | upp lin  | J total    | J net    | J rel       | FWHM        | sin <sup>2</sup> | K- $\alpha$ |
| 1           | 9.600  | 4.6190 | 108.0 | 155    | 9.62  | .0     | -706.077 | 976.077  | .000       | .000     | 0           | .0000       | .027812          | 1           |
| 2           | 14.606 | 3.9390 | 143.0 | 205    | 8.36  | .0     | -640.417 | 1310.417 | .000       | .000     | 0           | .0000       | .040472          | 2           |
| 3           | 17.412 | 3.3211 | 697.0 | 1000   | 3.79  | .0     | 13.257   | 13.566   | 2420.508   | 1285.304 | 1000        | .1050       | .053798          | 3           |
| 4           | 15.550 | 2.8734 | 115.0 | 165    | 9.33  | .0     | -712.762 | 1042.762 | .000       | .000     | 0           | .0000       | .071866          | 4           |
| 5           | 17.901 | 2.5061 | 120.0 | 172    | 9.13  | .0     | 17.581   | 59.288   | 147.962    | 148.281  | 115         | .8726       | .094474          | 5           |
| 6           | 24.113 | 2.1385 | 121.0 | 174    | 9.03  | .0     | -790.000 | 1100.000 | .000       | .000     | 0           | .0000       | .129748          | 6           |
| 7           | 22.272 | 2.0324 | 297.0 | 426    | 5.80  | .0     | 20.297   | 24.248   | 1621.237   | 1027.068 | 799         | .1772       | .143643          | 7           |
| 8           | 26.377 | 1.7339 | 313.0 | 449    | 5.65  | .0     | 26.202   | 26.553   | 1328.168   | 717.834  | 558         | .2070       | .197383          | 8           |
| 9           | 27.397 | 1.6740 | 122.0 | 175    | 9.05  | .0     | -699.546 | 1109.546 | .000       | .000     | 0           | .0000       | .211738          | 9           |
| 10          | 35.747 | 1.3185 | 172.0 | 247    | 7.62  | .0     | 35.383   | 36.044   | 86.549     | 86.549   | 67          | .3569       | .341296          | 10          |
| 11          | 40.995 | 1.1743 | 192.0 | 275    | 7.22  | .0     | 40.583   | 41.423   | 109.326    | 109.463  | 85          | .4608       | .430324          | 11          |
| 12          | 43.019 | 1.1284 | 146.0 | 209    | 8.28  | .0     | -939.170 | 1339.170 | .000       | .000     | 0           | .0000       | .465977          | 12          |
| 13          | 49.395 | 1.0146 | 144.0 | 207    | 8.33  | .0     | 49.071   | 49.896   | 103.293    | 103.471  | 81          | .4511       | .576411          | 13          |
| 14          | 52.055 | 0.9768 | 143.0 | 205    | 8.36  | .0     | 51.774   | 53.142   | 166.710    | 167.030  | 130         | .7616       | .621892          | 14          |

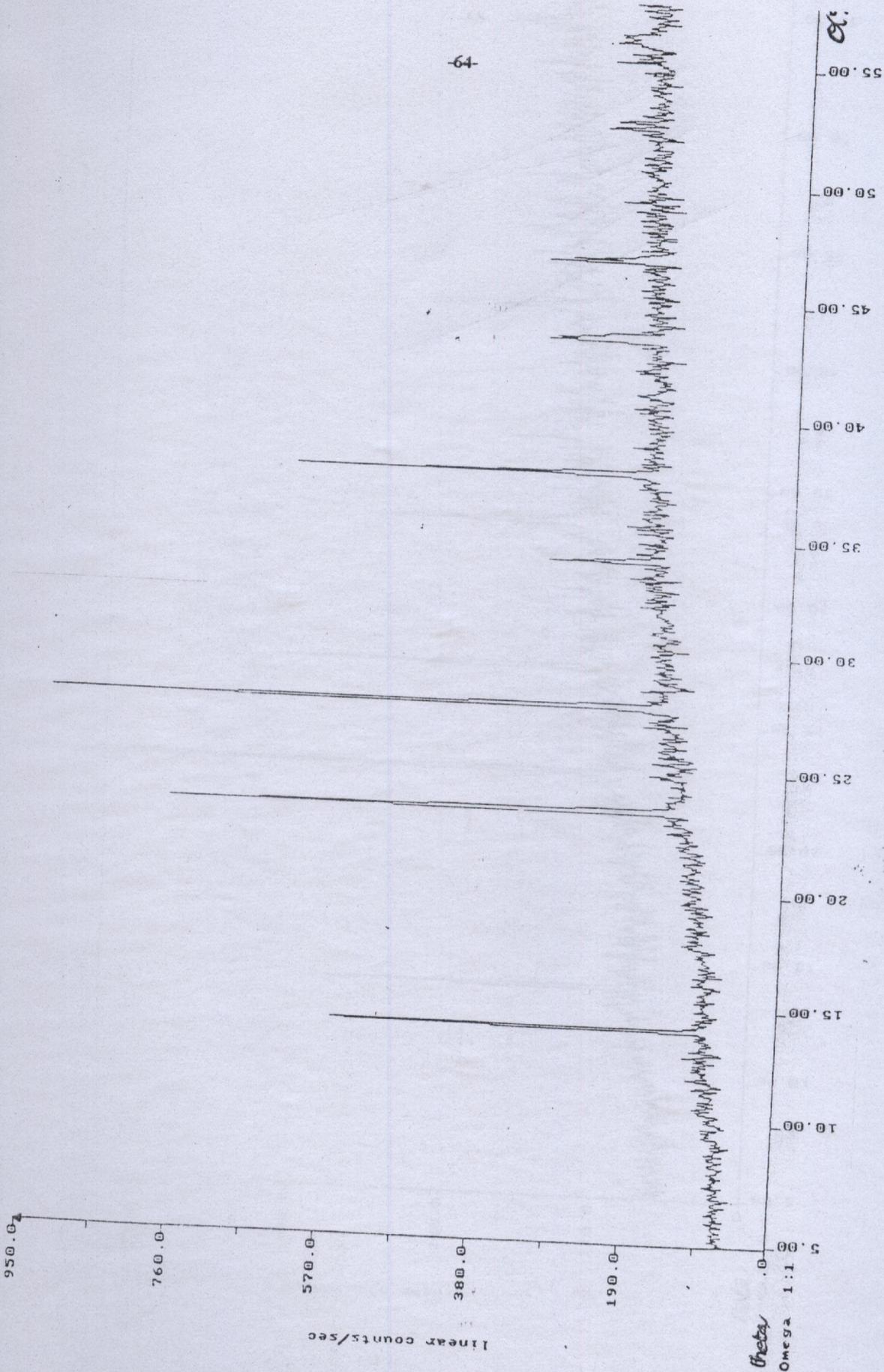


Fig. III.1: Spectre de diffraction du composé  $\text{CuGa}_2\text{Se}_4$

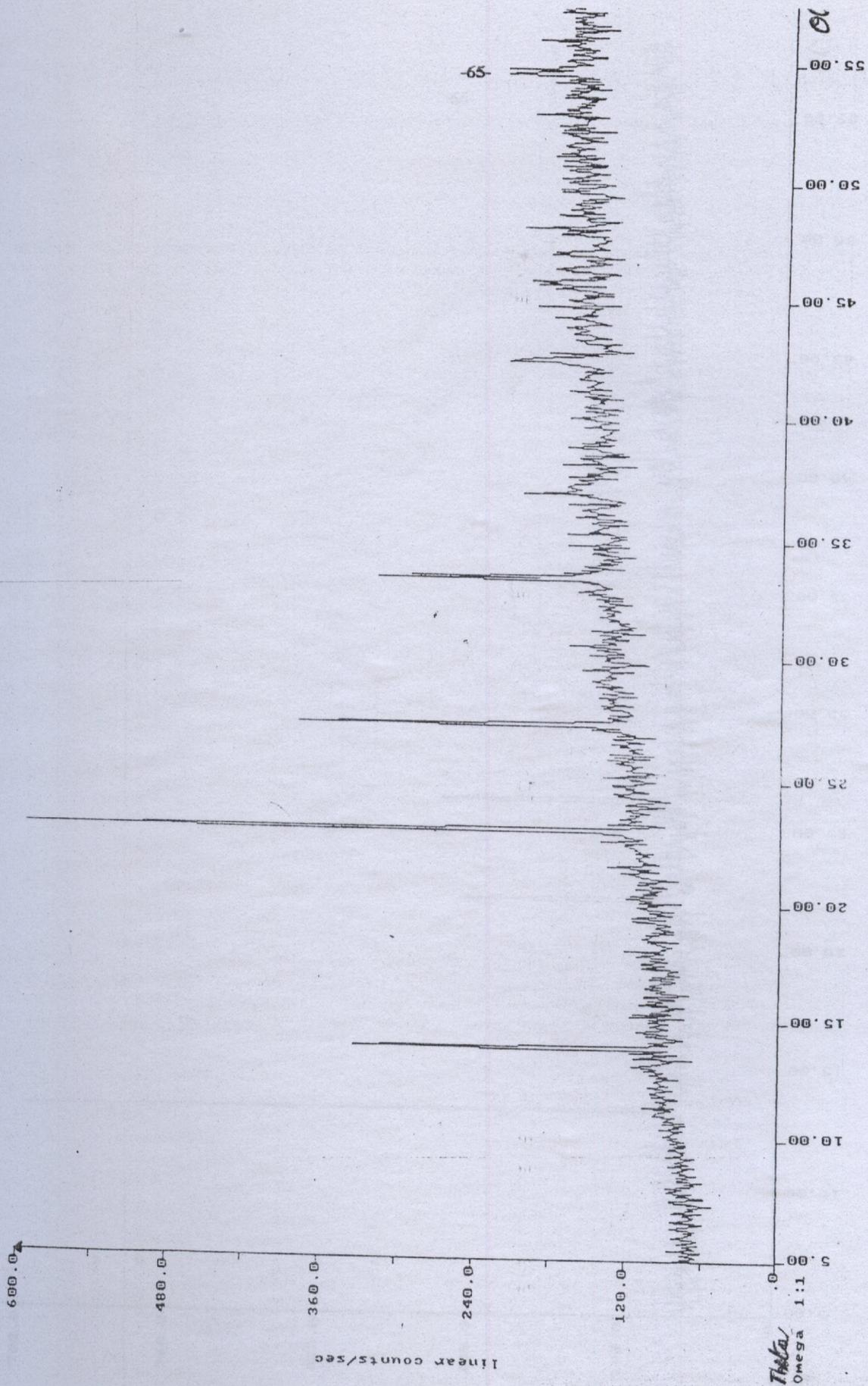
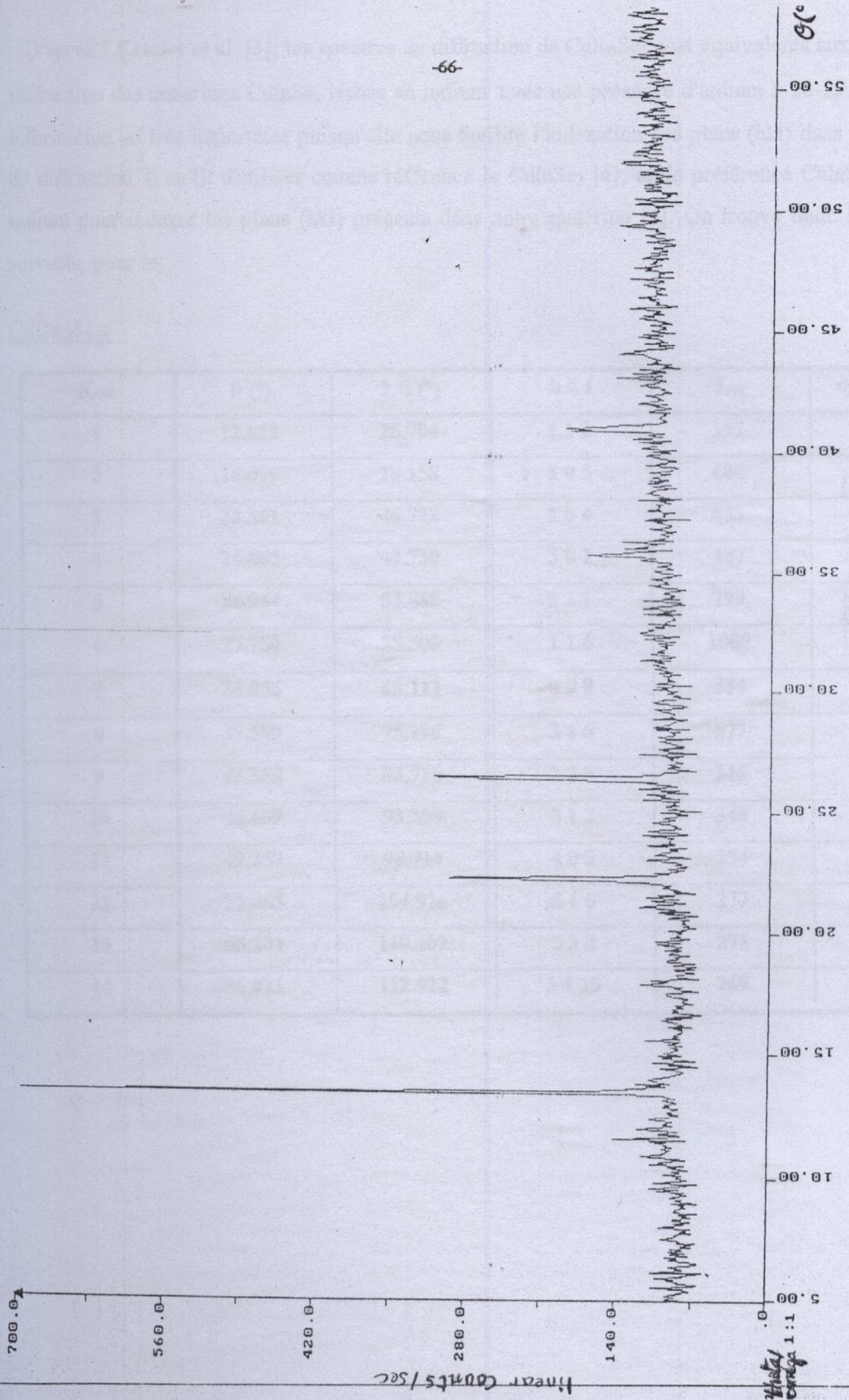


Fig.III.2: Spectre de diffraction du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$



99

Fig.III.3: Spectre de diffraction du composé Culn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

III.4-DETERMINATION DES PLANS (hkl):

D'après J.Kessler et al. [3], les spectres de diffraction de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sont équivalents aux spectres de diffraction des matériaux  $\text{CuInSe}_2$  riches en indium avec une présence d'indium  $\geq 28-29$  at %. Cette information est très importante puisqu'elle nous facilite l'indexation des plans (hkl) dans les spectres de diffraction. Il suffit d'utiliser comme référence le  $\text{CuInSe}_2$  [4], et de préférence  $\text{CuInSe}_2$  riche en indium pour indexer les plans (hkl) présents dans notre matériau [5]. On trouve donc les résultats suivants, pour le:

 $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ :

| K- $\alpha$ | $\theta$ (°) | 2. $\theta$ (°) | h k l  | $I_{\text{rel}}$ | $d_{\text{hkl}}$ (Å°) |
|-------------|--------------|-----------------|--------|------------------|-----------------------|
| 1           | 12.852       | 25.704          | 1 1 2  | 127              | 3.463                 |
| 2           | 14.079       | 28.158          | 1 0 3  | 604              | 3.167                 |
| 3           | 23.361       | 46.722          | 2 0 4  | 833              | 1.943                 |
| 4           | 24.865       | 49.730          | 3 0 1  | 187              | 1.832                 |
| 5           | 26.944       | 53.888          | 3 1 2  | 199              | 1.700                 |
| 6           | 27.750       | 55.500          | 1 1 6  | 1000             | 1.654                 |
| 7           | 34.056       | 68.112          | 0 0 8  | 334              | 1.376                 |
| 8           | 37.599       | 75.198          | 3 1 6  | 677              | 1.263                 |
| 9           | 43.358       | 86.716          | 2 2 8  | 346              | 1.122                 |
| 10          | 46.699       | 93.398          | 5 1 2  | 348              | 1.058                 |
| 11          | 49.357       | 98.714          | 4 0 8  | 254              | 1.015                 |
| 12          | 52.463       | 104.926         | 5 1 6  | 277              | 0.971                 |
| 13          | 55.201       | 110.402         | 5 3 2  | 271              | 0.938                 |
| 14          | 56.011       | 112.022         | 3 1 10 | 269              | 0.929                 |

Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| K- $\alpha$ | $\theta$ (°) | 2. $\theta$ (°) | h k l | I <sub>rel</sub> | d <sub>hkl</sub> (Å°) |
|-------------|--------------|-----------------|-------|------------------|-----------------------|
| 1           | 13.009       | 26.198          | 1 1 2 | 193              | 3.399                 |
| 2           | 13.866       | 27.732          | 1 0 3 | 560              | 3.214                 |
| 3           | 23.005       | 46.010          | 2 0 4 | 1000             | 1.971                 |
| 4           | 27.214       | 54.428          | 3 1 2 | 639              | 1.684                 |
| 5           | 30.598       | 61.196          | 0 0 8 | 284              | 1.513                 |
| 6           | 33.403       | 66.806          | 4 0 0 | 537              | 1.399                 |
| 7           | 36.906       | 73.812          | 3 1 6 | 347              | 1.283                 |
| 8           | 42.469       | 84.939          | 4 2 4 | 367              | 1.141                 |
| 9           | 44.747       | 89.494          | 5 1 2 | 332              | 1.094                 |
| 10          | 45.838       | 91.676          | 3 3 6 | 341              | 1.074                 |
| 11          | 48.156       | 96.312          | 4 0 8 | 352              | 1.034                 |
| 12          | 52.906       | 105.812         | 5 1 6 | 341              | 0.966                 |
| 13          | 54.566       | 109.132         | 5 3 2 | 379              | 0.945                 |

CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| K- $\alpha$ | $\theta$ (°) | 2. $\theta$ (°) | h k l  | I <sub>rel</sub> | d <sub>hkl</sub> (Å°) |
|-------------|--------------|-----------------|--------|------------------|-----------------------|
| 1           | 9.600        | 19.200          | 1 0 1  | 155              | 4.619                 |
| 2           | 11.606       | 23.212          | 1 1 0  | 205              | 3.829                 |
| 3           | 13.412       | 26.824          | 1 1 2  | 1000             | 3.321                 |
| 4           | 15.550       | 31.100          | 2 0 0  | 165              | 2.873                 |
| 5           | 17.901       | 35.802          | 2 1 1  | 172              | 2.506                 |
| 6           | 21.113       | 42.226          | 1 0 5  | 174              | 2.139                 |
| 7           | 22.272       | 44.544          | 2 2 0  | 426              | 2.032                 |
| 8           | 26.377       | 52.754          | 1 1 6  | 449              | 1.734                 |
| 9           | 27.397       | 54.794          | 3 1 2  | 175              | 1.674                 |
| 10          | 35.747       | 71.494          | 3 1 6  | 247              | 1.319                 |
| 11          | 40.995       | 81.990          | 2 2 8  | 275              | 1.174                 |
| 12          | 43.049       | 86.098          | 3 3 6  | 209              | 1.128                 |
| 13          | 49.395       | 98.790          | 4 4 0  | 207              | 1.015                 |
| 14          | 52.055       | 104.110         | 3 1 10 | 205              | 0.977                 |

Dans le tableau qui suit nous avons calculé l'écart sur l'angle  $2\theta$  :

| hkl | Int(calc) | 2.θ (obs) | 2.θ (calc) | Δ(2.θ) |
|-----|-----------|-----------|------------|--------|
| 101 | 2         | 19.200    | 17.249     | +1.951 |
| 102 | 13        | 23.212    | 21.842     | +1.370 |
| 110 | 7         | 23.212    | 21.887     | +1.325 |
| 112 | 1000      | 26.824    | 26.853     | -0.029 |
| 103 | 1         | X         | 27.929     | X      |
| 202 | 10        | X         | 34.906     | X      |
| 211 | 4         | 35.802    | 35.820     | -0.018 |
| 114 | 8         | X         | 38.286     | X      |
| 122 | 7         | X         | 38.367     | X      |
| 213 | 2         | 42.226    | 42.323     | -0.097 |
| 204 | 480       | 44.544    | 44.533     | +0.011 |
| 220 | 240       | 44.544    | 44.628     | -0.084 |
| 116 | 146       | 52.754    | 52.686     | +0.068 |
| 312 | 292       | 54.794    | 52.854     | +1.940 |

On remarque qu'il y a un certain décalage entre les pics de diffraction théoriques et ceux obtenus expérimentalement. Ceci est tout à fait normal puisque le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  que nous avons utilisé pour la diffraction par rayons X a une déviation de la stoechiométrie  $\Delta y = -0.024$ . Cette déviation influence sensiblement sur la position des pics de diffraction ainsi que les paramètres de maille  $a$  et  $c$ . On a remarqué que si la déviation stoechiométrique  $\Delta y$  est positive (c-à-d on a un excès en Cu), la maille conventionnelle des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  devient plus grande ( $a$  et  $c$  plus grands) comparée au cas stoechiométrique ou au cas pauvre en Cu.

$\Delta y < 0$  engendre une maille conventionnelle plus réduite ( $a$  et  $c$  plus petits) par rapport au cas stoechiométrique ou au cas riche en Cu.

On peut confirmer ces réflexions en comparant nos résultats expérimentaux avec ceux cités dans la littérature [8,9].

|       | Notre travail | Contreras [2] | Honle [8] | Negami [9] |
|-------|---------------|---------------|-----------|------------|
| a(A°) | 5.8698        | 5.7383        | 5.755     | 5.742      |
| c(A°) | 11.7314       | 11.5232       | 11.520    | 11.486     |

Paramètres de maille du composé  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_5$ . La référence [8] concerne les couches minces et la référence [7] concerne les lingots  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_5$ .

|            | Notre travail | Contreras [2] |
|------------|---------------|---------------|
| a(A°)      | 5.5120        | 5.4919        |
| c(A°)      | 10.9613       | 11.0149       |
| $\Delta y$ | +0.282        | -0.02         |

Paramètres de maille du composé  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_5$ .

### III.7-DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE a ET c:

Après avoir indexé les plans (hkl) correspondants à chaque pic de diffraction. Nous allons maintenant déduire les paramètres de maille de la structure chalcopyrite des composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ . Pour cela, on écrit un programme en Fortran qui applique la méthode des approximations successives [6], cette méthode consiste à trouver:

- 1) Une valeur initiale de a et de c à partir de deux pics de grande intensité. Nous savons que la distance  $d_{hkl}$  de la structure chalcopyrite s'écrit de la manière suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}} \quad (\text{III.3})$$

- 2) Une première approximation du rapport  $(c/a)_0$  est estimée.
- 3) Des valeurs de a et de c pour chaque pic sont calculées en fonction du rapport  $(c/a)_0$  suivant les

$$\text{formules suivantes: } \begin{cases} a = d_{hkl} \cdot \left[ (h^2 + k^2) + l^2 / \left( \frac{c}{a} \right)_0^2 \right]^{1/2} \\ c = d_{hkl} \cdot \left[ \left( \frac{c}{a} \right)_0^2 \cdot (h^2 + k^2) + l^2 \right]^{1/2} \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

4) On calcule par la suite une  $f(\theta)$  qui est une fonction d'extrapolation de la forme:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (\text{III.5})$$

5) On utilise la méthode des moindres carrés de:  $\begin{cases} a = F_1(f(\theta)) \\ c = F_2(f(\theta)) \end{cases}$  pour avoir une extrapolation linéaire

de  $a$  et de  $c$  tel que :  $\begin{cases} a = \alpha \cdot f(\theta) + \beta \\ c = \alpha' \cdot f(\theta) + \beta' \end{cases}$  les nouvelles valeurs de  $a$  et de  $c$  sont  $\beta$  et  $\beta'$  c-à-d

l'intersection des droites de  $a$  et de  $c$  avec l'axe des ordonnées  $f(\theta)=0$ .

6) Si les nouvelles valeurs de  $a$  et de  $c$  coïncident avec les valeurs initiales on arrête les calculs. On a trouvé les paramètres de maille. Si par contre, ceci n'est pas le cas, on refait la procédure en remplaçant la nouvelle valeur de  $(c/a)_1$  dans les formules:

$$\begin{cases} a = d_{\text{hd}} \cdot \left[ (h^2 + k^2) + l^2 / \left( \frac{c}{a} \right)_1^2 \right]^{1/2} \\ c = d_{\text{hd}} \cdot \left[ \left( \frac{c}{a} \right)_1^2 \cdot (h^2 + k^2) + l^2 \right]^{1/2} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

7) on refait à partir de l'étape 5 jusqu'à atteindre une erreur sur  $a$  et  $c$  de  $0.00001 \text{ \AA}^\circ$ .

On applique détaillée ci-dessus sur les composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  avec :

- $x=0$  pour  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .
- $x=0.4$  pour  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ .
- $x=1.0$  pour  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

•  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  ( $x=0$ ):

| K- $\alpha$ | $\theta$ ( $^\circ$ ) | h k l  | $d_{hkl}$ ( $\text{A}^\circ$ ) | $I(\theta)$ | a ( $\text{A}^\circ$ ) | c ( $\text{A}^\circ$ ) | $I_{\text{rel}}$ |
|-------------|-----------------------|--------|--------------------------------|-------------|------------------------|------------------------|------------------|
| 1           | 12.852                | 1 1 2  | 3.463                          | 8.522       | 6.0095                 | 11.9508                | 127              |
| 2           | 14.079                | 1 0 3  | 3.167                          | 7.701       | 5.7320                 | 11.3989                | 604              |
| 3           | 23.361                | 2 0 4  | 1.943                          | 4.191       | 5.5114                 | 10.9601                | 833              |
| 4           | 24.865                | 3 0 1  | 1.832                          | 3.856       | 5.5727                 | 11.0800                | 187              |
| 5           | 26.944                | 3 1 2  | 1.700                          | 3.445       | 5.6412                 | 11.2183                | 199              |
| 6           | 27.750                | 1 1 6  | 1.654                          | 3.041       | 5.5114                 | 10.9601                | 1000             |
| 7           | 34.056                | 0 0 8  | 1.376                          | 2.380       | 5.5355                 | 11.2080                | 334              |
| 8           | 37.599                | 3 1 6  | 1.263                          | 1.986       | 5.5202                 | 10.8777                | 677              |
| 9           | 43.358                | 2 2 8  | 1.122                          | 1.468       | 5.5176                 | 10.9725                | 346              |
| 10          | 46.699                | 5 1 2  | 1.058                          | 1.223       | 5.4987                 | 10.9349                | 348              |
| 11          | 49.357                | 4 0 8  | 1.015                          | 1.051       | 5.7581                 | 11.4508                | 254              |
| 12          | 52.463                | 5 1 6  | 0.971                          | 0.873       | 5.7530                 | 11.4406                | 277              |
| 13          | 55.201                | 5 3 2  | 0.938                          | 0.735       | 5.5502                 | 11.0373                | 271              |
| 14          | 56.011                | 3 1 10 | 0.929                          | 0.698       | 5.5185                 | 10.9743                | 269              |

Les valeurs initiales de a et de c sont déduites des pics de plus haute intensité (116) et (204):

$$a_0 = 5.511 \text{ A}^\circ \text{ et } c_0 = 10.960 \text{ A}^\circ \Rightarrow (c/a)_0 = 1.989$$

Après application de la méthode des approximations successives, on trouve comme résultats suivants:

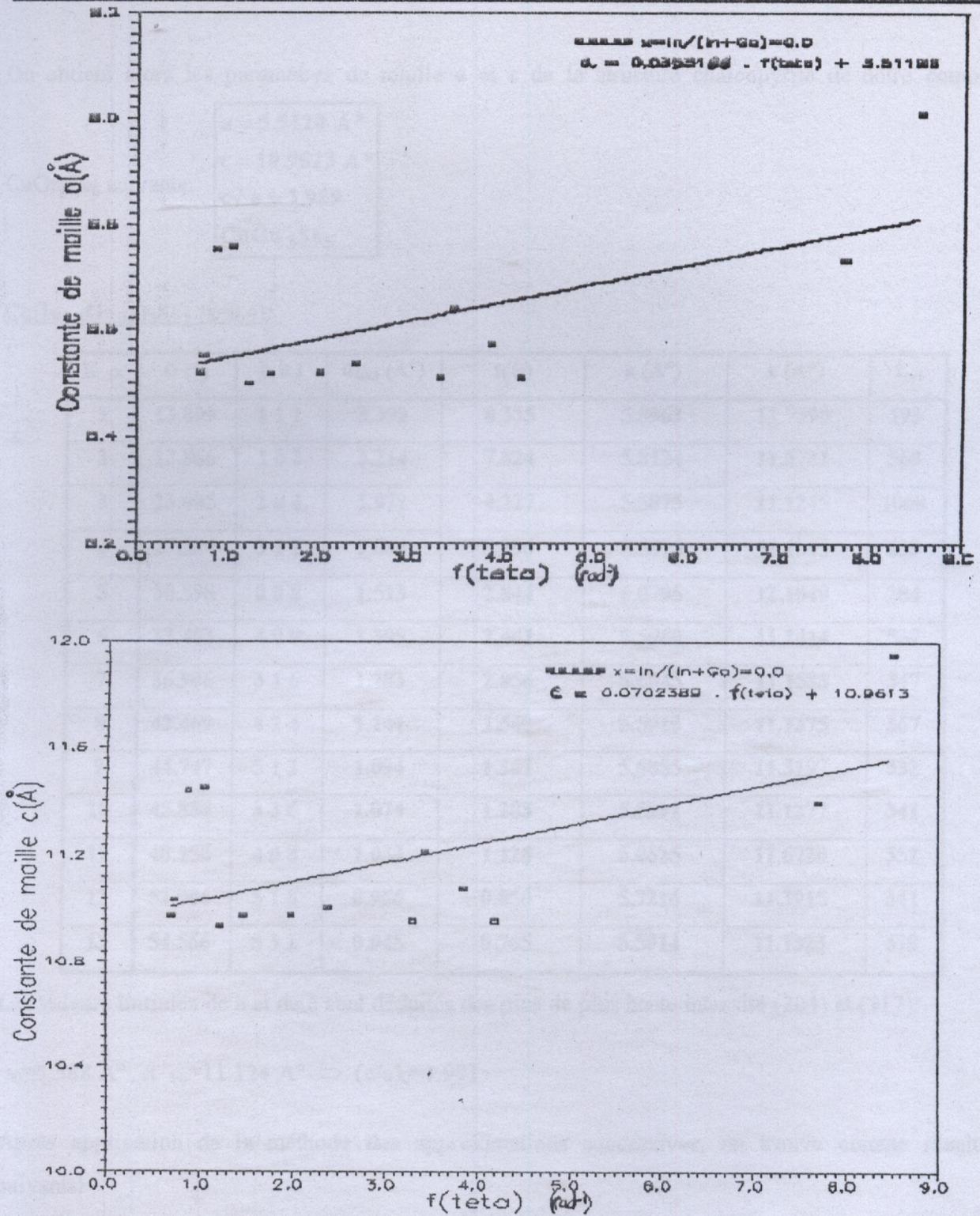


Fig.III.4: Détermination des paramètres de maille a et c du composé CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> en utilisant la méthode des approximations successives.

On obtient alors les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure chalcopryrite de notre composé

CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5.5120 \text{ \AA} \\ c &= 10.9613 \text{ \AA} \\ c/a &= 1.989 \\ \text{CuGa}_3\text{Se}_5 \end{aligned}$$

• Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (x=0.4):

| K- $\alpha$ | $\theta$ (°) | h k l | $d_{hkl}$ (Å) | $f(\theta)$ | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $I_{rel}$ |
|-------------|--------------|-------|---------------|-------------|---------|---------|-----------|
| 1           | 13.099       | 1 1 2 | 3.399         | 8.335       | 5.8962  | 11.7390 | 193       |
| 2           | 13.866       | 1 0 3 | 3.214         | 7.824       | 5.8124  | 11.5721 | 560       |
| 3           | 23.005       | 2 0 4 | 1.971         | 4.227       | 5.5875  | 11.1245 | 1000      |
| 4           | 27.214       | 3 1 2 | 1.684         | 3.396       | 5.5875  | 11.1245 | 639       |
| 5           | 30.598       | 0 0 8 | 1.513         | 2.844       | 6.0795  | 12.1040 | 284       |
| 6           | 33.403       | 4 0 0 | 1.399         | 2.461       | 5.5960  | 11.1414 | 537       |
| 7           | 36.906       | 3 1 6 | 1.283         | 2.056       | 5.6045  | 11.1583 | 347       |
| 8           | 42.469       | 4 2 4 | 1.141         | 1.540       | 5.5940  | 11.1375 | 367       |
| 9           | 44.747       | 5 1 2 | 1.094         | 1.361       | 5.6855  | 11.3197 | 332       |
| 10          | 45.838       | 3 3 6 | 1.074         | 1.283       | 5.5891  | 11.1277 | 341       |
| 11          | 48.156       | 4 0 8 | 1.034         | 1.126       | 5.8625  | 11.6720 | 352       |
| 12          | 52.906       | 5 1 6 | 0.966         | 0.850       | 5.7216  | 11.3915 | 341       |
| 13          | 54.566       | 5 3 2 | 0.945         | 0.765       | 5.5914  | 11.1323 | 379       |

Les valeurs initiales de  $a$  et de  $c$  sont déduites des pics de plus haute intensité (204) et (312):

$$a_0 = 5.588 \text{ \AA} \text{ et } c_0 = 11.124 \text{ \AA} \Rightarrow (c/a)_0 = 1.991$$

Après application de la méthode des approximations successives, on trouve comme résultats suivants:

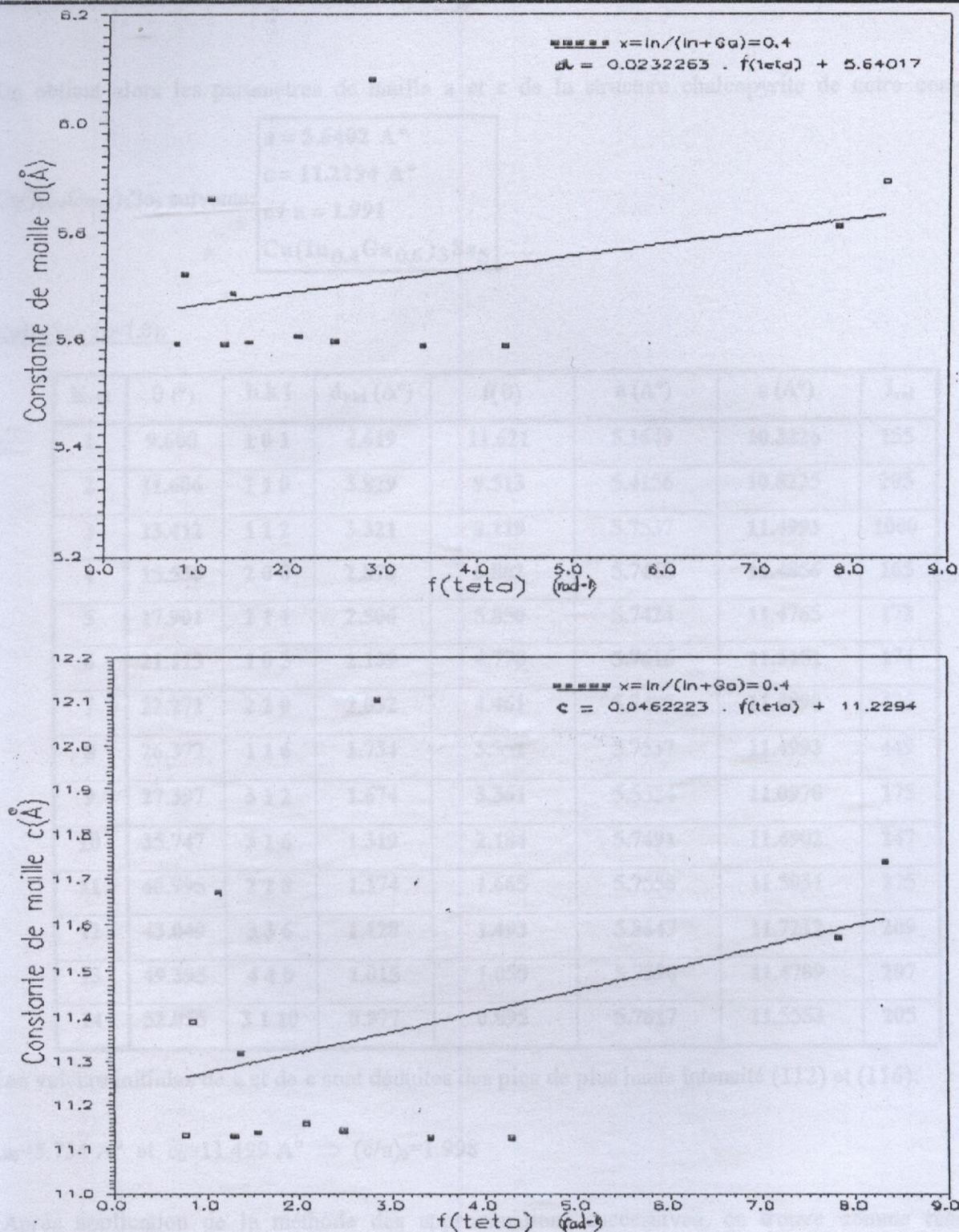


Fig.III.5: Détermination des paramètres de maille a et c du composé Cu(In\_{0.4}Ga\_{0.6})\_3Se\_5 en utilisant la méthode des approximations successives.

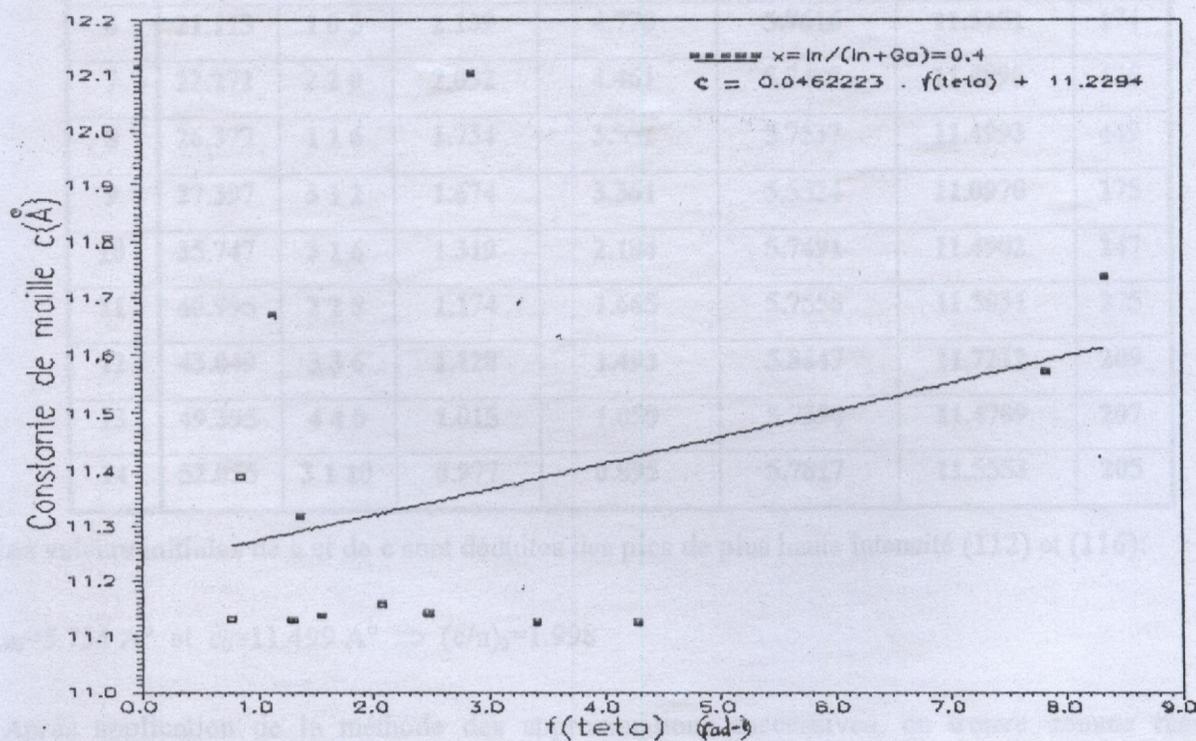
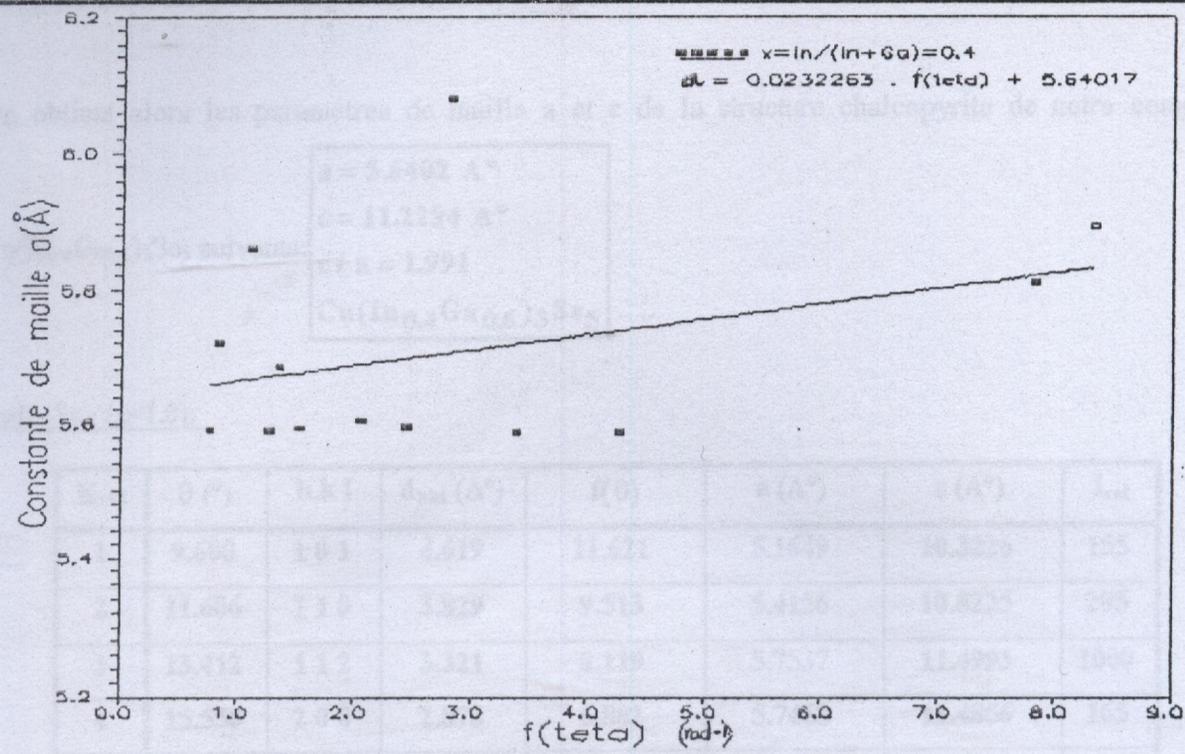


Fig.III.5: Détermination des paramètres de maille a et c du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.

On obtient alors les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure chalcopyrite de notre composé

$\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5.6402 \text{ \AA} \\ c &= 11.2294 \text{ \AA} \\ c/a &= 1.991 \\ \text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5 \end{aligned}$$

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $\lambda=1.0$ ):

| K- $\alpha$ | $\theta$ ( $^\circ$ ) | h k l  | $d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ ) | $I(\theta)$ | $a$ ( $\text{\AA}$ ) | $c$ ( $\text{\AA}$ ) | $I_{\text{rel}}$ |
|-------------|-----------------------|--------|----------------------------|-------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 1           | 9.600                 | 1 0 1  | 4.619                      | 11.621      | 5.1649               | 10.3226              | 155              |
| 2           | 11.606                | 1 1 0  | 3.829                      | 9.513       | 5.4156               | 10.8225              | 205              |
| 3           | 13.412                | 1 1 2  | 3.321                      | 8.119       | 5.7537               | 11.4993              | 1000             |
| 4           | 15.550                | 2 0 0  | 2.873                      | 6.882       | 5.7468               | 11.4856              | 165              |
| 5           | 17.901                | 2 1 1  | 2.506                      | 5.850       | 5.7424               | 11.4765              | 172              |
| 6           | 21.113                | 1 0 5  | 2.139                      | 4.778       | 5.7616               | 11.5151              | 174              |
| 7           | 22.272                | 2 2 0  | 2.032                      | 4.461       | 5.7485               | 11.4890              | 426              |
| 8           | 26.377                | 1 1 6  | 1.734                      | 3.552       | 5.7537               | 11.4993              | 449              |
| 9           | 27.397                | 3 1 2  | 1.674                      | 3.361       | 5.5524               | 11.0970              | 175              |
| 10          | 35.747                | 3 1 6  | 1.319                      | 2.184       | 5.7491               | 11.4902              | 247              |
| 11          | 40.995                | 2 2 8  | 1.174                      | 1.665       | 5.7556               | 11.5031              | 275              |
| 12          | 43.049                | 3 3 6  | 1.128                      | 1.493       | 5.8647               | 11.7212              | 209              |
| 13          | 49.395                | 4 4 0  | 1.015                      | 1.050       | 5.7394               | 11.4709              | 207              |
| 14          | 52.055                | 3 1 10 | 0.977                      | 0.895       | 5.7817               | 11.5553              | 205              |

Les valeurs initiales de  $a$  et de  $c$  sont déduites des pics de plus haute intensité (112) et (116):

$$a_0=5.754 \text{ \AA} \text{ et } c_0=11.499 \text{ \AA} \Rightarrow (c/a)_0=1.998$$

Après application de la méthode des approximations successives, on trouve comme résultats suivants:

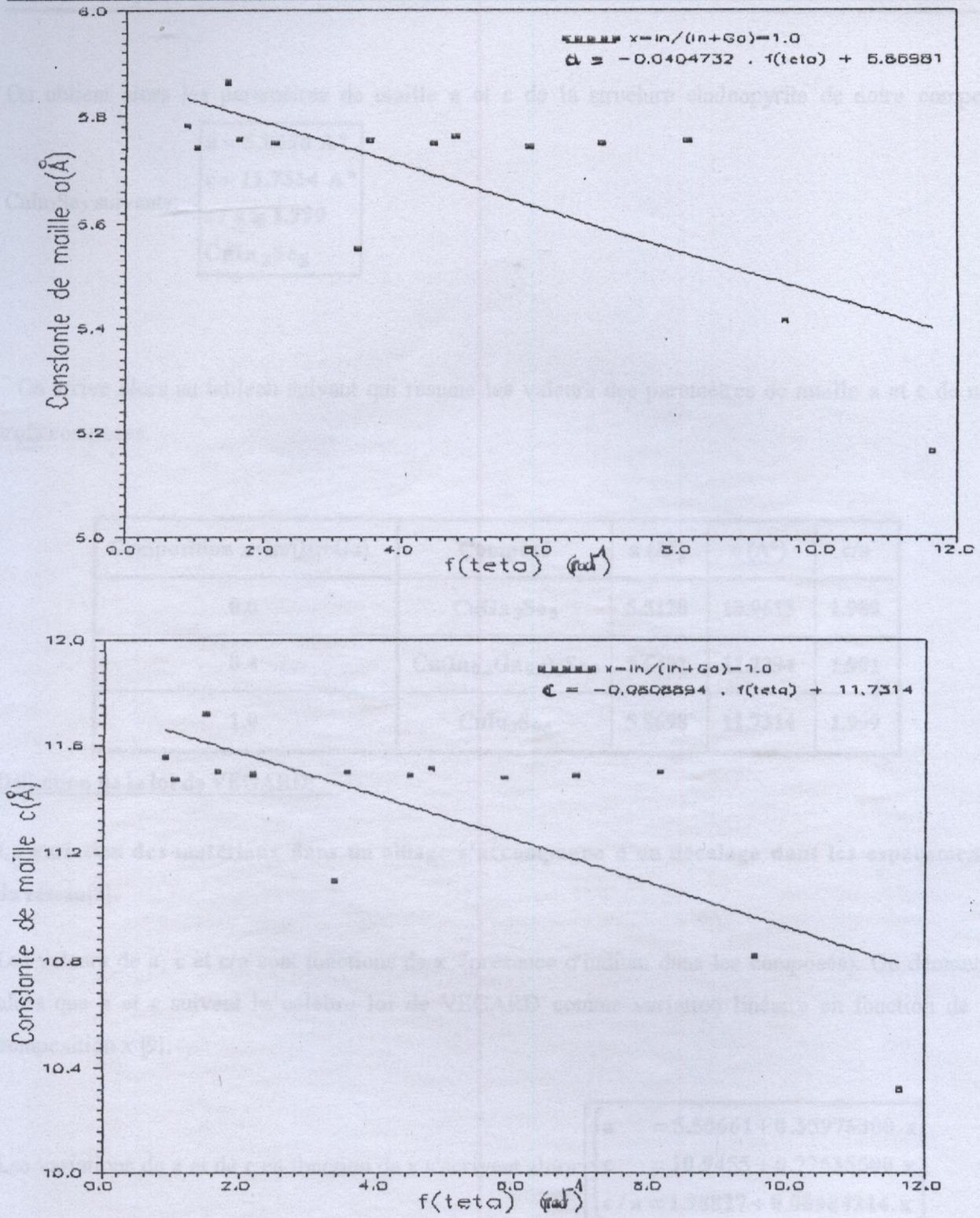


Fig.III.6: Détermination des paramètres de maille a et c du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.

On obtient alors les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure chalcopyrite de notre composé

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5.8698 \text{ \AA} \\ c &= 11.7314 \text{ \AA} \\ c/a &= 1.999 \\ \text{CuIn}_3\text{Se}_5 \end{aligned}$$

On arrive alors au tableau suivant qui résume les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de nos trois composés.

| Composition $x=\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ | Composé  | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $c/a$ |
|---|--|---------|---------|-------|
| 0.0   | $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$                               | 5.5120  | 10.9613 | 1.989 |
| 0.4   | $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ | 5.6402  | 11.2294 | 1.991 |
| 1.0   | $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$                               | 5.8698  | 11.7314 | 1.999 |

#### Définition de la loi de VEGARD:

La variation des matériaux dans un alliage s'accompagne d'un décalage dans les espacements du réseau[8].

Les valeurs de  $a$ ,  $c$  et  $c/a$  sont fonctions de  $x$  (présence d'indium dans les composés). On démontre alors que  $a$  et  $c$  suivent la célèbre loi de VEGARD comme variation linéaire en fonction de la composition  $x$  [9].

Les variations de  $a$  et de  $c$  en fonction de  $x$  s'écrivent alors:

$$\begin{cases} a = 5.50661 + 0.35976300 \cdot x \\ c = 10.9455 + 0.77535500 \cdot x \\ c/a = 1.98827 + 0.00984214 \cdot x \end{cases}$$

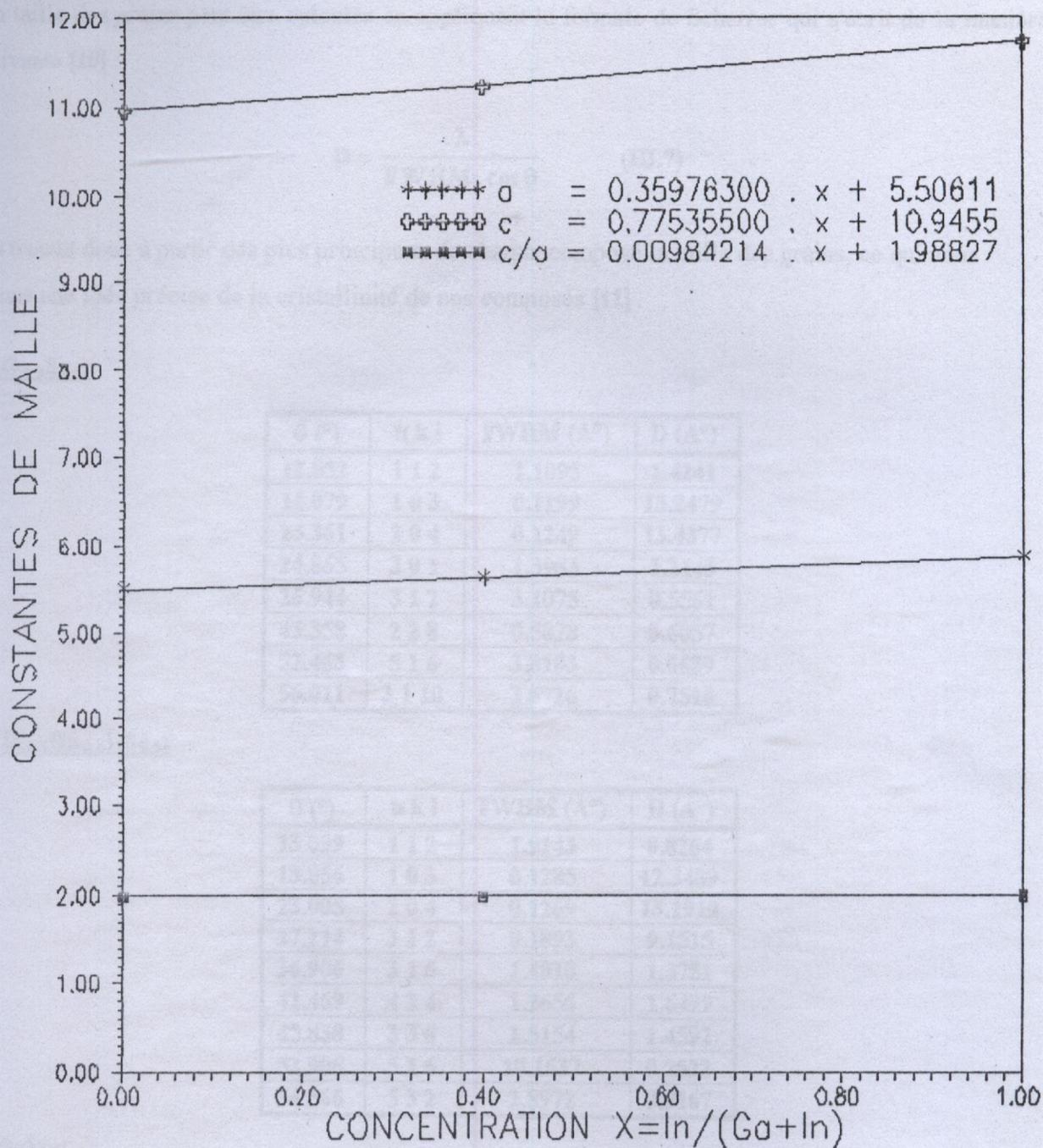


Fig III.7: Variation de a, c, c/a en fonction de la composition  $x=In/(In+Ga)$

III.8-CALCUL DE LA TAILLE DES GRAINS:

La taille des grains peut être calculée en appliquant la formule de Scherrer qui s'écrit de la manière suivante [10] :

$$D = \frac{\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (III.7)$$

On trouve donc à partir des pics principaux de chaque composé la taille des grains, ce qui nous donne une idée précise de la cristallinité de nos composés [11].

CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| $\theta$ (°) | h k l  | FWHM (A°) | D (A°)  |
|--------------|--------|-----------|---------|
| 12.852       | 1 1 2  | 1.1095    | 1.4241  |
| 14.079       | 1 0 3  | 0.1199    | 13.2479 |
| 23.361       | 2 0 4  | 0.1249    | 13.4377 |
| 24.865       | 3 0 1  | 1.3983    | 1.2143  |
| 26.944       | 3 1 2  | 3.1075    | 0.5561  |
| 43.358       | 2 2 8  | 0.5878    | 3.6057  |
| 52.463       | 5 1 6  | 3.8103    | 0.6639  |
| 56.011       | 3 1 10 | 3.6726    | 0.7510  |

Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| $\theta$ (°) | h k l | FWHM (A°) | D (A°)  |
|--------------|-------|-----------|---------|
| 13.099       | 1 1 2 | 1.9143    | 0.8264  |
| 13.866       | 1 0 3 | 0.1285    | 12.3489 |
| 23.005       | 2 0 4 | 0.1269    | 13.1919 |
| 27.214       | 3 1 2 | 0.1893    | 9.1515  |
| 36.906       | 3 1 6 | 1.4010    | 1.3751  |
| 42.469       | 4 2 4 | 1.2656    | 1.6499  |
| 45.838       | 3 3 6 | 1.5154    | 1.4592  |
| 52.906       | 5 1 6 | 10.1637   | 0.2522  |
| 54.566       | 5 3 2 | 2.8972    | 0.9167  |

CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| $\theta$ (°) | h k l  | FWHM (A°) | D (A°)  |
|--------------|--------|-----------|---------|
| 13.412       | 1 1 2  | 0.1050    | 15.0834 |
| 17.901       | 2 1 1  | 0.8726    | 1.8551  |
| 22.272       | 2 2 0  | 0.1772    | 9.3961  |
| 26.377       | 1 1 6  | 0.2070    | 8.3059  |
| 35.747       | 3 1 6  | 0.3569    | 5.3190  |
| 40.995       | 2 2 8  | 0.4608    | 4.4277  |
| 49.395       | 4 4 0  | 0.4511    | 5.2467  |
| 52.055       | 3 1 10 | 0.7616    | 3.2917  |

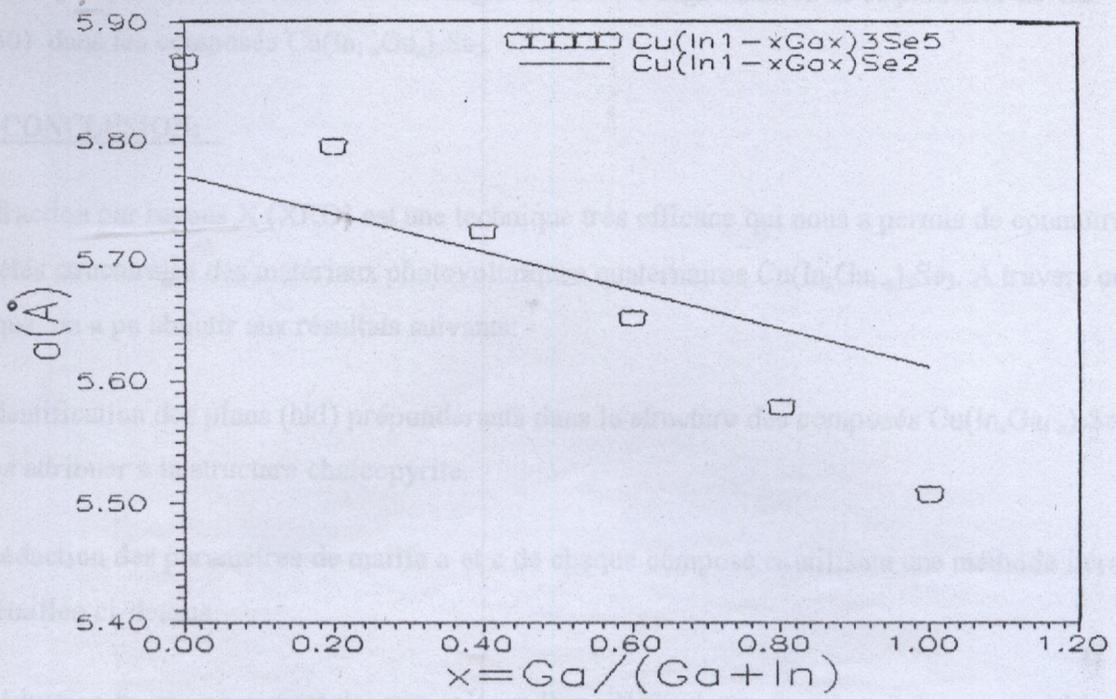


Fig.III.8: VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE a DES COMPOSES  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  et  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  en fonction de la composition x

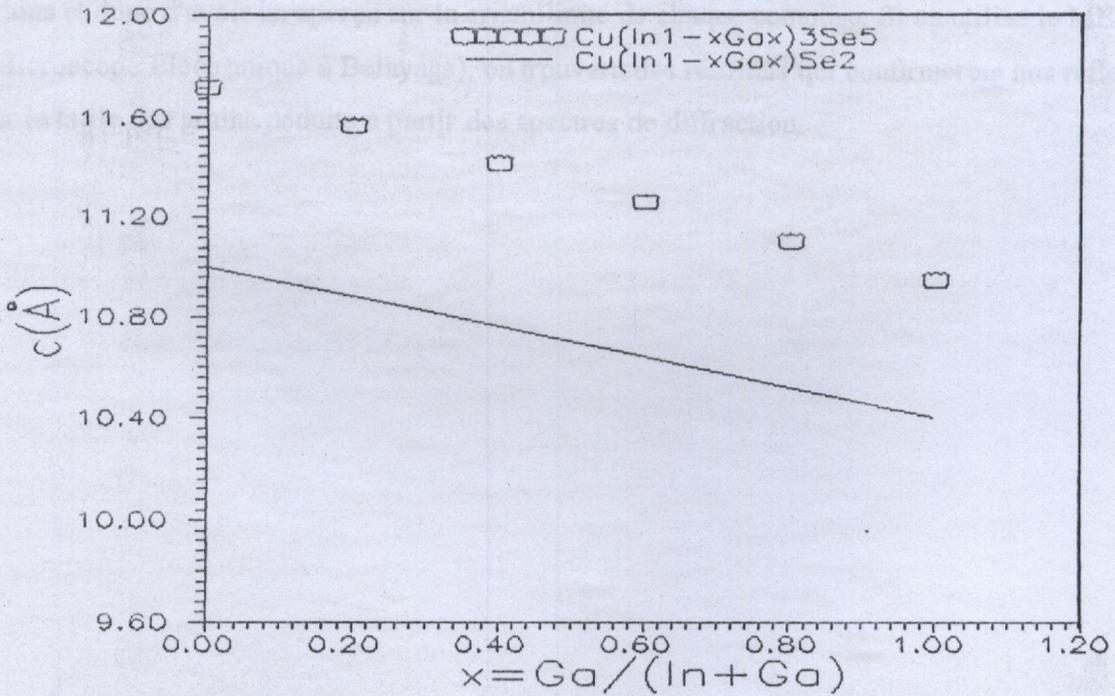


Fig.III.9: VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE c DES COMPOSES  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  et  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  en fonction de la composition x

On remarque que le désaccord de maille augmente avec l'augmentation de la présence de Ga ( $x > 0.60$ ) dans les composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ .

### III.10-CONCLUSION:

La diffraction par rayons X (XRD) est une technique très efficace qui nous a permis de connaître les propriétés structurales des matériaux photovoltaïques quaternaires  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ . A travers cette technique, on a pu aboutir aux résultats suivants:

- ♦ Identification des plans (hkl) prépondérants dans la structure des composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  et les attribuer à la structure chalcopyrite.
- ♦ Déduction des paramètres de maille a et c de chaque composé, en utilisant une méthode itérative détaillée ci-dessus.
- ♦ Déduction du comportement des paramètres de maille a et c en fonction de la composition  $x = \text{In}/(\text{In} + \text{Ga})$ . On a trouvé qu'ils obéissent à la loi de VEGARD linéaire.
- ♦ La largeur à demi-hauteur FWHM des pics de diffraction nous a permis de trouver la taille des grains et donc d'avoir un aperçu sur la cristallinité de chaque composé. Si on utilise le MEB (Microscope Electronique à Balayage), on trouvera des résultats qui confirmeront nos réflexions sur la taille des grains déduite à partir des spectres de diffraction.

## PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES MINCES $\text{CuInSe}_2$

### IV.1-INTRODUCTION:

Dans ce présent chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques des couches minces du  $\text{CuInSe}_2$ .

Les propriétés optiques sont d'une importance capitale puisque ce sont elles qui déterminent l'aptitude des matériaux à être des matériaux photovoltaïques performants[1].

Nous allons donc tout au long de ce chapitre élaborer une méthode de calcul qui à partir des données expérimentales concernant les spectres de transmission et de réflexion on arrive à déterminer l'indice de réfraction  $n(\lambda)$ , le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  et enfin l'énergie de gap  $E_g$ .

### IV.2-CONDITIONS EXPERIMENTALES:

Les couches minces  $\text{CuInSe}_2$  ont été préparées par la méthode flash, déposées sur des substrats de verre.

Les mesures de transmission et de réflexion ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre « Beckman U.V. 5240 » équipé d'une sphère intégratrice « Acta U.V. 520 ».

Ces mesures ont été effectuées en incidence normale du côté de la couche et à température ambiante.

### IV.3-RAPPEL THEORIQUE :

Les couches minces  $\text{CuInSe}_2$  sont déposées sur des substrats de verre. Une fois le faisceau incident atteint la surface de la couche mince, une partie est réfléchiée, une partie est absorbée et l'autre est transmise.

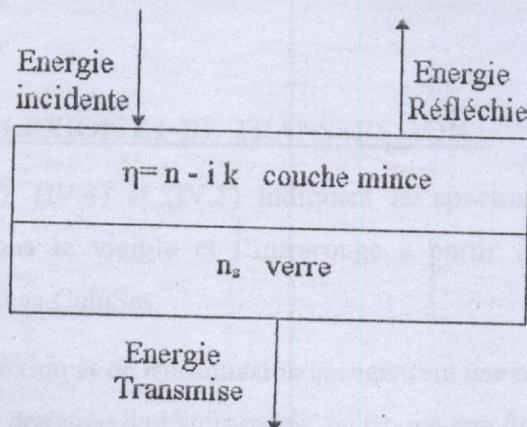


Fig.IV.1: Système d'une couche mince absorbante déposée sur une couche transparente de verre[2].

Avec :

$n=1$  : indice de réfraction de l'air.

$\eta=n - ik$  : indice de réfraction complexe de la couche mince ( $n$ : indice de réfraction et  $k$ : coefficient d'extinction).

$n_s$  : indice de réfraction du substrat (verre).

Les coefficients de réflexion  $R$  et de transmission  $T$  obéissent aux formules très complexes suivantes [3,4] :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{(g_0^2 + h_0^2) \cdot e^{\alpha \cdot d} + (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)}{e^{\alpha \cdot d} + (g_0^2 + h_0^2) \cdot (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)} \end{array} \right. \quad (\text{IV.1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{((1+g_0^2)^2 + h_0^2) \cdot ((1+g_1^2)^2 + h_1^2)}{e^{\alpha \cdot d} + (g_0^2 + h_0^2) \cdot (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)} \end{array} \right. \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$$g_0 = \frac{1-n^2-k^2}{(1+n)^2+k^2} ; h_0 = \frac{2 \cdot k}{(1+n)^2+k^2} ; g_1 = \frac{n^2-n_s^2+k^2}{(n+n_s)^2+k^2} ; h_1 = \frac{-2 \cdot n_s \cdot k}{(n+n_s)^2+k^2}$$

$$A = 2 \cdot (g_0 \cdot g_1 + h_0 \cdot h_1) ; B = 2 \cdot (g_0 h_1 - g_1 h_0) ; C = 2 \cdot (g_0 \cdot g_1 - h_0 \cdot h_1) ; D = 2 \cdot (g_0 h_1 + g_1 h_0)$$

$$\alpha = 4 \cdot \pi \cdot k / \lambda \quad \text{et} \quad \delta = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot d / \lambda .$$

$d$  et  $\delta$  sont respectivement l'épaisseur de la couche mince et le déphasage introduit lors de la traversée de la couche. Le premier milieu considéré est l'air d'indice unité.

Nous allons donc développer une méthode de calcul qui résout le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{\text{théorique}} - R_{\text{expérimental}} = 0 \\ T_{\text{théorique}} - T_{\text{expérimental}} = 0 \end{array} \right.$$

#### IV.4-SPECTRES DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION :

Les figures (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5) indiquent les spectres de réflexion et de transmission obtenus respectivement dans le visible et l'infrarouge à partir des mesures effectuées sur des échantillons de couches minces  $\text{CuInSe}_2$ .

Tous ces spectres de réflexion et de transmission enregistrent une moyenne et forte absorption dans le visible, alors que dans le domaine de l'infrarouge, on trouve une faible absorption [5].

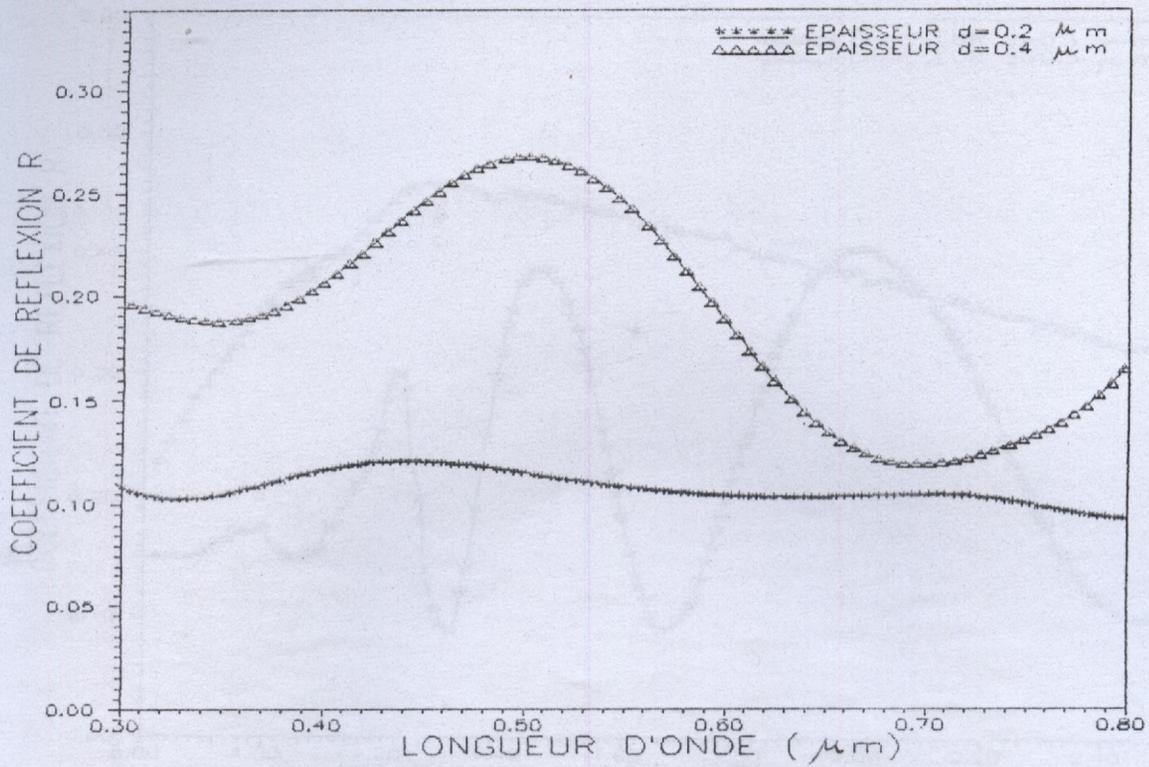


Fig.IV.2: Spectre de réflexion des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

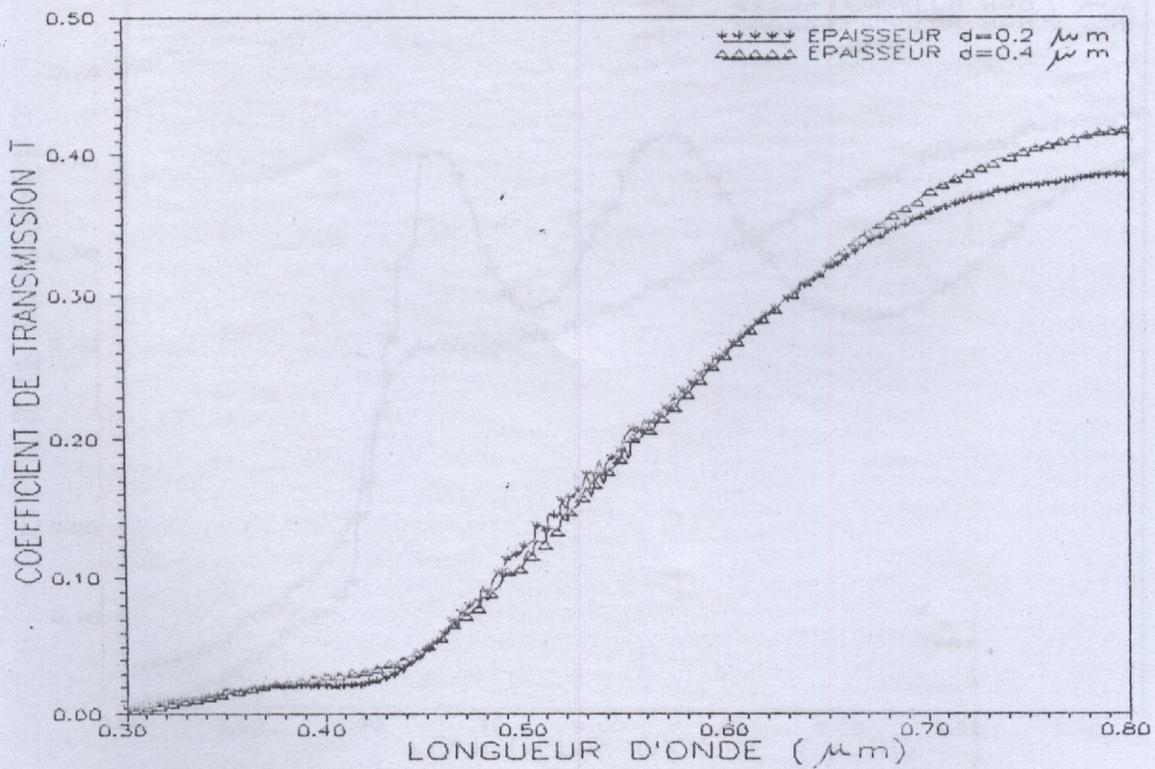


Fig.IV.3: Spectre de transmission des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

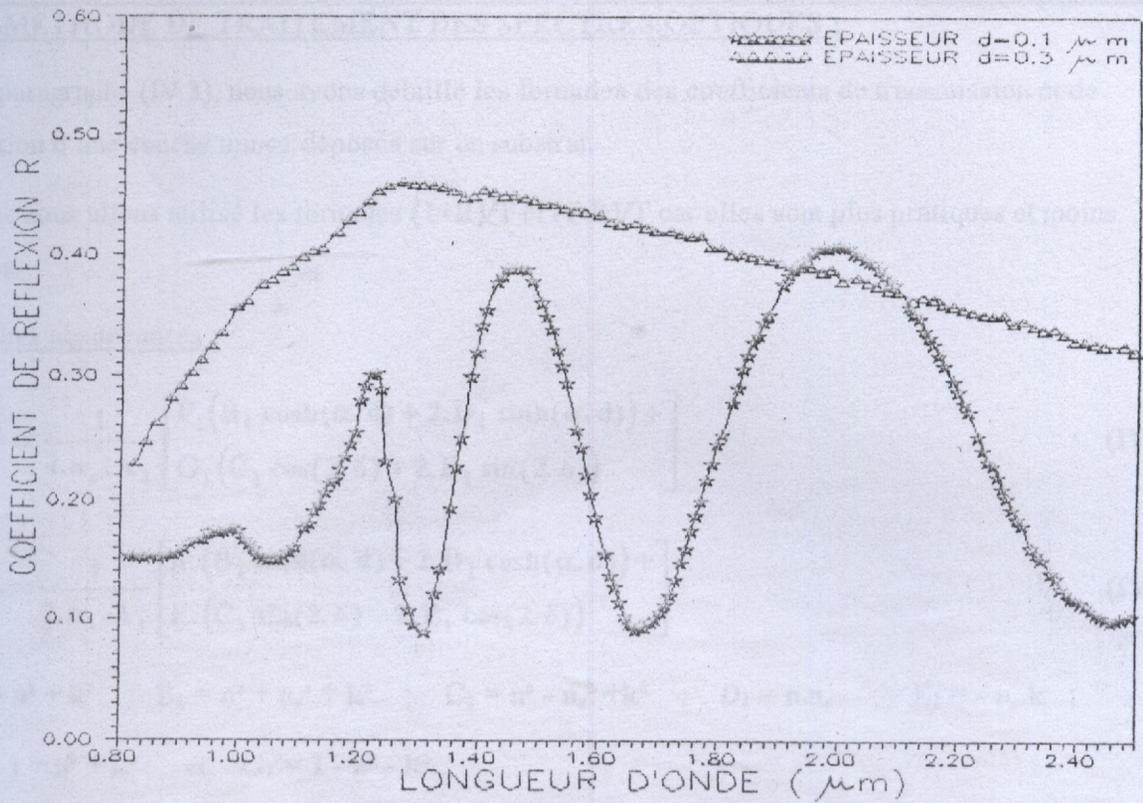


Fig.IV.4: Spectre de réflexion des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

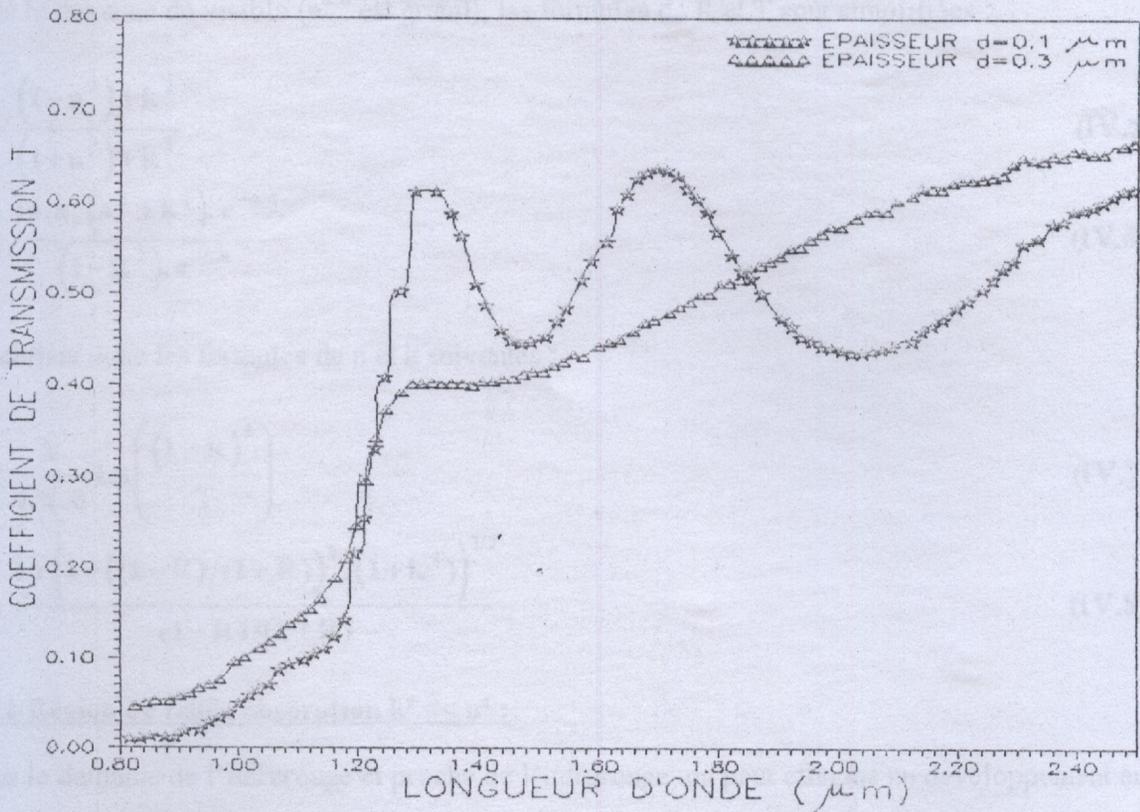


Fig.IV.5: Spectre de transmission de couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

IV.5-METHODE DE TRAITEMENT DES SPECTRES OPTIQUES :

Au paragraphe (IV.3), nous avons détaillé les formules des coefficients de transmission et de réflexion d'une couche mince déposée sur un substrat.

Mais nous allons utiliser les formules  $(1+R)/T$  et  $(1-R)/T$  car elles sont plus pratiques et moins denses.

Couches absorbantes :

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s \cdot A_1} \left[ F_1 (B_1 \cosh(\alpha \cdot d) + 2.D_1 \sinh(\alpha \cdot d)) + G_1 (C_1 \cos(2 \cdot \delta) + 2.E_1 \sin(2 \cdot \delta)) \right] \quad (IV.3)$$

$$\frac{1-R}{T} = \frac{1}{2.n_s \cdot A_1} \left[ n_s \cdot (B_1 \sinh(\alpha \cdot d) + 2.D_1 \cosh(\alpha \cdot d)) + k \cdot (C_1 \sin(2 \cdot \delta) - 2.E_1 \cos(2 \cdot \delta)) \right] \quad (IV.4)$$

$$A_1 = n^2 + k^2 \quad ; \quad B_1 = n^2 + n_s^2 + k^2 \quad ; \quad C_1 = n^2 - n_s^2 + k^2 \quad ; \quad D_1 = n.n_s \quad ; \quad E_1 = -n_s.k \quad ;$$

$$F_1 = 1 + n^2 + k^2 \quad \text{et} \quad G_1 = 1 - n^2 - k^2.$$

IV.5.1-Région de moyenne et forte absorption[6]:

Dans le domaine du visible ( $e^{\alpha \cdot d}$  est grand), les formules de R et T sont simplifiées :

$$\left\{ \begin{aligned} R &= \frac{(1-n^2) + k^2}{(1+n^2) + k^2} \end{aligned} \right. \quad (IV.5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} T &= \frac{16.n_s \cdot (n^2 + k^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d}}{(1-R^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d}} \end{aligned} \right. \quad (IV.6)$$

On obtient donc les formules de n et k suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} k &= \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot d} \text{Ln} \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \end{aligned} \right. \quad (IV.7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} n &= \frac{1 + \left( 1 - \left( \frac{(1-R)}{(1+R)} \right)^2 \cdot (1+k^2) \right)^{1/2}}{(1-R)/(1+R)} \end{aligned} \right. \quad (IV.8)$$

IV.5.2-Région de faible absorption  $k^2 \ll n^2$  :

Dans le domaine de l'infrarouge et proche de l'infrarouge, on peut effectuer un développement en puissance de k des membres de droite des relations  $(1+R)/T$  et  $(1-R)/T$ , on aboutit aux formules :

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s \cdot n^2} [A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 + D_2 \cdot k^3 + \dots] \quad (IV.9)$$

$$\frac{1-R-T}{T} = \frac{1}{2.n_s.n^2} [B_3.k + C_3.k^2 + D_3.k^3 + \dots] \quad (\text{IV.10})$$

Avec :

$$A_2 = (1+n^2).(n^2+n_s^2) + (1-n^2).(n^2-n_s^2).\cos(2.\delta) ;$$

$$B_2 = 2.n_s. [(1+n^2).2.\delta - (1-n^2).\sin(2.\delta)] ;$$

$$C_2 = (2/n^2).[(1+n^2).(n^2+n_s^2).\delta^2 + (n^4-n_s^2).\sin^2(\delta)] ;$$

$$D_2 = (2.n_s/n^2).[4.(1+n^2).\delta^3/3 - 2.\delta + \sin(2.\delta)] ;$$

$$B_3 = (n^2+n_s^2).2.\delta + (n^2-n_s^2).\sin(2.\delta) ;$$

$$C_3 = 4.n_s.(\delta^2 - \sin^2(\delta)) ;$$

$$D_3 = (1/n^2).[4.(n^2+n_s^2).\delta^3 - n_s^2.(2.\delta - \sin(2.\delta))] .$$

#### IV.5.2.1-Solution du premier ordre :

Si on réécrit les formules précédentes en nous arrêtant au premier ordre de  $k$ , on obtient :

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s.n^2} [A_2 + B_2.k] \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{1-R-T}{T} = \frac{1}{2.n_s.n^2} [B_3.k] \quad (\text{IV.12})$$

$$\text{d'où : } k = \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R-T}{T} \quad (\text{IV.13})$$

$$\text{alors : } \frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s.n^2} \left[ A_2 + B_2 \cdot \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R-T}{T} \right]$$

On définit alors la fonction optique  $f_2(n, \lambda)$  tel que :

$$f_2(n, \lambda) = \left( \frac{1+R_{\text{inc}}}{T_{\text{inc}}} \right) - \left( \frac{1+R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \right) = 0$$

$$f_2(n, \lambda) = \frac{1}{4.n_s.n^2} \left( A_2 + B_2 \cdot \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R_{\text{exp}} - T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \right) - \left( \frac{1+R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \right) = 0$$

$$f_2(n, \lambda) = A_2 + 2.n_s.n^2 \cdot \left( \frac{B_2}{B_3} \cdot \frac{1-R_{\text{exp}} - T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} - 2 \cdot \frac{1+R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \right) = 0 \quad (\text{IV.14})$$

IV.5.2.2-Solution du second ordre :

Si on développe les formules précédentes jusqu'au deuxième ordre, on obtient la solution du second degré :

$$k = \frac{B_3}{2 \cdot C_3} \left( \left( 1 + 8 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{C_3}{B_3^2} \frac{1-R-T}{T} \right)^{1/2} - 1 \right) \tag{IV.15}$$

On définit la fonction optique  $f_3(n, \lambda)$  :

$$f_3(n, \lambda) = \left( \frac{1+R_{theo}}{T_{theo}} \right) - \left( \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} \right) = 0$$

$$f_3(n, \lambda) = A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} = 0 \tag{IV.16}$$

IV.5.2.3-Solution exacte :

A ce niveau, ayant un ordre de grandeur des valeurs approchées de n et k dans la zone de faible absorption, on effectue maintenant le calcul exact en reprenant les formules générales de  $(1+R)/T$  et  $(1-R)/T$ .

Pour cela, on définit encore les deux fonctions optiques [2] suivantes :

$$f_4(n, k, \lambda) = \frac{1+R}{T} - \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} = 0 \tag{IV.17}$$

$$f_5(n, k, \lambda) = \frac{1-R}{T} - \frac{1-R_{exp}}{T_{exp}} = 0 \tag{IV.18}$$

IV.5.2.4-Méthode de résolution des fonctions optiques  $f_i(n, k, \lambda) = 0$  (méthode de Mueller) [6]:

La méthode de Mueller est une méthode par courbe d'interpolation, itérative et non récurrente. A partir d'un intervalle initial  $[a,b]$  incluant la racine  $x_s$  et pour lequel  $f(a) \cdot f(b)$  est négatif, on considère m milieu de  $[a,b]$  et on calcul les produits  $f(m) \cdot f(a)$  et  $f(m) \cdot f(b)$ . Si l'on suppose pour simplifier que  $|f(m)| < |f(b)|$  et  $s \in [a,m]$ .

L'interpolation de la parabole avec l'axe des x, trois cas sont à envisager :

$$f(s) \cdot f(a) = 0 \quad x_s = s$$

$$f(s) \cdot f(a) < 0 \quad x_s \in [a,s]$$

$$f(s) \cdot f(a) > 0 \quad x_s \in [s,m]$$

Dans chacun de ces trois cas, l'intervalle encadrant la racine sera diminué de plus de la moitié de l'intervalle précédent. A partir du nouvel intervalle, le processus continue ainsi avec une convergence très rapide jusqu'à ce que l'on obtienne un intervalle encadrant la racine  $x_s$  qui soit inférieur à une valeur  $\Delta$  très faible fixée comme précision de calcul.

Mais pour simplifier la problème quant au choix des bonnes solutions des fonctions optiques  $f_1(n,k,\lambda)=0$  considérées, avant d'appliquer cette méthode nous calculons d'abord à chaque longueur d'onde  $\lambda$  les valeurs de la fonction sur un large domaine de  $n$  pour  $k$  fixé et vice-versa, puis on sélectionne le bon intervalle  $[a,b]$  tel que  $f(a).f(b) < 0$ .

#### IV.6-CALCUL DES CONSTANTES $n(\lambda)$ ET $k(\lambda)$ DES COUCHES MINCES $\text{CuInSe}_2$ :

Pour la détermination des constantes optiques  $n$  et  $k$ , nous avons appliqué dans le domaine du visible ( $0.3\mu\text{m} < \lambda < 0.8\mu\text{m}$ ) les formules (IV.7) et (IV.8). Quand au domaine de l'infrarouge et proche de l'infrarouge ( $0.8\mu\text{m} < \lambda < 2.5\mu\text{m}$ ), nous avons suivi le procédé de calcul suivant :

En ce qui concerne la calcul approché de  $n$  et de  $k$ , nous avons calculé pour chaque  $\lambda$  la fonction  $f_2(n, \lambda)$  (formule IV.14) pour un intervalle de  $n$  compris entre 1.0 et 5.0 avec un pas de 0.05, on réduit l'intervalle en prenant les valeurs de  $n$  où  $f_2$  change de signe. On applique la méthode de Mueller pour chaque  $\lambda$ , on déduit alors la solution du premier ordre  $n(\lambda)$  qu'on injecte dans la solution du premier ordre  $k(\lambda)$  (formule IV.13).

Nous calculons de la même manière la fonction  $f_3(n, \lambda)$  (formule IV.16) pour chaque  $\lambda$ . Nous choisissons l'intervalle de  $n$  où  $f_3$  change de signe. On applique la méthode de Mueller pour obtenir les solutions du second ordre  $n(\lambda)$  qu'on injecte dans la solution de second ordre  $k(\lambda)$  (formule IV.15).

Une fois les solutions de second ordre  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  connues, nous pouvons entamer la calcul exact de  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ . Nous déterminons  $n(\lambda)$  en résolvant la fonction  $f_4$  (formule IV.17) en utilisant les solutions du second ordre  $k(\lambda)$  comme données de départ. On détermine les solutions exactes  $k(\lambda)$  en injectant les solutions exactes de  $n(\lambda)$  dans  $f_5$  (formule IV.18) par la méthode de Mueller. On réitère cette étape jusqu'à obtenir des valeurs de  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  inchangées.

Le programme informatique conçue par nous même et qui traduit la procédure détaillée ci-dessus est présenté en annexe (B).

On prend la valeur de l'indice de réfraction du verre  $n_s = 1.55 \pm 0.02$  [7].

**IV.7-RESULTATS ET DISCUSSIONS :**

Après exécution du programme on obtient les résultats suivants :

**IV.7.1-Indice de réfraction  $n(\lambda)$  :**

•Dans le visible :

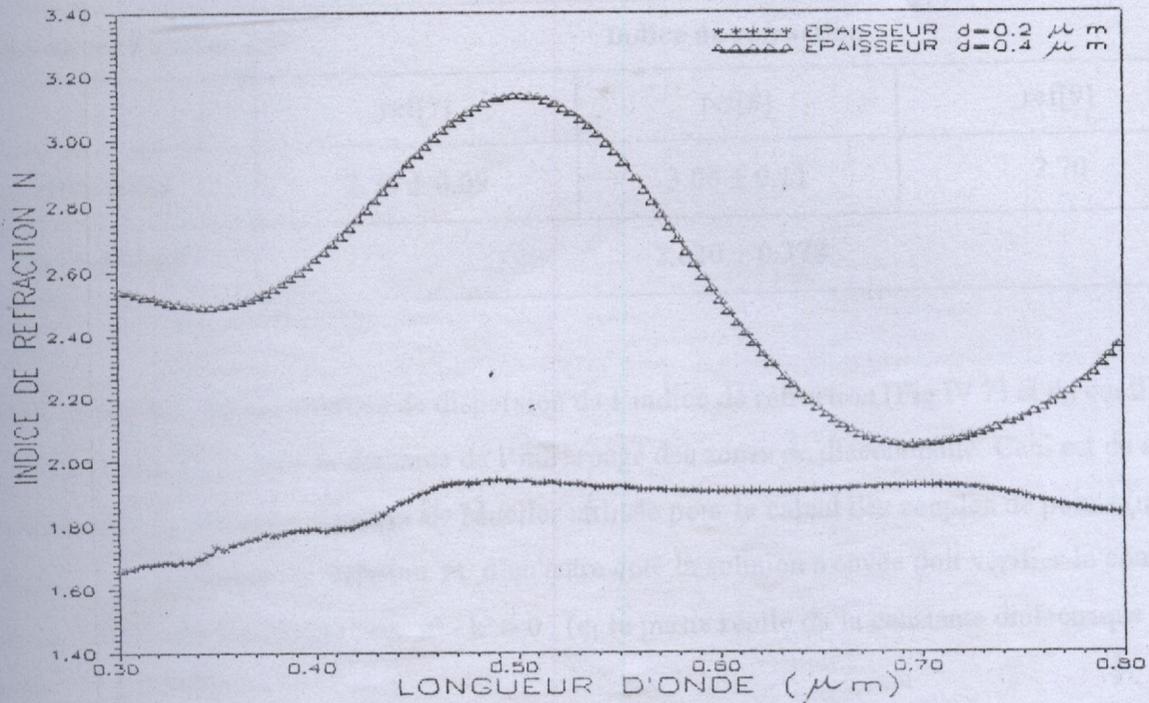


Fig.IV.6: Dispersion de l'indice de réfraction  $n$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

•Dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge :

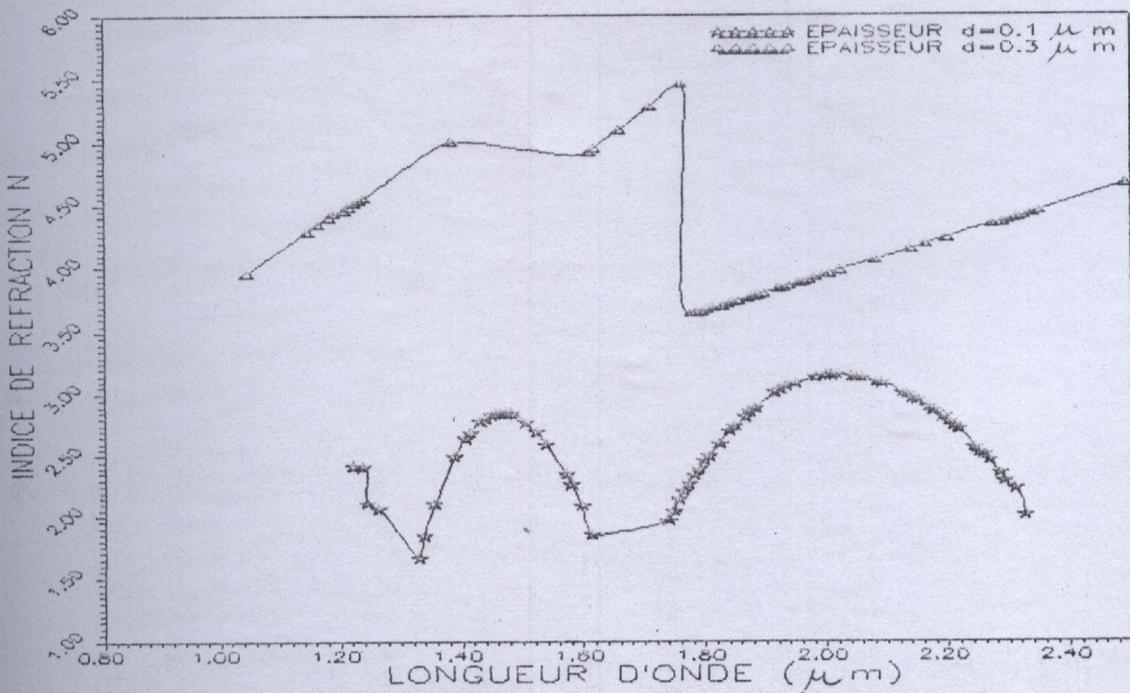


Fig.IV.7: Dispersion de l'indice de réfraction  $n$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

On peut comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature [7,8,9] pour une épaisseur de  $0.1\mu\text{m}$ .

| Composé du $\text{CuInSe}_2$ | Indice de réfraction |                 |        |
|------------------------------|----------------------|-----------------|--------|
|                              | ref[7]               | ref[8]          | ref[9] |
| Littérature                  | $2.79 \pm 0.09$      | $3.06 \pm 0.11$ | 2.70   |
| Notre travail                | $2.620 \pm 0.378$    |                 |        |

Nous constatons sur les courbes de dispersion de l'indice de réfraction (Fig.IV.7) et du coefficient d'extinction (Fig.IV.9) dans le domaine de l'infrarouge des zones de discontinuité. Ceci est dû au fait que d'un côté la méthode itérative de Mueller utilisée pour le calcul des couples de points  $(n,k)$  ne converge pas toujours à la solution et d'un autre côté la solution trouvée doit vérifier la condition physique définie par la relation :  $\epsilon_1 = n^2 - k^2 > 0$  ( $\epsilon_1$  la partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon$ ).

IV.7.2-Coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  :

• Dans le visible :

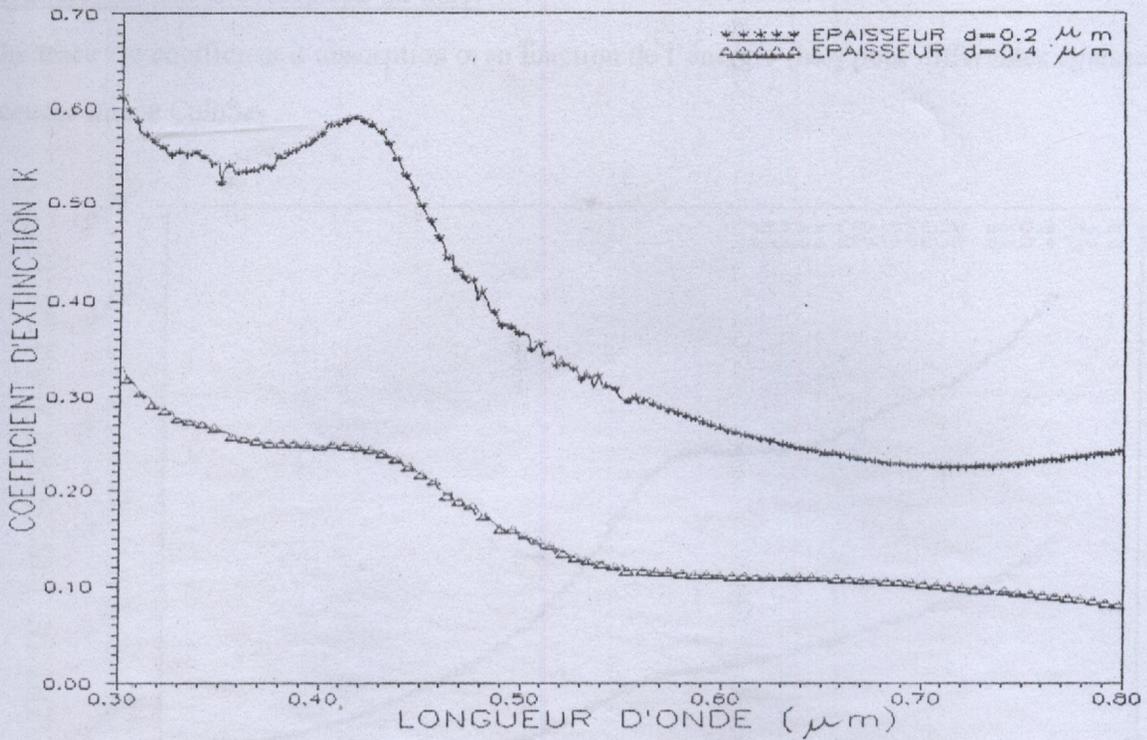


Fig.IV.8: Dispersion du coefficient d'extinction  $k$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

• Dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge :

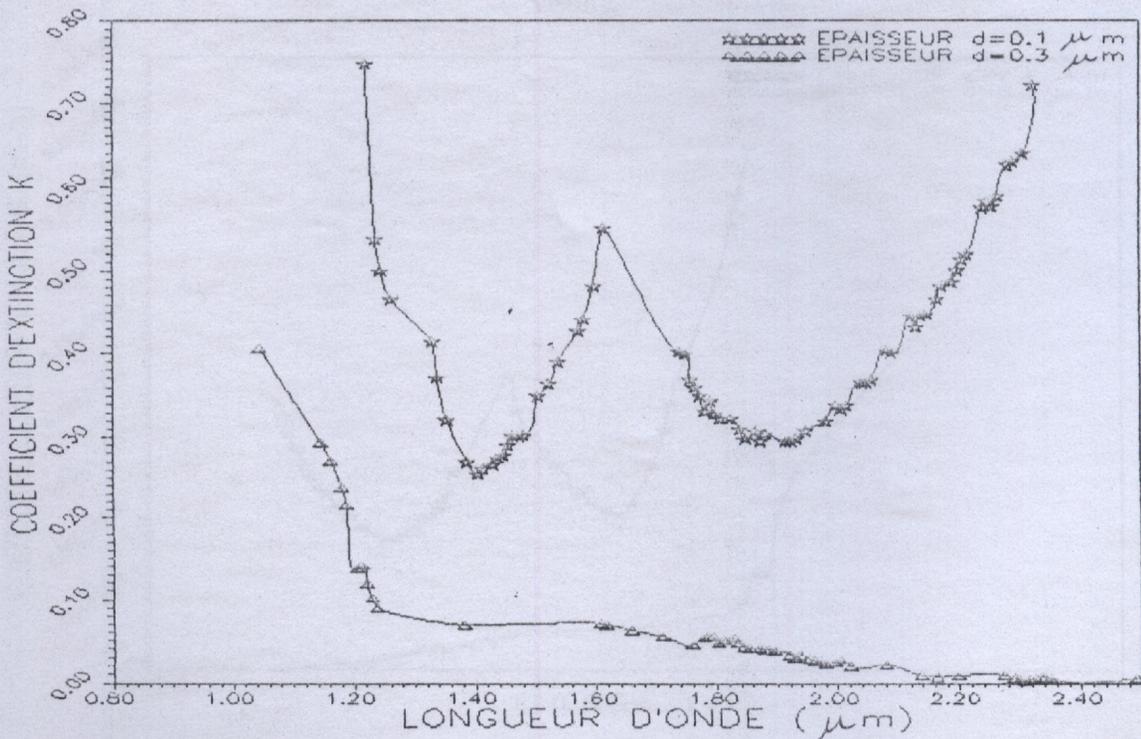


Fig.IV.9: Dispersion du coefficient d'extinction  $k$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

Les valeurs obtenues concordent bien avec ceux trouvés par K.LOSCHKE et al. Pour des épaisseurs de couches minces  $\text{CuInSe}_2$  (épaisseurs 0.1 et 0.3  $\mu\text{m}$ ) [10].

**IV.7.3-Coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$ :**

On trace le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) pour différentes épaisseurs de la couche mince  $\text{CuInSe}_2$ .

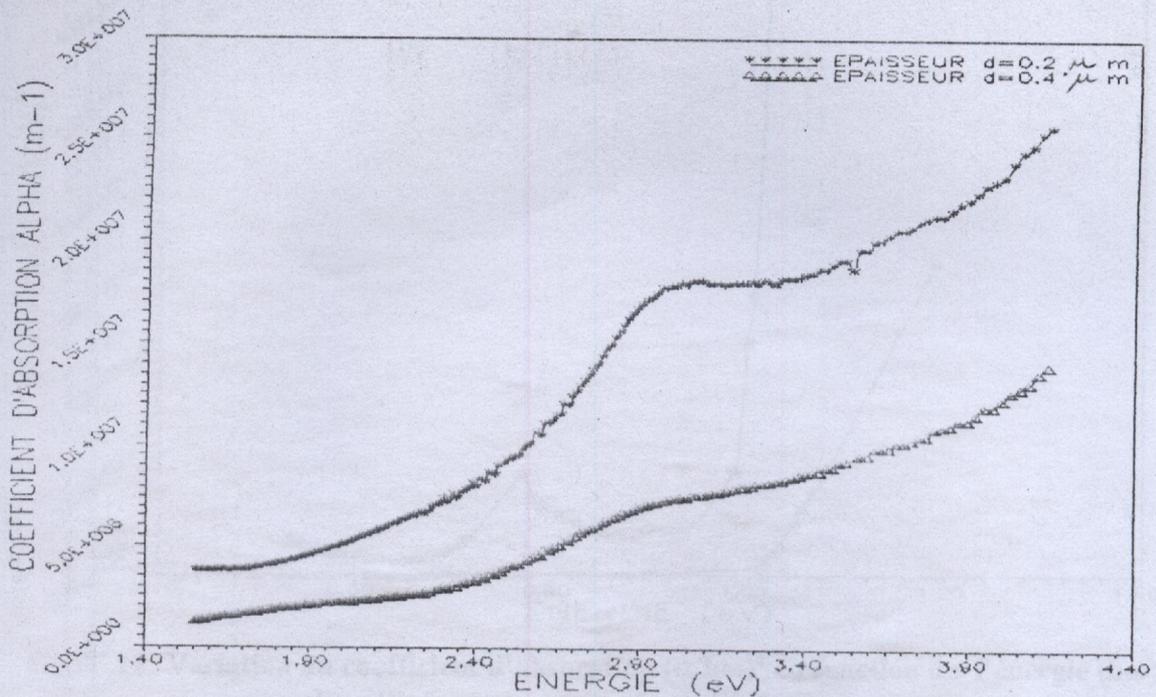


Fig.IV.10: Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie dans le visible.

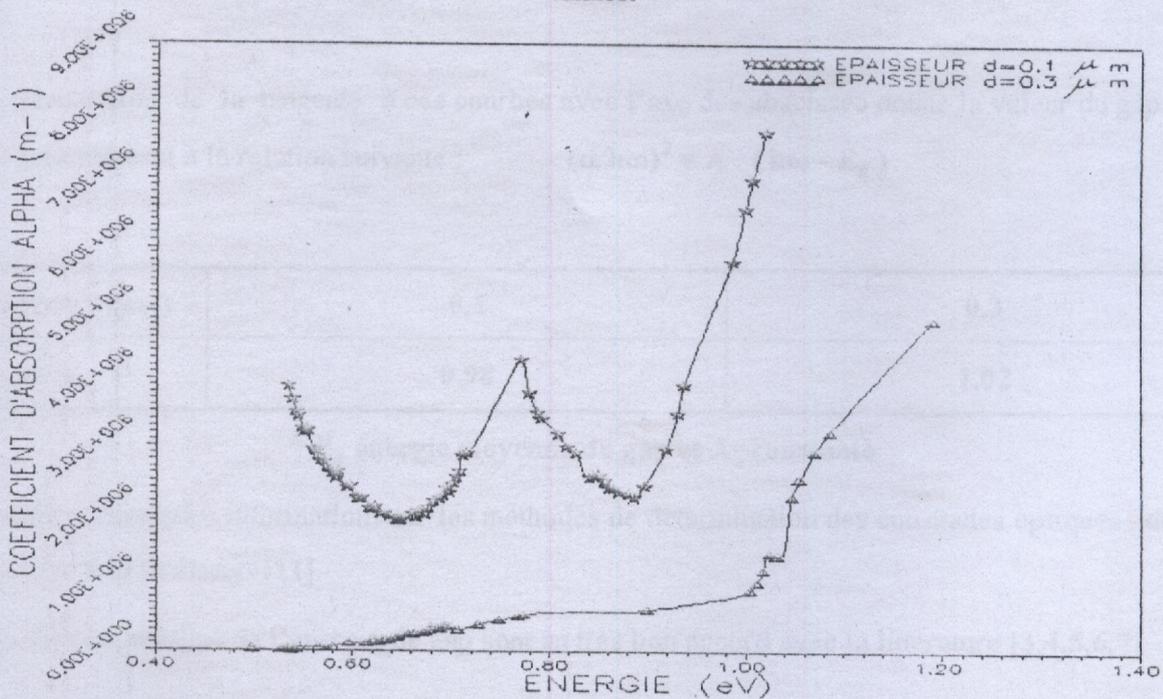


Fig.IV.11: Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

IV.7.4-Energie de gap  $E_g$ :

On déduit l'énergie de gap en traçant le coefficient d'absorption  $(\alpha \cdot h\omega)^2$  fonction de l'énergie  $h\omega$ .

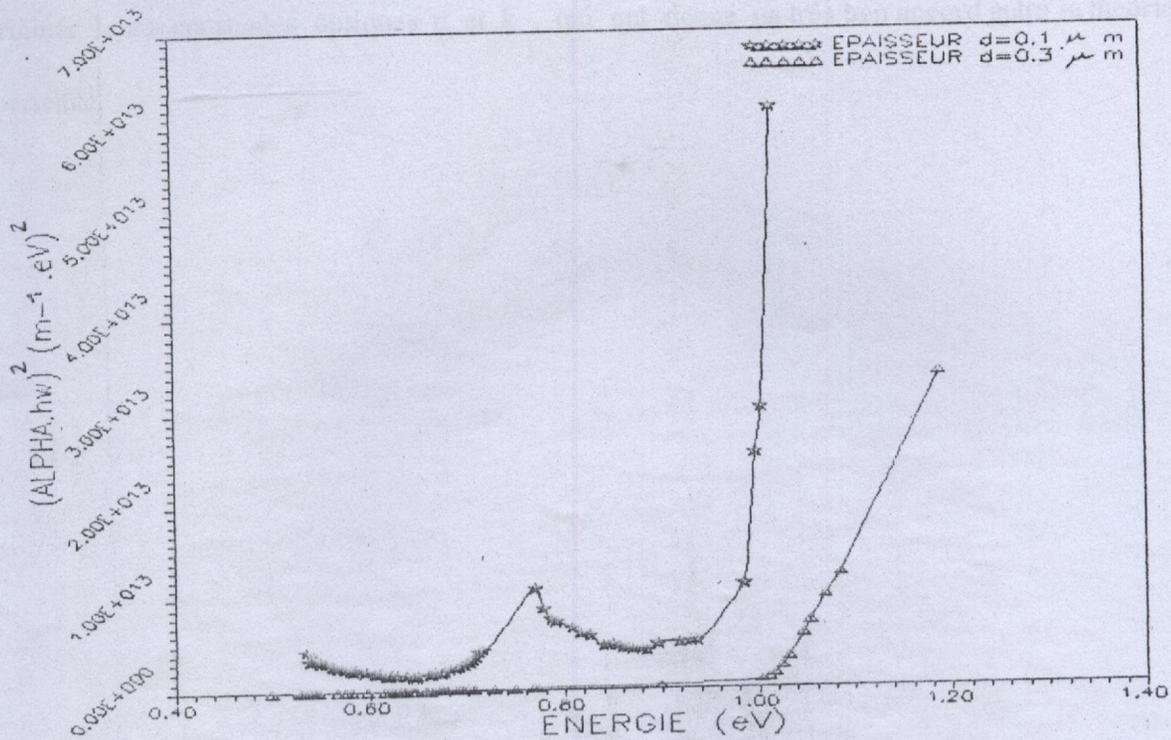


Fig.IV.12: Variation du coefficient d'absorption  $(\alpha \cdot h\omega)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\omega)$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

L'intersection de la tangente à ces courbes avec l'axe des abscisses donne la valeur du gap direct  $E_g$  conformément à la relation suivante :  $(\alpha \cdot h\omega)^2 = A \cdot (h\omega - E_g)$

|                              |      |      |
|------------------------------|------|------|
| Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ ) | 0.1  | 0.3  |
| $E_g$ (eV)                   | 0.98 | 1.02 |

$E_g$  énergie moyenne de gap et  $A$ =constante

Pour plus amples informations sur les méthodes de détermination des constantes optiques , on peut se référer à la littérature[11].

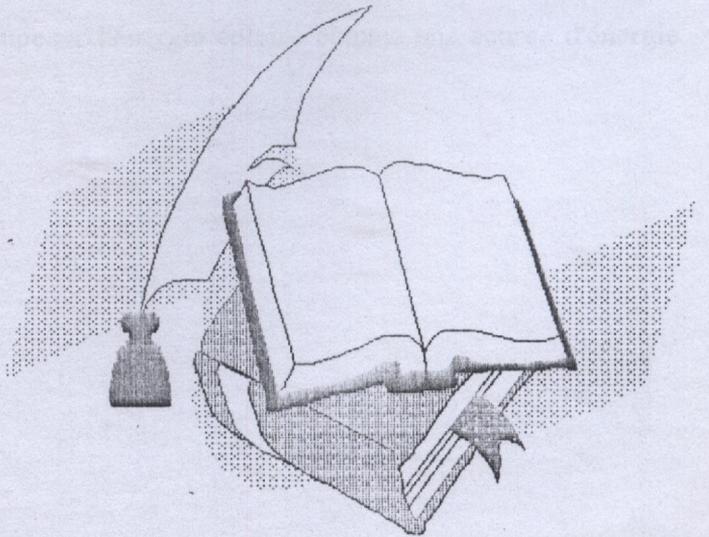
Les valeurs obtenus de l'énergie de gap sont en très bon accord avec la littérature [3,4,5,6,7].

IV.8-CONCLUSION:

Nous venons de démontrer que l'utilisation de la méthode de résolution d'équations non linéaires de Mueller pour analyser les mesures expérimentales des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  nous a permis de déterminer leurs constantes optiques  $n$  et  $k$ , qui ont donné un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

## CONCLUSION GENERALE

# CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Nous venons d'étudier de près les propriétés optiques des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  ainsi que les propriétés structurales et les défauts intrinsèques des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ .

Cette étude a été permise grâce à la caractérisation de ces matériaux par différentes techniques.

La caractérisation par photoluminescence nous a amenés à connaître les défauts intrinsèques des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ .

Alors que la caractérisation par diffraction des rayons X, a aboutit à cerner les propriétés structurales des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ .

Nous avons pu trouver les plans (hkl) les plus prépondérants dans nos composés et prouver leur appartenance à la structure chalcopyrite.

Une méthode de calcul des paramètres de maille a été élaborée. L'énergie de gap a été déduite ainsi que son comportement en fonction de la composition (loi de Vegard).

Les propriétés optiques ont pu être obtenues grâce aux mesures des spectres de transmission et de réflexion effectuées sur des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans un intervalle de longueur d'ondes variant de  $0.3\mu\text{m}$  à  $2.5\mu\text{m}$ . Ensuite a été appliquée une méthode rigoureuse de calcul qui a permis de trouver le comportement de l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption  $\alpha$  et même l'énergie de gap.

Cette étude a été faite dans le but précis de mieux connaître les composés photovoltaïques ternaires et quaternaires afin de pouvoir entamer leur fabrication à grande échelle avec un très bon rendement sans avoir de mauvaises surprises de fonctionnement (exemple: une simple déviation de la stoechiométrie peut faire basculer un composé du type n au type p).

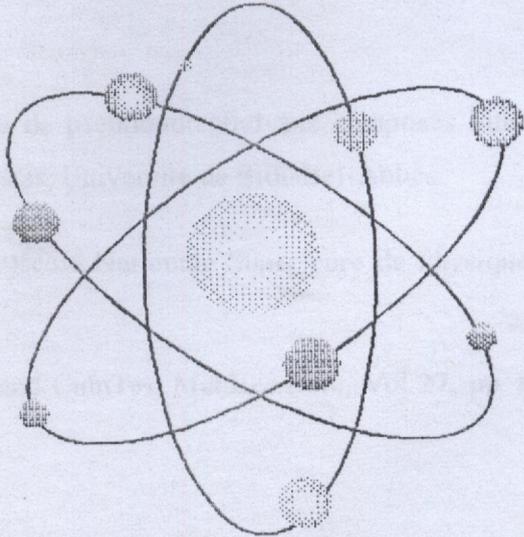
J'espère que ce modeste travail permettra d'imposer l'énergie solaire comme une source d'énergie non négligeable dans les années avenir.

---

- [1] R. Feynman, *Phys. Rev.* **76**, 769 (1949).
- [2] H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **80**, 116 (1950).

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [3] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [4] R. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **100**, 1431 (1955).
- [5] S. D. Drell, *Phys. Rev.* **117**, 1011 (1960).
- [6] N. N. Bogoliubov, *Sov. Phys. Usp.* **6**, 232 (1963).
- [7] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **104**, 1046 (1957).
- [8] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **105**, 1616 (1957).
- [9] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **106**, 1080 (1957).
- [10] N. N. Bogoliubov, *Sov. Phys. Usp.* **6**, 232 (1963).
- [11] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **104**, 1046 (1957).
- [12] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **105**, 1616 (1957).
- [13] J. J. Sakurai, *Phys. Rev.* **106**, 1080 (1957).
- [14] K. K. Knowlton, *Phys. Rev.* **107**, 1071 (1957).



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I:

- [1] Roger peyturaux , l'énergie solaire, que sais-je.
  - [2] Henry mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson (1990), pp 426-433.
  - [3] Juin j.lion, Advanced semiconductor device physics and modelling, Artech House Boston, London.
  - [4] A.Bertram et al., Novel materials for low cost solar cells, 12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 11-15 April 1994, Amsterdam, THE NETHERLANDS.
  - [5] Boubekeur H. , laboratoire des cellules photovoltaïques, Thèse de magister, UDTS 1993.
  - [6] Systèmes solaires, revue , Novembre-Décembre 1996, n° 116 .
  - [7] Stolt et al., ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance, Applied Physics letters 62 (6), 8 february 1993.
  - [8] R.A.Michelsen , Development of CuInSe<sub>2</sub> cells for space applications, 1985 IEEE.
  - [9] CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications, J.Appl.Phys. 70(7), 1 october 1991, American Institute of Physics.
  - [10] N.G.DHERE, recent developments in thin film solar cells, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 757-768.
  - [11] Bube and Mitchell, Research Opportunities in polycrystalline compound solar cells, Journal of Electronic Materials, Vol.22, No.1, 1993.
  - [12] H.Khachar, Application de la méthode empirique de pseudopotentiel aux composés binaires ZnS, CdS, CdSe, InN à structure wurtzite, thèse de Magister, Université de Sidi-Bel-Abbes.
  - [13] J.Oualid, Diodes Electroluminescentes et Lasers, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille, 90/91.
  - [14] K.S.KNIGHT, The crystal structures of CuInSe<sub>2</sub> and CuInTe<sub>2</sub>, Mat.Res.Bulk, Vol.27, pp 161-167, 1992.
-

[15] F.OUCHEN, Thèse de doctorat, Etude des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  obtenues par la technique MOCVD en une ou plusieurs étapes pour des applications photovoltaïques, Université de Montpellier II.

[16] L.S.PALATNIK and E.I.ROGACHEVA, Sov.Phys.Doklady 12(1967) p.503.

[17] M.L.FEARHEILEY, solar cells 16(1986) 91.

[18] J.C.W.FOLMER, J.A.TURNER, R.NOUIFI and D.CAHEN, J.Electrochem.Soc. 132(1985)1319.

[19] L.S.PALATNIK, Y.F.KOMNIK and E.I.ROGACHEVA, Ukr.Fiz.Z.9(1964) 862.

[20] C.DJEGA-MARIADASSOU, A.RIMSKY, R.LESUEUR AND J.H.ALBANY Proc.4<sup>th</sup>Int.Conf.on Ternary and Multinary compounds (Tokyo 1980), Jpn.J. of Appl.Phys.19(1980)89.

[21] T.I.KONESHOVA, A.A.BABITSYNA and V.T.KAKALINNIKOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Neorg.mater.18(1982)1483.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II:

- [1] J.R. Chelikowsky A.Franciosi, A new Era in Materials Science, Electronic Materials, Spring Series in Solid State Sciences, Springer-Verlag (1995).
  - [2] Boris YAVORSKI et ANDREI DETUF , Aide mémoire de physique, pp.736-739.
  - [3] A.MEESSEN , Optique, Université catholique de Louvain-La-Neuve.
  - [4] P.J. Dean, Prog.Crystal Growth Charact,1982, Vol.5, pp.89-174.
  - [5] Henri Mathieu, Rappel d'optique, Université des sciences et de la technologie du Languedoc Rousillon (Montpellier II).
  - [6] Guy Fishman, Energie et Fonctions d'onde des SC.
  - [7] Applied Surface Science 70/71 (1993), 669-674, Optical Properties of thin films  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  RF sputtered.
  - [8] M.Krejci et al., Structural and optoelectronic properties of heteroepitaxial  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  layers, 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 23-27 october 1995, Nice, France.
  - [9] Zott et al., Radiative recombination in  $\text{CuInSe}_2$  thin films, J.Appl.Phys. 82(1), 1 July 1997.
  - [10] H.NEUMANN, Optical properties and electronic band structure of  $\text{CuInSe}_2$ , Solar Cells, 16(1986) 317-333.
  - [11] J.Appl.Phys.70(7), 1 october 1991, 1991 American Institute of Physics.
  - [12] David Cahen, Some thoughts on defect chemistry of ternaries, invited paper, 433-441 (1986).
  - [13] Tanda et al., Photoluminescence studies and solar cell application of  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared using selenization techniques, Jpn.J.Appl.Phys.vol.32(1993) pp.1913-1918 Part 1, No.5A, May 1993.
  - [14] Miguel A.Contreras, Holm Wiesner, Rick Matson, John Tuttle, Kaman Ramanathan and Rommel Noufi; Defect chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  polycrystalline thin\_film materials; Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.426, 1992 Materials Research Society.
-

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III:

- [1] Y.Flnt, Essentials of crystallography, Peace publishers Moscow.
- [2] Miguel A.Contreras, Holm Wiesner, Rick Matson, John Tuttle, Kannan Ramanathan and Rommel Noufi, Defect chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  polycrystalline thin film materials; Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.426, 1992 Materials Research Society.
- [3] J.Kessler, D.Schmid, R.Schaffler and H.W.Schock, Electro-optical and photoelectrochemical studies of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  chalcopyrite films, IEEE photovoltaic materials, Louisville, 1993.
- [4] A.A.Attia, M.Lachab, S.Harson and C.LLinarès, Crystal Structure and polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$ , Renewable Energy, Vol.6, No.5-6, pp559-565; 1995.
- [5] Jhon R.Tuttle, David S.Albin, Jeff Carapella, and Rommel Noufi, Microstructural characterization of polycrystalline thin film  $\text{CuInSe}_2$  : A promising yet complex material for photovoltaic applications.
- [6] T.F.Ciszek, C.D.Evans and S.K.Deb, Lattice parameter determinations of  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$  and  $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$  crystalline chalcopyrite quaternary solid solutions grown from the melt, 1987 Materials Research Society.
- [7] Toshiyuki Yamaguchi, J.Appl.Phys.72(12), 15 December 1992, Structural properties of  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films prepared by rf sputtering.
- [8] D.S.Albin, J.J.Carapella, J.R.Tuttle and R.Noufi, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,Vol.228,MRS,1992, p.267.
- [9] A.J.Nelson, A.m.Gabor, M.A.Contreras, J.R.Tuttle and R.Noufi, First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Dec.5-9, 1994, Hawaii, Proceeding of the 24<sup>th</sup> IEEE, PVSC-1994, Vol.I, p.279.
- [10] Solar Energy Materials and Solar Cells 26(1992)357-368, Solar Cells based on  $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ .
- [11] N.Mattern, A.Riedel and G.Weise, Materials Science Forum Vols.166-169(1994) pp.287-292 (c)1994 Trans tech Publications, Switzerland, X-ray Diffraction investigations of thin gold films.
- [12] Yong Eui Lee and Hyeong Joom Kim, J.Electrochem.Soc;vol.141,n°2,February 1994, Preparation of homogeneous polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  thin films by a two step chemical-vapor-transport process.
-

[13] A.Rockett, R.W.Birkmire, J.Appl.Phys.70(7), 1 october 1991, CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications.

[14] M.Krejci et al., Structural european photovoltaic solar energy conference, 23-27 October 1995 Nice, France.

[15] S.Menezes, J.Kessler, D.Schmid, H.W.Schock, A.Nelson, RJ Matson, A thin solar cells based on the CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> ordered vacancy compound, first WCPEC; Dec.5-9, 19994; Hawaii, IEEE.

[16] Materials Science Forum Vols.166-169(1994) Pt.2pp.305-806 (c)1994 Trans tech Publications,European Powder Diffraction EPDIC3 Proceedings of the third european powder diffraction conference, Vienna, Austria,1993.

[17] W.ARNDT, H.Dittrich, H.W.Schock, CuGaSe<sub>2</sub> thin films for photovoltaic applications.

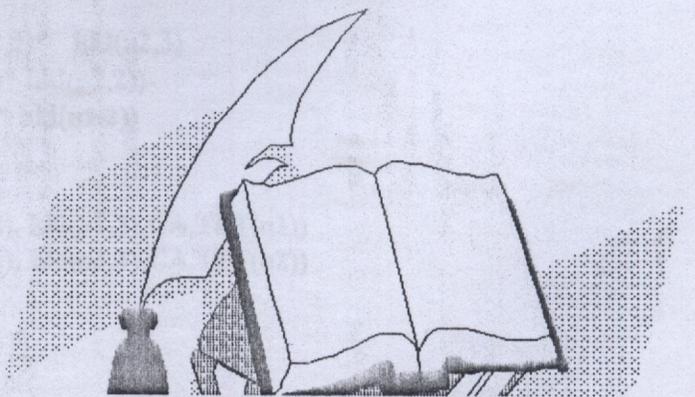
---

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV:

- [1] E.Ahmed, A.Zegadi, A.E.Hill, R.D.Pilkington, R.D.Tomlinson, Optical properties of flash evaporated  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$  thin films by photoacoustic spectroscopy.
  - [2] R.Swanpoel, Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon, *J.Phys.E.Sci.Instrum.*, Vol.16,1983.
  - [3] B.Bhatta charyya, S.chaudhuri and K.Pal, Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements, *Vacuum / Volume 43/ number 4/ pages 313 to 316/1992.*
  - [4] O.S.Heavens, *Optical properties of thin solid films*, Butterworth, London (1955).
  - [5] H.S.Soliman, M.M.El-Nahas, O.Jamjoun, K.A.Mady, Optical properties of  $\text{CuInSe}_2$  thin films, *Journal of materials science* 23(1988) 4071-4075.
  - [6] S.Belgacem and R.Bennaceur, Propriétés optiques des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  airless spray, *revue phys.Appl.* 25(1990) 1245-1258.
  - [7] W.HÖRIG and H.Neumann, Refractive indices of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  and  $\text{CuGaTe}_2$ , *Physics Letters*, Volume 78A, number 2.
  - [8] J.N.Gan, J.Tauc, V.G.Lambrecht and M.Robbins, *Phys.Rev.* B12(1975) 5797.
  - [9] M.E.Lines and J.V.Waszczak, *J.Appl.Phys.*48(1977)1395.
  - [10] K.LÖSCHKE, H.NEUMANN, Optical constants of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$ , Short notes, *Phys.sat.sol.(a)*61,K39(1980).
  - [11] J.R.Tuttle, D.Albin, R.J.Matson and R.Noufi, A comprehensive study on the optical properties of thin film  $\text{CuInSe}_2$  as a function of composition and substrate temperature.
-

# ANNEXE A

## Calcul de a et c



# ANNEXE (A)

## PROGRAMME DE CALCUL DES CONSTANTES A ET C:

```

C*****
C*****Calcul des constantes de mailles a et c *****
C*****

PROGRAM Constantes de Mailles A et C
PARAMETER (Nmax=100)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
CHARACTER *9 input,output
COMMON/ fich/ input,output
COMMON/VECT/TET( Nmax),f( Nmax), hkl(Nmax,3),
* dhkl(Nmax),a( Nmax),c( Nmax)
DATA ZERO,PI,ERR/0.0D0,3.1415926533589793,0.0001/

C-----
WRITE(*,*)'Fichier Données ( max 9 caract):?'
READ(*,5)input
OPEN(10,FILE=INPUT,STATUS='UNKNOWN')
WRITE(*,*)'Fichier Résultats ( max 9 caract):?'
READ(*,5)output
OPEN(11,FILE=OUTPUT,STATUS='UNKNOWN')
5 FORMAT(10a)
C----- Lecture du Fichier de données
REWIND(10)
READ(10,*)
READ(10,*)n
READ(10,*)
READ(10,*)
READ(10,*)n1,n2
READ(10,*)
READ(10,*)
DO i=1,n
READ(10,*)TET(i),( hkl(i,j),j=1,3), dhkl(i)
TET(i)=TET(i)*PI/180.
ENDDO
al=2.*dhkl(1)* dsin(tet(1))
do i=2,n
dd=al/(2.*dsin( tet(i)))
enddo
C----- -Le calcul du rapport C/A initial
d12=dhkl(n1)* dhkl(n1)
d22=dhkl(n2)* dhkl(n2)
c1=d12*hkl(n1,3)* hkl(n1,3)-d22*hkl(n2,3)* hkl(n2,3)
c2=d22*( hkl(n2,1)* hkl(n2,1)+ hkl(n2,2)* hkl(n2,2))-
* d12*( hkl(n1,1)* hkl(n1,1)+ hkl(n1,2)* hkl(n1,2))
IF(c2.EQ.zero)stop
CA=DABS(c1/c2)
A01=CC (1,dhkl(n1), hkl(n1,1), hkl(n1,2), hkl(n1,3),CA,TET(n1))
A02=CC (1,dhkl(n2), hkl(n2,1), hkl(n2,2), hkl(n2,3),CA,TET(n2))
A0=(A01+A02)/2.
C0=dsqrt(CA)*A0
C----- -Le calcul des constantes A et C
10 CONTINUE
DO i=1,n
a(i)=CC (1,dhkl(i), hkl(i,1), hkl(i,2), hkl(i,3),CA,TET(i))
c(i)=CC (2,dhkl(i), hkl(i,1), hkl(i,2), hkl(i,3),CA,TET(i))

```

## ANNEXE (A)

```

f(i)=CC(3,dhkl(i), hkl(i,1), hkl(i,2), hkl(i,3),CA,TET(i))
ENDDO
C----- Methode des moindres carrees
x=zero
x2=zero
xya=zero
xyc=zero
ya=zero
yc=zero
DO i=1,n
  x=x+f(i)
  x2=x2+f(i)*f(i)
  ya=ya+a(i)
  xya=xya+f(i)*a(i)
  yc=yc+c(i)
  xyc=xyc+f(i)*c(i)
ENDDO
A1=(ya*(x2/x)- xya)/(n*(x2/x)-x)
C1=(yc*(x2/x)- xyc)/(n*(x2/x)-x)
CA1=(C1/A1)**2
dif=DABS(A1-A0)
IF(dif.LE.ERR)THEN
C----- Affichage des Résultats dans un Fichier
REWIND(11)
WRITE(11,*)' Nombre de PIC:-->',n
WRITE(11,*)' ANG(°) h k l dhkl(A°) a(A°) c(A°) f'
WRITE(11,*)'-----'
DO i=1,n
  TET(i)=TET(i)*180./PI
  WRITE(11,20)TET(i),( hkl(i,j),j=1,3), dhkl(i),a(i),c(i),f(i)
20  FORMAT(1x,F7.3,3(1x,F3.0),1x,F7.4,2(1x,F7.4),1x,F7.4)
ENDDO
WRITE(11,*)'-----'
WRITE(11,25)C1,A1,DSQRT(CA1)
25  FORMAT(1x,'C =',F9.5,' A°',/,1x,'A =',F9.5,' A°',/
*      1x,'C/A=',F9.5,/)
C----- Affichage sur Ecran
WRITE(*,*)'C =', C1
WRITE(*,*)'A =', A1
WRITE(*,*)'C/A=', DSQRT(CA1)
ELSE
  A0=A1
  CA=CA1
  GOTO 10
ENDIF
STOP
END

```

# ANNEXE (A)

```
C-----  
C----- Formule de calcul des constantes a, c et f( ̸)  
C-----  
C      FUNCTION CC ( kk,d,CH,CK,CL,CA,TT)  
C      =====  
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)  
C      DATA UN/1.D0/  
C-----  
C      IF(kk.eq.1)THEN  
C        CC=d*DSQRT( (ch**2+ck**2)+(cl**2/ca))  
C      ELSE IF(kk.eq.2)THEN  
C        CC=d*DSQRT(ca*(ch**2+ck**2)+(cl**2))  
C      ELSE  
C        CC=((DCOS(TT))**2)*((UN/DSIN(TT)))+(UN/TT)  
C      ENDIF  
C      RETURN  
C      END
```

# ANNEXE (A)

## FICHER DES DONNEES du «CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de pics:

14

N° des 02 pics pour calcul du (C/A) initial: "CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>"

3 6

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)

|        |   |   |    |       |
|--------|---|---|----|-------|
| 12.852 | 1 | 1 | 2  | 3.463 |
| 14.079 | 1 | 0 | 3  | 3.167 |
| 23.361 | 2 | 0 | 4  | 1.943 |
| 24.865 | 3 | 0 | 1  | 1.832 |
| 26.944 | 3 | 1 | 2  | 1.700 |
| 27.750 | 1 | 1 | 6  | 1.654 |
| 34.056 | 0 | 0 | 8  | 1.376 |
| 37.599 | 3 | 1 | 6  | 1.263 |
| 43.358 | 2 | 2 | 8  | 1.122 |
| 46.699 | 5 | 1 | 2  | 1.058 |
| 49.357 | 4 | 0 | 8  | 1.015 |
| 52.463 | 5 | 1 | 6  | 0.971 |
| 55.201 | 5 | 3 | 2  | 0.938 |
| 56.011 | 3 | 1 | 10 | 0.929 |

## FICHER DES RESULTATS du «CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de PICS: → 14

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)   a(Å°)   c(Å°)   f(  $\theta$ )

|        |   |   |    |        |        |         |        |
|--------|---|---|----|--------|--------|---------|--------|
| 12.852 | 1 | 1 | 2  | 3.4630 | 6.0095 | 11.9508 | 8.5108 |
| 14.079 | 1 | 0 | 3  | 3.1670 | 5.7320 | 11.3989 | 7.6963 |
| 23.361 | 2 | 0 | 4  | 1.9430 | 5.5114 | 10.9601 | 4.1924 |
| 24.865 | 3 | 0 | 1  | 1.8320 | 5.5727 | 11.0820 | 3.8546 |
| 26.944 | 3 | 1 | 2  | 1.7000 | 5.6412 | 11.2183 | 3.4437 |
| 27.750 | 1 | 1 | 6  | 1.6540 | 5.5114 | 10.9601 | 3.2992 |
| 34.056 | 0 | 0 | 8  | 1.3760 | 5.5355 | 11.0080 | 2.3805 |
| 37.599 | 3 | 1 | 6  | 1.2630 | 5.5202 | 10.9777 | 1.9855 |
| 43.358 | 2 | 2 | 8  | 1.1220 | 5.5176 | 10.9725 | 1.4686 |
| 46.699 | 5 | 1 | 2  | 1.0580 | 5.4987 | 10.9349 | 1.2234 |
| 49.357 | 4 | 0 | 8  | 1.0150 | 5.7581 | 11.4508 | 1.0516 |
| 52.463 | 5 | 1 | 6  | 0.9710 | 5.7530 | 11.4406 | 0.8735 |
| 55.201 | 5 | 3 | 2  | 0.9380 | 5.5502 | 11.0373 | 0.7347 |
| 56.011 | 3 | 1 | 10 | 0.9290 | 5.5185 | 10.9743 | 0.6966 |

c = 10.96126 Å°

a = 5.51195 Å°

c/a = 1.98864

# ANNEXE (A)

## FICHER DES DONNÉES du «Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de pics:

13

N° des 02 pics pour calcul du (C/A) initial: "Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>"

3 4

$\theta$  (°)    h k l     $d_{hkl}$ (Å°)

|        |   |   |   |        |
|--------|---|---|---|--------|
| 13.099 | 1 | 1 | 2 | 3.3990 |
| 13.866 | 1 | 0 | 3 | 3.2140 |
| 23.005 | 2 | 0 | 4 | 1.9710 |
| 27.214 | 3 | 1 | 2 | 1.6840 |
| 30.598 | 0 | 0 | 8 | 1.5130 |
| 33.403 | 4 | 0 | 0 | 1.3990 |
| 36.906 | 3 | 1 | 6 | 1.2830 |
| 42.469 | 4 | 2 | 4 | 1.1410 |
| 44.747 | 5 | 1 | 2 | 1.0940 |
| 45.838 | 3 | 3 | 6 | 1.0740 |
| 48.156 | 4 | 0 | 8 | 1.0340 |
| 52.906 | 5 | 1 | 6 | 0.9660 |
| 54.566 | 5 | 3 | 2 | 0.9450 |

## FICHER DES RESULTATS du «Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de PICS: → 13

$\theta$  (°)    h k l     $d_{hkl}$ (Å°)    a(Å°)    c(Å°)    I(  $\theta$ )

|        |   |   |   |        |        |         |        |
|--------|---|---|---|--------|--------|---------|--------|
| 13.099 | 1 | 1 | 2 | 3.3990 | 5.8962 | 11.7390 | 8.3352 |
| 13.866 | 1 | 0 | 3 | 3.2140 | 5.8124 | 11.5721 | 7.8279 |
| 23.005 | 2 | 0 | 4 | 1.9710 | 5.5875 | 11.1245 | 4.2782 |
| 27.214 | 3 | 1 | 2 | 1.6840 | 5.5875 | 11.1245 | 3.3944 |
| 30.598 | 0 | 0 | 8 | 1.5130 | 6.0795 | 12.1040 | 2.8430 |
| 33.403 | 4 | 0 | 0 | 1.3990 | 5.5960 | 11.1414 | 2.4613 |
| 36.906 | 3 | 1 | 6 | 1.2830 | 5.6045 | 11.1583 | 2.0574 |
| 42.469 | 4 | 2 | 4 | 1.1410 | 5.5940 | 11.1374 | 1.5399 |
| 44.747 | 5 | 1 | 2 | 1.0940 | 5.6855 | 11.3197 | 1.3624 |
| 45.838 | 3 | 3 | 6 | 1.0740 | 5.5891 | 11.1277 | 1.2833 |
| 48.156 | 4 | 0 | 8 | 1.0340 | 5.8625 | 11.6720 | 1.1269 |
| 52.906 | 5 | 1 | 6 | 0.9660 | 5.7216 | 11.3915 | 0.8500 |
| 54.566 | 5 | 3 | 2 | 0.9450 | 5.5914 | 11.1323 | 0.7655 |

c = 11.22937 Å°

a = 5.64019 Å°

c/a = 1.99095

# ANNEXE (A)

## FICHIER DES DONNEES du «Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de pics:

13

N° des 02 pics pour calcul du (C/A) initial: "Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>"

3 4

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)

|        |   |   |   |        |
|--------|---|---|---|--------|
| 13.099 | 1 | 1 | 2 | 3.3990 |
| 13.866 | 1 | 0 | 3 | 3.2140 |
| 23.005 | 2 | 0 | 4 | 1.9710 |
| 27.214 | 3 | 1 | 2 | 1.6840 |
| 30.598 | 0 | 0 | 8 | 1.5130 |
| 33.403 | 4 | 0 | 0 | 1.3990 |
| 36.906 | 3 | 1 | 6 | 1.2830 |
| 42.469 | 4 | 2 | 4 | 1.1410 |
| 44.747 | 5 | 1 | 2 | 1.0940 |
| 45.838 | 3 | 3 | 6 | 1.0740 |
| 48.156 | 4 | 0 | 8 | 1.0340 |
| 52.906 | 5 | 1 | 6 | 0.9660 |
| 54.566 | 5 | 3 | 2 | 0.9450 |

## FICHIER DES RESULTATS du «Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de PICS: → 13

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)   a(Å°)   c(Å°)   I(  $\theta$ )

|        |   |   |   |        |        |         |        |
|--------|---|---|---|--------|--------|---------|--------|
| 13.099 | 1 | 1 | 2 | 3.3990 | 5.8962 | 11.7390 | 8.3352 |
| 13.866 | 1 | 0 | 3 | 3.2140 | 5.8124 | 11.5721 | 7.8279 |
| 23.005 | 2 | 0 | 4 | 1.9710 | 5.5875 | 11.1245 | 4.2782 |
| 27.214 | 3 | 1 | 2 | 1.6840 | 5.5875 | 11.1245 | 3.3944 |
| 30.598 | 0 | 0 | 8 | 1.5130 | 6.0795 | 12.1040 | 2.8430 |
| 33.403 | 4 | 0 | 0 | 1.3990 | 5.5960 | 11.1414 | 2.4613 |
| 36.906 | 3 | 1 | 6 | 1.2830 | 5.6045 | 11.1583 | 2.0574 |
| 42.469 | 4 | 2 | 4 | 1.1410 | 5.5940 | 11.1374 | 1.5399 |
| 44.747 | 5 | 1 | 2 | 1.0940 | 5.6855 | 11.3197 | 1.3624 |
| 45.838 | 3 | 3 | 6 | 1.0740 | 5.5891 | 11.1277 | 1.2833 |
| 48.156 | 4 | 0 | 8 | 1.0340 | 5.8625 | 11.6720 | 1.1269 |
| 52.906 | 5 | 1 | 6 | 0.9660 | 5.7216 | 11.3915 | 0.8500 |
| 54.566 | 5 | 3 | 2 | 0.9450 | 5.5914 | 11.1323 | 0.7655 |

c = 11.22937 Å°

a = 5.64019 Å°

c/a = 1.99095

# ANNEXE (A)

## FICHER DES DONNEES du «CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de pics:

14

N° des 02 pics pour calcul du (C/A) initial: " CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>"

3 8

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)

|        |   |   |    |        |
|--------|---|---|----|--------|
| 09.600 | 1 | 0 | 1  | 4.6190 |
| 11.606 | 1 | 1 | 0  | 3.8290 |
| 13.412 | 1 | 1 | 2  | 3.3211 |
| 15.550 | 2 | 0 | 0  | 2.8734 |
| 17.901 | 2 | 1 | 1  | 2.5061 |
| 21.113 | 1 | 0 | 5  | 2.1385 |
| 22.272 | 2 | 2 | 0  | 2.0324 |
| 26.377 | 1 | 1 | 6  | 1.7338 |
| 27.397 | 3 | 1 | 2  | 1.6740 |
| 35.747 | 3 | 1 | 6  | 1.3185 |
| 40.995 | 2 | 2 | 8  | 1.1743 |
| 43.049 | 3 | 3 | 6  | 1.1284 |
| 49.395 | 4 | 4 | 0  | 1.0146 |
| 52.055 | 3 | 1 | 10 | 0.9768 |

## FICHER DES RESULTATS du «CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>»:

Nombre de PICS: → 14

$\theta$  (°)   h k l    $d_{hkl}$ (Å°)   a(Å°)   c(Å°)   f(  $\theta$ )

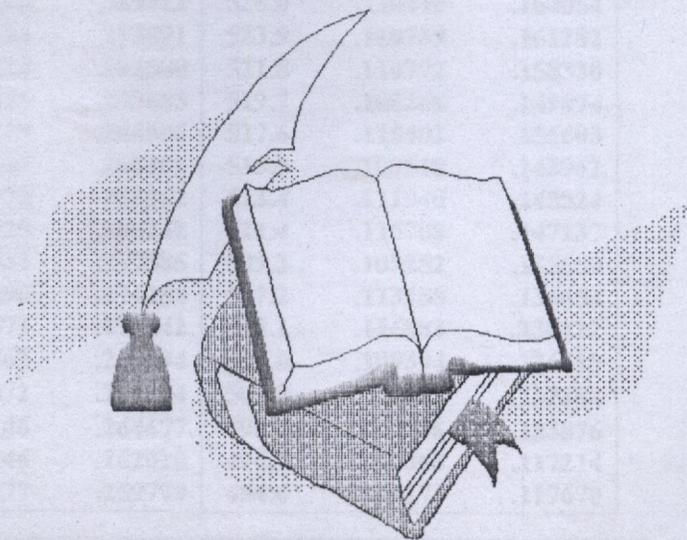
|        |   |   |    |        |        |         |         |
|--------|---|---|----|--------|--------|---------|---------|
| 09.600 | 1 | 0 | 1  | 4.6190 | 5.1649 | 10.3226 | 11.6319 |
| 11.606 | 1 | 1 | 0  | 3.8290 | 5.4150 | 10.8225 | 9.5064  |
| 13.412 | 1 | 1 | 2  | 3.3211 | 5.7537 | 11.4993 | 8.1214  |
| 15.550 | 2 | 0 | 0  | 2.8734 | 5.7468 | 11.4856 | 6.8820  |
| 17.901 | 2 | 1 | 1  | 2.5061 | 5.7424 | 11.4767 | 5.8443  |
| 21.113 | 1 | 0 | 5  | 2.1385 | 5.7616 | 11.5151 | 4.7776  |
| 22.272 | 2 | 2 | 0  | 2.0324 | 5.7485 | 11.4890 | 4.4625  |
| 26.377 | 1 | 1 | 6  | 1.7338 | 5.7537 | 11.4993 | 3.5500  |
| 27.397 | 3 | 1 | 2  | 1.6740 | 5.5524 | 11.0970 | 3.3615  |
| 35.747 | 3 | 1 | 6  | 1.3185 | 5.7491 | 11.4902 | 2.1833  |
| 40.995 | 2 | 2 | 8  | 1.1743 | 5.7556 | 11.5031 | 1.6646  |
| 43.049 | 3 | 3 | 6  | 1.1284 | 5.8647 | 11.7212 | 1.4931  |
| 49.395 | 4 | 4 | 0  | 1.0146 | 5.7394 | 11.4709 | 1.0493  |
| 52.055 | 3 | 1 | 10 | 0.9768 | 5.7817 | 11.5553 | 0.8956  |

c = 11.73141 Å°

a = 5.86981 Å°

c/a = 1.99860

# ANNEXE Calcul de n et B



# ANNEXE (B)

## FICHER DES DONNEES:

Nombres de points:

241

Epaisseur (µm):

0.2

| λ     | R       | T       |       |         |         |       |         |         |
|-------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|
| 800.0 | .046215 | .325744 | 697.5 | .104791 | .355118 | 595.0 | .104580 | .256795 |
| 797.9 | .093169 | .385631 | 695.4 | .105246 | .353092 | 592.9 | .105727 | .254145 |
| 795.8 | .093051 | .387180 | 693.3 | .104976 | .352965 | 590.8 | .105082 | .251566 |
| 793.7 | .093117 | .386125 | 691.2 | .105277 | .349881 | 588.7 | .105986 | .249657 |
| 791.6 | .093729 | .386852 | 689.1 | .104976 | .349329 | 586.6 | .105621 | .245948 |
| 789.5 | .094083 | .384921 | 687.0 | .105384 | .348907 | 584.6 | .105986 | .243369 |
| 787.5 | .093701 | .386070 | 685.0 | .105866 | .347367 | 582.5 | .105879 | .240151 |
| 785.4 | .093939 | .385020 | 682.9 | .104823 | .346597 | 580.4 | .106254 | .237268 |
| 783.3 | .094149 | .383868 | 680.8 | .105082 | .345033 | 578.3 | .106630 | .234687 |
| 781.2 | .094882 | .384424 | 678.7 | .104580 | .342827 | 576.2 | .107103 | .231351 |
| 779.1 | .095960 | .383698 | 676.6 | .105125 | .340525 | 574.1 | .107220 | .229562 |
| 777.0 | .095254 | .383583 | 674.5 | .104538 | .339059 | 572.0 | .106995 | .226810 |
| 774.9 | .096568 | .382110 | 672.4 | .104913 | .338201 | 569.9 | .107939 | .223369 |
| 772.8 | .095931 | .382262 | 670.3 | .104913 | .336543 | 567.8 | .107863 | .221895 |
| 770.7 | .096763 | .382204 | 668.2 | .104913 | .334558 | 565.7 | .108119 | .218103 |
| 768.6 | .097196 | .381917 | 666.1 | .104474 | .333234 | 563.6 | .107896 | .215342 |
| 766.5 | .097874 | .381259 | 664.0 | .104474 | .330586 | 561.5 | .108305 | .212840 |
| 764.4 | .097844 | .379811 | 662.0 | .104027 | .328614 | 559.5 | .108048 | .214648 |
| 762.4 | .097569 | .379418 | 659.9 | .103757 | .326162 | 557.4 | .113255 | .207207 |
| 760.3 | .098377 | .379571 | 657.8 | .103904 | .325295 | 555.3 | .108589 | .205012 |
| 758.2 | .098307 | .378309 | 655.7 | .102719 | .322101 | 553.2 | .113257 | .208623 |
| 756.1 | .098278 | .378534 | 653.6 | .102750 | .321206 | 551.1 | .106373 | .225279 |
| 754.0 | .099261 | .378082 | 651.5 | .102854 | .320204 | 549.0 | .112979 | .203240 |
| 751.9 | .099655 | .377979 | 649.4 | .103083 | .316913 | 546.9 | .108663 | .192865 |
| 749.8 | .100375 | .377801 | 647.3 | .103529 | .314578 | 544.8 | .109042 | .190943 |
| 747.7 | .100710 | .377462 | 645.2 | .103124 | .312734 | 542.7 | .109793 | .187732 |
| 745.6 | .100983 | .375872 | 643.1 | .102926 | .311490 | 540.6 | .109831 | .185124 |
| 743.5 | .101317 | .375872 | 641.0 | .102178 | .309616 | 538.5 | .106822 | .176135 |
| 741.4 | .101446 | .374458 | 638.9 | .102624 | .307937 | 536.5 | .113645 | .184895 |
| 739.3 | .101821 | .374241 | 636.9 | .102895 | .305103 | 534.4 | .110885 | .175175 |
| 737.3 | .102330 | .374875 | 634.8 | .102999 | .302763 | 532.3 | .106195 | .167154 |
| 735.2 | .102434 | .374251 | 632.7 | .102750 | .300387 | 530.2 | .113604 | .175861 |
| 733.1 | .102258 | .372621 | 630.6 | .102823 | .298611 | 528.1 | .110885 | .166837 |
| 731.0 | .102978 | .371105 | 628.5 | .103228 | .329922 | 526.0 | .110810 | .164054 |
| 728.9 | .103375 | .370669 | 626.4 | .103124 | .293891 | 523.9 | .110739 | .161282 |
| 726.8 | .103678 | .369561 | 624.3 | .103124 | .291580 | 521.8 | .110772 | .158330 |
| 724.7 | .103646 | .368454 | 622.2 | .103155 | .289683 | 519.7 | .108268 | .149874 |
| 722.6 | .104022 | .368564 | 620.1 | .102219 | .286906 | 517.6 | .115402 | .156603 |
| 720.5 | .104431 | .367824 | 618.0 | .103124 | .285302 | 515.5 | .108518 | .143962 |
| 718.4 | .104325 | .366461 | 615.9 | .102979 | .282262 | 513.4 | .111940 | .145524 |
| 716.3 | .104072 | .365248 | 613.8 | .103425 | .280232 | 511.4 | .115708 | .147237 |
| 714.2 | .104791 | .364399 | 611.8 | .104432 | .277585 | 509.3 | .109252 | .135659 |
| 712.1 | .104749 | .363259 | 609.7 | .104090 | .274284 | 507.2 | .113188 | .136454 |
| 710.1 | .104791 | .362409 | 607.6 | .103571 | .272342 | 505.1 | .116883 | .138422 |
| 708.0 | .105082 | .362603 | 605.5 | .103862 | .269594 | 503.0 | .109394 | .126410 |
| 705.9 | .105416 | .360276 | 603.4 | .104072 | .267804 | 500.9 | .117895 | .132164 |
| 703.8 | .105277 | .358163 | 601.3 | .104146 | .264677 | 498.8 | .113706 | .123876 |
| 701.7 | .104913 | .357719 | 599.2 | .104146 | .262020 | 496.7 | .110863 | .117214 |
| 699.6 | .105514 | .358462 | 597.1 | .104177 | .259779 | 494.6 | .115173 | .117670 |

## ANNEXE (B)

### PROGRAMME DE CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES N ET K:

```

C*****
C*****Programme calcul des paramètres optiques N, K,alpha *****
C*****
PROGRAM calcul des parametres optiques N et K
PARAMETER (Nmax=10000)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
CHARACTER *9 input,output
COMMON/fich/input,output
COMMON/para/ep,ans,ira,ind
COMMON/vect/fn1(Nmax),fk1(Nmax),fn2(Nmax),fk2(Nmax)
C-----
5 WRITE(*,*)'Tapez (1) ou (2) pour:'
WRITE(*,*) 1) Visible'
WRITE(*,*) 2) Infra-Rouge'
WRITE(*,*) -----'
READ(*,*)in
IF(in.ne.1.and.in.ne.2) goto 5
C---Ouverture des fichiers de travail
WRITE(*,*)'Fichier Données (max 9 caract):?'
READ(*,10)input
OPEN(10,FILE=INPUT,STATUS='UNKNOWN')
WRITE(*,*)'Fichier Résultats (max 9 caract):?'
READ(*,10)output
OPEN(11,FILE=OUTPUT,STATUS='UNKNOWN')
10 FORMAT(10a)
C---Lecture du Fichier de donnees
IF(in.eq.1)then
CALL Visi
ELSE
CALL InRo
ENDIF
STOP
END
C*****
C Programme calcul des parametres optiques N et K dans le visible
C*****
SUBROUTINE Visi
=====
C
PARAMETER (Nmax=10000)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
CHARACTER *9 input,output
COMMON/fich/input,output
DATA ZERO,UN,PI/0.0D0,1.0D0,3.1415926533589793/
C-----
REWIND(10)
READ(10,*)
READ(10,*)mm
READ(10,*)
READ(10,*)ep
READ(10,*)
READ(10,*)
READ(10,*)
ep=ep*1.0e-06
REWIND(11)
WRITE(11,10)
10 FORMAT(S6('-',), 'Lambda(µm)',3x,'N',9x,'K',5x,'Alpha(m-1)',
* 4x,'R',8x,'T',/,

```

## ANNEXE (B)

```

*      56(' ')
DO i=1,nn
  ind=2
  READ(10,*)alm,R,T
  alm=alm*1.0e-9
C----Le calcul de N(lambda), k(lambda) et ALPHA(lambda)
  aK=alm*(DLOG((UN-R)**2/T))/(4.*PI*ep)
  ras=UN-(UN+aK**2)*(((UN-R)/(UN+R))**2)
  if(ras.LT.zero)then
    ind=1
    goto 15
  endif
  aN=(UN+Dsqr(ras))/((UN-R)/(UN+R))
  alph=4.*PI*aK/alm
  eps1=aN**2-aK**2
  eps2=2.*aN*aK
15 continue
  if(ind.NE.1)then
    WRITE(11,20)alm*1e+6,aN,aK,alph,R,T
20  FORMAT(1x,F7.5,1x,2(F9.6),E11.4,2(F9.6))
  endif
ENDDO
RETURN
END
C*****
C  Programme calcul des parametres optiques N et K dans l'infra-rouge
C*****
      SUBROUTINE InRo
C  =====
      PARAMETER (Nmax=10000)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      CHARACTER *9 input,output
      COMMON/fich/input,output
      COMMON/para/ep,ans,ira,ind
      COMMON/vect/fn1(Nmax),fk1(Nmax),fn2(Nmax),fk2(Nmax)
      DATA ZERO,PI,ERR/0.0D0,3.141592653589793,1.0D-4/
C-----
      OPEN(12,FILE='f1',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN(13,FILE='f2',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN(14,FILE='f3',STATUS='UNKNOWN')
C----Lecture des donnees
      REWIND(10)
      READ(10,*)
      READ(10,*)nn
      READ(10,*)
      READ(10,*)ep
      READ(10,*)
      READ(10,*)
      READ(10,*)
      ep=ep*1.0e-06
      ans=1.54
C----Determination des intervalles retenues
      WRITE(11,5)
5  FORMAT(58(' '),/,'Lambda(µm)',3x,'N',9x,'K',5x,'Alpha(m-1)',
*      5x,'R',8x,'T',/,
*      58(' '))
      DO ii=1,nn
        print*, 'Point n°:----->',ii

```

## ANNEXE (B)

```

READ(10,*)alm,R,T
alm=alm*1.0e-9
nnc=1
ind=2
10 continue
kk=ind
if(ind.ge.4)then
ik=kk/2
ck=float(kk)/2.
if(ck.eq.float(ik))then
kk=4
else
kk=5
endif
endif
15 nlim=100
IF(nnc.GE.1.and.nnc.LE.nlim)THEN
and=1.0
anf=5.0
pasn=0.05
akd=0.00
akf=0.50
pask=0.05
rewind(12)
rewind(14)
nms=0
nm=0
DO ic=1,nnc
if(ind.gt.2)then
read(14,*)alm,R,T,an,ak
endif
if(kk.eq.5)then
CALL ReIn (kk,12,nm,akd,akf,pask,an,ak,akk,alm,R,T)
else
CALL ReIn (kk,12,nm,and,anf,pasn,an,ak,akk,alm,R,T)
endif
nms=nms+nm
ENDDO
ELSE
if(nnc.gt.nlim)then
nnc=10
goto 15
endif
goto 60
ENDIF
C---Determination des nouveaux intervalles
IF(nms.GE.1.and.nms.LE.nlim)THEN
pasn=0.01
pask=0.01
rewind(12)
rewind(13)
nss=0
DO ij=1,nms
read(12,*)a1,a2
if(kk.eq.5)then
CALL ReIn (kk,13,nk,a1,a2,pask,an,ak,akk,alm,R,T)
else
CALL ReIn (kk,13,nk,a1,a2,pasn,an,ak,akk,alm,R,T)

```

## ANNEXE (B)

```

endif
nss=nss+nk
ENDDO
ELSE
goto 60
ENDIF
C-----Calcul des parametres optiques K et N
IF(nss.GE.1.and.nss.LE.nlim)THEN
rewind(13)
rewind(14)
nc=0
DO ik=1,nss
read(13,*)an1,an2
CALL DICO (kk,an1,an2,ann,akk,ak,alm,R,T)
if(kk.eq.4)akk=ak
eps1=ann**2-akk**2
eps2=2.*ann*akk
alp=4.*pi*akk/alm
IF(eps1.GT.ZERO)THEN
nc=nc+1
write(14,*)alm,R,T,ann,akk
if(ind.eq.4)then
fn1(nc)=ann
fk1(nc)=akk
endif
if(ind.ge.5)then
fn2(nc)=ann
fk2(nc)=akk
endif
ENDIF
ENDDO
ELSE
goto 60
ENDIF
C-----Test de convergence
if(ind.ge.5)then
do i=1,nc
difn=DABS(fn2(i)-fn1(i))
difk=DABS(fk2(i)-fk1(i))
if(difn.GE.ERR.or.difk.GE.ERR)then
do j=1,nc
fn1(j)=fn2(j)
fk1(j)=fk2(j)
enddo
goto 40
endif
enddo
akk=fk2(nc)
ann=fn2(nc)
IF(akk.GE.akkd.AND.akk.LE.akkf)THEN
IF(ann.GE.annf.AND.ann.LE.annf)THEN
print*, 'iter: ---<>', ind-3
WRITE(*,30)ann,akk
ep1=1.24125d-6/alm
ep2=alp**2
write(15,*)ep1,ep2
WRITE(11,30)alm*1e+6,ann,akk,alp,R,T
30 FORMAT(1x,F7.5,1x,2(F9.6),E11.4,2(F10.6))

```

## ANNEXE (B)

```

ENDIF
ENDIF
goto 60
endif
40 if(ind.Le.300)then
nnc=nc
ind=ind+1
goto 10
endif
60 continue
ENDDO
RETURN
END

```

C-----  
C---Recherche des intervalle de solutions  
C-----

SUBROUTINE ReIn (kk,mr,nm,adn,arn,pas,ann,ak,akk,alm,R,T)

C=====

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON/para/ep,ans,ira,ind
DATA ZERO/0.0D0/

```

C-----

```

ira=1
i=0
an1=adn
10 an2=an1+pas
if(an2.GT.arn) goto 50
if(kk.eq.2)then
CALL Fon2 (an1,akk,alm,R,T,F21)
CALL Fon2 (an2,akk,alm,R,T,F22)
F1=F21
F2=F22
else if(kk.eq.3)then
CALL Fon3 (an1,ak,akk,alm,R,T,F31)
CALL Fon3 (an2,ak,akk,alm,R,T,F32)
F1=F31
F2=F32
else
if(kk.eq.5)then
CALL Fon45(ann,an1,alm,R,T,F41,F51)
CALL Fon45(ann,an2,alm,R,T,F42,F52)
F1=F51
F2=F52
else
CALL Fon45(an1,ak,alm,R,T,F41,F51)
CALL Fon45(an2,ak,alm,R,T,F42,F52)
F1=F41
F2=F42
endif
endif
C---test d'intervalle
pr=F1*F2
IF(pr.LT.zero)then
i=i+1
write(mr,")an1,an2
endif
an1=an2
goto 10

```

## ANNEXE (B)

```

50 mm=i
  RETURN
  END
C-----
C---Méthode de Mueller (Méthode de dichotomie)
C-----
  SUBROUTINE DICO (kk,an1,an2,amm,akk,ak,alm,R,T)
C  =====
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  COMMON/para/ep,ans,ira,ind
  DATA ZERO,ERR/0.0D0,1.0D-6/
C-----
  ira=2
10  amm=(an1+an2)/2.0
  if(kk.eq.2)then
    CALL Fon2 (an1,akk,alm,R,T,F21)
    CALL Fon2 (amm,akk,alm,R,T,F2m)
    F1=F21
    Fm=F2m
  else if(kk.eq.3)then
    CALL Fon3 (an1,ak,akk,alm,R,T,F31)
    CALL Fon3 (amm,ak,akk,alm,R,T,F3m)
    F1=F31
    Fm=F3m
  else
    if(kk.eq.5)then
      CALL Fon45(amm,an1,alm,R,T,F41,F51)
      CALL Fon45(amm,amm,alm,R,T,F4m,F5m)
      F1=F51
      Fm=F5m
    else
      CALL Fon45(an1,ak,alm,R,T,F41,F51)
      CALL Fon45(amm,ak,alm,R,T,F4m,F5m)
      F1=F41
      Fm=F4m
    endif
  endif
C-----test d'intervalle
  pr=F1*Fm
  IF(pr.LT.zero)then
    an2=amm
    goto 10
  else if(pr.LE.err)then
    if(kk.eq.5)then
      amm=amm
      akk=amm
    else
      amm=amm
    endif
    goto 50
  else
    an1=amm
    goto 10
  endif
50 RETURN
  END

```

# ANNEXE (B)

C  
C-----Les fonctions F2, F3, F4 et F5  
C-----

SUBROUTINE Fon2 (an,akk,alm,R,T,F2)

=====

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON/para/ep,ans,ira,ind

DATA UN,PI/1.D0,3.1415926533589793/

C  
-----  
an2=an\*\*2  
ans2=ans\*\*2  
dl=2.\*PI\*an\*ep/alm  
A2=(un+an2)\*(an2+ans2)+(un-an2)\*(an2-ans2)\*DCOS(2.\*dl)  
B2=2.\*ans\*((un+an2)\*2.\*dl-(un-an2)\*DSIN(2.\*dl))  
B3=(an2+ans2)\*2.\*dl+(an2-ans2)\*DSIN(2.\*dl)  
F2=A2+2.\*ans\*an2\*((B2/B3)\*((un-R-T)/T)-2.\*((un+R)/T))  
aKK=2.\*ans\*an2\*(un-R-T)/(B3\*T)  
RETURN  
END

C  
SUBROUTINE Fon3 (an,ak,akk,alm,R,T,F3)

=====

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON/para/ep,ans,ira,ind

DATA ZERO,UN,PI/0.0D0,1.D0,3.1415926533589793/

C  
-----  
an2=an\*\*2  
ans2=ans\*\*2  
dl=2.\*PI\*an\*ep/alm  
A2=(un+an2)\*(an2+ans2)+(un-an2)\*(an2-ans2)\*DCOS(2.\*dl)  
B2=2.\*ans\*((un+an2)\*2.\*dl-(un-an2)\*DSIN(2.\*dl))  
B3=(an2+ans2)\*2.\*dl+(an2-ans2)\*DSIN(2.\*dl)  
C2=2.\*((un+an2)\*(an2+ans2)\*dl\*\*2+(an2\*\*2-ans2)\*(DSIN(dl))\*\*2)/an2  
C3=4.\*ans\*(dl\*\*2-(DSIN(dl))\*\*2)  
F3=A2+B2\*aK+C2\*aK\*\*2-4.\*ans\*an2\*((un+R)/T)  
if(ira.eq.2)then  
rap=(un+8.\*ans\*an2\*C3\*(un-R-T)/(T\*B3\*\*2))  
if(rap.lt.zero)then  
aKK=aK  
goto 10  
endif  
aKK=(B3/(2.\*C3))\*(Dsqrt(rap)-un)  
endif  
10 RETURN  
END

C  
SUBROUTINE Fon45 (an,ak,alm,R,T,F4,F5)

=====

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

COMMON/para/ep,ans,ira,ind

DATA UN,PI/1.D0,3.1415926533589793/

C  
-----  
an2=an\*\*2  
ans2=ans\*\*2  
ak2=aK\*\*2  
A1=an2+ak2  
B1=an2+ans2+ak2  
C1=an2-ans2+ak2

## ANNEXE (B)

```

D1=an*ans
E1=-ans*ak
F1=un+an2+ak2
G1=un-an2-ak2
dl=2.*pi*an*ep/alm
alp=4.*pi*ak/alm
rpt=(F1*(B1*DCOSH(alp*ep)+2.*D1*DSINH(alp*ep))+
* G1*(C1*DCOS(2.*dl)+2.*E1*DSIN(2.*dl)))/(4.*ans*A1)
rmt=(an*(B1*DSINH(alp*ep)+2.*D1*DCOSH(alp*ep))+
* ak*(C1*DSIN(2.*dl)-2.*E1*DCOS(2.*dl)))/(2.*ans*A1)

```

c

```

F4=rpt-((un+R)/T)
F5=rmt-((un-R)/T)
RETURN
END

```

C\*\*\*\*\*FIN DU PROGRAMME\*\*\*\*\*

### FICHER DES RESULTATS:

| $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ ) | N        | K       | $\alpha(\text{m}^{-1})$ | R       | T       |
|-----------------------------|----------|---------|-------------------------|---------|---------|
| .80000                      | 1.407296 | .326907 | .5135E+07               | .046215 | .325744 |
| .79790                      | 1.834282 | .240416 | .3786E+07               | .093169 | .385631 |
| .79580                      | 1.834138 | .238596 | .3768E+07               | .093051 | .387180 |
| .79370                      | 1.834535 | .238782 | .3781E+07               | .093117 | .386125 |
| .79160                      | 1.839494 | .237133 | .3764E+07               | .093729 | .386852 |
| .78950                      | 1.841738 | .237830 | .3786E+07               | .094083 | .384921 |
| .78750                      | 1.839511 | .236558 | .3775E+07               | .093701 | .386070 |
| .78540                      | 1.841174 | .236614 | .3786E+07               | .093939 | .385020 |
| .78330                      | 1.842602 | .236771 | .3798E+07               | .094149 | .383868 |
| .78120                      | 1.848373 | .235183 | .3783E+07               | .094882 | .384424 |
| .77910                      | 1.856270 | .234398 | .3781E+07               | .095960 | .383698 |
| .77700                      | 1.851309 | .234341 | .3790E+07               | .095254 | .383583 |
| .77490                      | 1.860702 | .233998 | .3795E+07               | .096568 | .382110 |
| .77280                      | 1.856328 | .233675 | .3800E+07               | .095931 | .382262 |
| .77070                      | 1.862608 | .232522 | .3791E+07               | .096763 | .382204 |
| .76860                      | 1.865905 | .231825 | .3790E+07               | .097196 | .381917 |
| .76650                      | 1.870875 | .231259 | .3791E+07               | .097874 | .381259 |
| .76440                      | 1.870472 | .231803 | .3811E+07               | .097844 | .379811 |
| .76240                      | 1.868576 | .231695 | .3819E+07               | .097569 | .379418 |
| .76030                      | 1.874716 | .230393 | .3808E+07               | .098377 | .379571 |
| .75820                      | 1.874078 | .230808 | .3825E+07               | .098307 | .378309 |
| .75610                      | 1.874155 | .230010 | .3823E+07               | .098278 | .378534 |
| .75400                      | 1.881382 | .229075 | .3818E+07               | .099261 | .378082 |
| .75190                      | 1.884428 | .228257 | .3815E+07               | .099655 | .377979 |
| .74980                      | 1.889808 | .227282 | .3809E+07               | .100375 | .377801 |
| .74770                      | 1.892355 | .226691 | .3810E+07               | .100710 | .377462 |
| .74560                      | 1.894119 | .227127 | .3828E+07               | .100983 | .375872 |
| .74350                      | 1.896748 | .226267 | .3824E+07               | .101317 | .375872 |
| .74140                      | 1.897519 | .226655 | .3842E+07               | .101446 | .374458 |
| .73930                      | 1.900384 | .225938 | .3840E+07               | .101821 | .374241 |
| .73730                      | 1.904423 | .224498 | .3826E+07               | .102330 | .374875 |
| .73520                      | 1.905222 | .224278 | .3833E+07               | .102434 | .374251 |
| .73310                      | 1.903744 | .225025 | .3857E+07               | .102258 | .372621 |
| .73100                      | 1.908751 | .225099 | .3870E+07               | .102978 | .371105 |
| .72890                      | 1.911709 | .224537 | .3871E+07               | .103375 | .370669 |

## ANNEXE (B)

|        |          |         |           |         |         |
|--------|----------|---------|-----------|---------|---------|
| .72680 | 1.913817 | .224560 | .3883E+07 | .103678 | .369561 |
| .72470 | 1.913516 | .224797 | .3898E+07 | .103646 | .368454 |
| .72260 | 1.916461 | .223818 | .3892E+07 | .104022 | .368564 |
| .72050 | 1.919424 | .223482 | .3898E+07 | .104431 | .367824 |
| .71840 | 1.918529 | .223960 | .3918E+07 | .104325 | .366461 |
| .71630 | 1.916616 | .224411 | .3937E+07 | .104072 | .365248 |
| .71420 | 1.921780 | .223958 | .3941E+07 | .104791 | .364399 |
| .71210 | 1.921404 | .224214 | .3957E+07 | .104749 | .363259 |
| .71010 | 1.921695 | .224220 | .3968E+07 | .104791 | .362409 |
| .70800 | 1.924048 | .223223 | .3962E+07 | .105082 | .362603 |
| .70590 | 1.926073 | .224159 | .3990E+07 | .105416 | .360276 |
| .70380 | 1.924756 | .225226 | .4021E+07 | .105277 | .358163 |
| .70170 | 1.922249 | .225128 | .4032E+07 | .104913 | .357719 |
| .69960 | 1.926969 | .223503 | .4015E+07 | .105514 | .358462 |
| .69750 | 1.921151 | .225881 | .4070E+07 | .104791 | .355118 |
| .69540 | 1.924121 | .226503 | .4093E+07 | .105246 | .353092 |
| .69330 | 1.922375 | .226085 | .4098E+07 | .104976 | .352965 |
| .69120 | 1.923967 | .227628 | .4138E+07 | .105277 | .349881 |
| .68910 | 1.921890 | .227554 | .4150E+07 | .104976 | .349329 |
| .68700 | 1.924940 | .226942 | .4151E+07 | .105384 | .348907 |
| .68500 | 1.928220 | .227193 | .4168E+07 | .105866 | .347367 |
| .68290 | 1.920763 | .227733 | .4191E+07 | .104823 | .346597 |
| .68080 | 1.922449 | .228101 | .4210E+07 | .105082 | .345033 |
| .67870 | 1.918499 | .229432 | .4248E+07 | .104580 | .342827 |
| .67660 | 1.922047 | .230208 | .4276E+07 | .105125 | .340525 |
| .67450 | 1.917677 | .231004 | .4304E+07 | .104538 | .339059 |
| .67240 | 1.920387 | .230738 | .4312E+07 | .104913 | .338201 |
| .67030 | 1.920189 | .231328 | .4337E+07 | .104913 | .336543 |
| .66820 | 1.919902 | .232177 | .4366E+07 | .104913 | .334558 |
| .66610 | 1.916634 | .232758 | .4391E+07 | .104474 | .333234 |
| .66400 | 1.916165 | .234132 | .4431E+07 | .104474 | .330586 |
| .66200 | 1.912645 | .235265 | .4466E+07 | .104027 | .328614 |
| .65990 | 1.910275 | .236644 | .4506E+07 | .103757 | .326162 |
| .65780 | 1.911355 | .236501 | .4518E+07 | .103904 | .325295 |
| .65570 | 1.902163 | .239010 | .4581E+07 | .102719 | .322101 |
| .65360 | 1.902402 | .238950 | .4594E+07 | .102750 | .321206 |
| .65150 | 1.903138 | .238933 | .4609E+07 | .102854 | .320204 |
| .64940 | 1.904117 | .240700 | .4658E+07 | .103083 | .316913 |
| .64730 | 1.906937 | .241570 | .4690E+07 | .103529 | .314578 |
| .64520 | 1.903749 | .242527 | .4724E+07 | .103124 | .312734 |
| .64310 | 1.902234 | .242871 | .4746E+07 | .102926 | .311490 |
| .64100 | 1.896550 | .244042 | .4784E+07 | .102178 | .309616 |
| .63890 | 1.899567 | .244372 | .4806E+07 | .102624 | .307937 |
| .63690 | 1.900953 | .245797 | .4850E+07 | .102895 | .305103 |
| .63480 | 1.901290 | .246873 | .4887E+07 | .102999 | .302763 |
| .63270 | 1.899055 | .248179 | .4929E+07 | .102750 | .300387 |
| .63060 | 1.899338 | .248802 | .4958E+07 | .102823 | .298611 |
| .62850 | 1.911249 | .222812 | .4455E+07 | .103228 | .329922 |
| .62640 | 1.900658 | .250949 | .5034E+07 | .103124 | .293891 |
| .62430 | 1.900238 | .252069 | .5074E+07 | .103124 | .291580 |
| .62220 | 1.900174 | .252820 | .5106E+07 | .103155 | .289683 |
| .62010 | 1.892795 | .254858 | .5165E+07 | .102219 | .286906 |
| .61800 | 1.899175 | .254877 | .5183E+07 | .103124 | .285302 |
| .61590 | 1.897448 | .256716 | .5238E+07 | .102979 | .282262 |
| .61380 | 1.900350 | .257360 | .5269E+07 | .103425 | .280232 |
| .61180 | 1.907103 | .258285 | .5305E+07 | .104432 | .277585 |

## ANNEXE (B)

|        |          |         |           |         |         |
|--------|----------|---------|-----------|---------|---------|
| .60970 | 1.903840 | .260486 | .5369E+07 | .104090 | .274284 |
| .60760 | 1.899743 | .261586 | .5410E+07 | .103571 | .272342 |
| .60550 | 1.901259 | .262969 | .5458E+07 | .103862 | .269594 |
| .60340 | 1.902518 | .263544 | .5489E+07 | .104072 | .267804 |
| .60130 | 1.902310 | .265397 | .5546E+07 | .104146 | .264677 |
| .59920 | 1.901723 | .266876 | .5597E+07 | .104146 | .262020 |
| .59710 | 1.901507 | .267965 | .5639E+07 | .104177 | .259779 |
| .59500 | 1.903728 | .269544 | .5693E+07 | .104580 | .256795 |
| .59290 | 1.911496 | .270435 | .5732E+07 | .105727 | .254145 |
| .59080 | 1.906208 | .272214 | .5790E+07 | .105082 | .251566 |
| .58870 | 1.912477 | .272557 | .5818E+07 | .105986 | .249657 |
| .58660 | 1.908787 | .275269 | .5897E+07 | .105621 | .245948 |
| .58460 | 1.910835 | .276593 | .5946E+07 | .105986 | .243369 |
| .58250 | 1.909189 | .278740 | .6013E+07 | .105879 | .240151 |
| .58040 | 1.911193 | .280330 | .6069E+07 | .106254 | .237268 |
| .57830 | 1.913319 | .281639 | .6120E+07 | .106630 | .234687 |
| .57620 | 1.915838 | .283656 | .6186E+07 | .107103 | .231351 |
| .57410 | 1.916384 | .284335 | .6224E+07 | .107220 | .229562 |
| .57200 | 1.914015 | .286155 | .6287E+07 | .106995 | .226810 |
| .56990 | 1.919912 | .288091 | .6352E+07 | .107939 | .223369 |
| .56780 | 1.919170 | .288564 | .6386E+07 | .107863 | .221895 |
| .56570 | 1.919845 | .291247 | .6470E+07 | .108119 | .218103 |
| .56360 | 1.917439 | .293135 | .6536E+07 | .107896 | .215342 |
| .56150 | 1.919786 | .294449 | .6590E+07 | .108305 | .212840 |
| .55950 | 1.919167 | .291645 | .6550E+07 | .108048 | .214648 |
| .55740 | 1.954471 | .295778 | .6668E+07 | .113255 | .207207 |
| .55530 | 1.919669 | .299336 | .6774E+07 | .108589 | .205012 |
| .55320 | 1.956051 | .292049 | .6634E+07 | .113257 | .208623 |
| .55110 | 1.913213 | .277489 | .6327E+07 | .106373 | .225279 |
| .54900 | 1.952550 | .295679 | .6768E+07 | .112979 | .203240 |
| .54690 | 1.916268 | .308063 | .7078E+07 | .108663 | .192865 |
| .54480 | 1.918619 | .308866 | .7124E+07 | .109042 | .190943 |
| .54270 | 1.923039 | .310974 | .7201E+07 | .109793 | .187732 |
| .54060 | 1.922488 | .312761 | .7270E+07 | .109831 | .185124 |
| .53850 | 1.895588 | .323657 | .7553E+07 | .106822 | .176135 |
| .53650 | 1.951596 | .308820 | .7233E+07 | .113645 | .184895 |
| .53440 | 1.926483 | .320416 | .7535E+07 | .110885 | .175175 |
| .53230 | 1.887199 | .331313 | .7822E+07 | .106195 | .167154 |
| .53020 | 1.948167 | .315781 | .7484E+07 | .113604 | .175861 |
| .52810 | 1.923383 | .326886 | .7778E+07 | .110885 | .166837 |
| .52600 | 1.921742 | .329142 | .7863E+07 | .110810 | .164054 |
| .52390 | 1.920111 | .331414 | .7949E+07 | .110739 | .161282 |
| .52180 | 1.919114 | .333905 | .8041E+07 | .110772 | .158330 |
| .51970 | 1.895162 | .345074 | .8344E+07 | .108268 | .149874 |
| .51760 | 1.953826 | .331326 | .8044E+07 | .115402 | .156603 |
| .51550 | 1.894134 | .350425 | .8542E+07 | .108518 | .143962 |
| .51340 | 1.921859 | .345222 | .8450E+07 | .111940 | .145524 |
| .51140 | 1.951941 | .339765 | .8349E+07 | .115708 | .147237 |
| .50930 | 1.895442 | .357915 | .8831E+07 | .109252 | .135659 |
| .50720 | 1.926655 | .353472 | .8758E+07 | .113188 | .136454 |
| .50510 | 1.956628 | .347453 | .8644E+07 | .116883 | .138422 |
| .50300 | 1.891089 | .367556 | .9183E+07 | .109394 | .126410 |
| .50090 | 1.961003 | .353327 | .8864E+07 | .117895 | .132164 |
| .49880 | 1.923395 | .366579 | .9235E+07 | .113706 | .123876 |
| .49670 | 1.896389 | .377227 | .9544E+07 | .110863 | .117214 |
| .49460 | 1.930652 | .372955 | .9476E+07 | .115173 | .117670 |

## ANNEXE (B)

|        |          |         |           |         |         |
|--------|----------|---------|-----------|---------|---------|
| .49250 | 1.926821 | .376415 | .9604E+07 | .114916 | .114747 |
| .49040 | 1.959730 | .373441 | .9569E+07 | .119169 | .114447 |
| .48830 | 1.928448 | .385234 | .9914E+07 | .115818 | .107638 |
| .48630 | 1.933976 | .388679 | .1004E+08 | .116834 | .104639 |
| .48420 | 1.933356 | .392206 | .1018E+08 | .117028 | .101805 |
| .48210 | 1.962059 | .342382 | .8925E+07 | .117285 | .130758 |
| .48000 | 1.895013 | .412179 | .1079E+08 | .113547 | .090789 |
| .47790 | 1.967390 | .399498 | .1050E+08 | .122191 | .094268 |
| .47580 | 1.899002 | .421893 | .1114E+08 | .114912 | .084360 |
| .47370 | 1.932109 | .418226 | .1109E+08 | .118983 | .084390 |
| .47160 | 1.934148 | .423570 | .1129E+08 | .119705 | .081081 |
| .46950 | 1.932234 | .430922 | .1153E+08 | .120081 | .077103 |
| .46740 | 1.964450 | .429289 | .1154E+08 | .124211 | .076260 |
| .46530 | 1.889912 | .449660 | .1214E+08 | .116222 | .068845 |
| .46320 | 1.962399 | .440792 | .1196E+08 | .124916 | .070049 |
| .46110 | 1.920213 | .457193 | .1246E+08 | .120849 | .063955 |
| .45910 | 1.916883 | .463659 | .1269E+08 | .121017 | .061041 |
| .45700 | 1.933094 | .473547 | .1302E+08 | .124037 | .056748 |
| .45490 | 1.910159 | .479856 | .1326E+08 | .121694 | .054439 |
| .45280 | 1.907874 | .486988 | .1352E+08 | .122099 | .051639 |
| .45070 | 1.911519 | .494997 | .1380E+08 | .123354 | .048626 |
| .44860 | 1.899720 | .501491 | .1405E+08 | .122518 | .046375 |
| .44650 | 1.896880 | .513114 | .1444E+08 | .123357 | .042786 |
| .44440 | 1.890903 | .521729 | .1475E+08 | .123519 | .040184 |
| .44230 | 1.883061 | .526958 | .1497E+08 | .123110 | .038501 |
| .44020 | 1.879475 | .536390 | .1531E+08 | .123695 | .035917 |
| .43810 | 1.866369 | .544155 | .1561E+08 | .122965 | .033908 |
| .43610 | 1.859312 | .552498 | .1592E+08 | .123061 | .031850 |
| .43400 | 1.854920 | .560697 | .1623E+08 | .123482 | .029880 |
| .43190 | 1.848773 | .567650 | .1652E+08 | .123569 | .028240 |
| .42980 | 1.836629 | .573488 | .1677E+08 | .122841 | .026900 |
| .42770 | 1.830371 | .577151 | .1696E+08 | .122556 | .025914 |
| .42560 | 1.825449 | .581110 | .1716E+08 | .122470 | .024900 |
| .42350 | 1.825771 | .582820 | .1729E+08 | .122717 | .024219 |
| .42140 | 1.810262 | .585309 | .1745E+08 | .121249 | .023533 |
| .41930 | 1.796453 | .592332 | .1775E+08 | .120572 | .022206 |
| .41720 | 1.800328 | .589280 | .1775E+08 | .120621 | .022215 |
| .41510 | 1.788363 | .589298 | .1784E+08 | .119276 | .021884 |
| .41300 | 1.794308 | .586278 | .1784E+08 | .119561 | .021875 |
| .41090 | 1.785401 | .588636 | .1800E+08 | .118859 | .021206 |
| .40890 | 1.784301 | .583270 | .1793E+08 | .118051 | .021574 |
| .40680 | 1.767962 | .586037 | .1810E+08 | .116577 | .020889 |
| .40470 | 1.765983 | .583129 | .1811E+08 | .115981 | .020902 |
| .40260 | 1.761832 | .580552 | .1812E+08 | .115186 | .020881 |
| .40050 | 1.764672 | .572787 | .1797E+08 | .114509 | .021544 |
| .39840 | 1.760482 | .570618 | .1800E+08 | .113762 | .021467 |
| .39630 | 1.758859 | .567648 | .1800E+08 | .113202 | .021489 |
| .39420 | 1.765240 | .562195 | .1792E+08 | .113236 | .021825 |
| .39210 | 1.756272 | .561987 | .1801E+08 | .112194 | .021489 |
| .39000 | 1.755337 | .559291 | .1802E+08 | .111749 | .021467 |
| .38790 | 1.751978 | .556587 | .1803E+08 | .111029 | .021459 |
| .38590 | 1.750228 | .553758 | .1803E+08 | .110476 | .021480 |
| .38380 | 1.750226 | .553233 | .1811E+08 | .110410 | .021136 |
| .38170 | 1.753972 | .545515 | .1796E+08 | .109879 | .021825 |
| .37960 | 1.745386 | .549835 | .1820E+08 | .109436 | .020813 |
| .37750 | 1.747986 | .542272 | .1805E+08 | .108794 | .021480 |

## ANNEXE (B)

|        |          |         |           |         |         |
|--------|----------|---------|-----------|---------|---------|
| .37540 | 1.758562 | .536933 | .1797E+08 | .109359 | .021789 |
| .37330 | 1.746915 | .540921 | .1821E+08 | .108505 | .020827 |
| .37120 | 1.744329 | .538425 | .1823E+08 | .107902 | .020778 |
| .36910 | 1.748022 | .535309 | .1823E+08 | .107945 | .020786 |
| .36700 | 1.749114 | .534546 | .1830E+08 | .107978 | .020462 |
| .36490 | 1.748715 | .534028 | .1839E+08 | .107869 | .020112 |
| .36280 | 1.752035 | .532927 | .1846E+08 | .108119 | .019828 |
| .36080 | 1.740227 | .535291 | .1864E+08 | .107047 | .019155 |
| .35870 | 1.749211 | .531658 | .1863E+08 | .107639 | .019199 |
| .35660 | 1.739117 | .535830 | .1888E+08 | .106986 | .018265 |
| .35450 | 1.708064 | .540117 | .1915E+08 | .104006 | .017442 |
| .35240 | 1.741180 | .535713 | .1910E+08 | .107208 | .017467 |
| .35030 | 1.745933 | .520270 | .1866E+08 | .105891 | .019128 |
| .34820 | 1.730955 | .543692 | .1962E+08 | .107032 | .015753 |
| .34610 | 1.730704 | .539578 | .1959E+08 | .106490 | .015868 |
| .34400 | 1.689160 | .549259 | .2006E+08 | .103093 | .014545 |
| .34190 | 1.724183 | .546517 | .2009E+08 | .106624 | .014366 |
| .33980 | 1.715909 | .549573 | .2032E+08 | .106087 | .013717 |
| .33770 | 1.717561 | .552461 | .2056E+08 | .106641 | .013074 |
| .33560 | 1.711983 | .549331 | .2057E+08 | .105619 | .013074 |
| .33360 | 1.706239 | .549588 | .2070E+08 | .105015 | .012748 |
| .33150 | 1.708622 | .552673 | .2095E+08 | .105677 | .012113 |
| .32940 | 1.714877 | .553000 | .2110E+08 | .106412 | .011745 |
| .32730 | 1.702579 | .553538 | .2125E+08 | .105123 | .011417 |
| .32520 | 1.704636 | .549932 | .2125E+08 | .104882 | .011428 |
| .32310 | 1.689015 | .554239 | .2156E+08 | .103731 | .010778 |
| .32100 | 1.689367 | .558413 | .2186E+08 | .104321 | .010128 |
| .31890 | 1.684908 | .559212 | .2204E+08 | .103945 | .009787 |
| .31680 | 1.673748 | .564788 | .2240E+08 | .103499 | .009103 |
| .31470 | 1.670190 | .570161 | .2277E+08 | .103855 | .008457 |
| .31260 | 1.668627 | .571752 | .2298E+08 | .103909 | .008097 |
| .31060 | 1.677505 | .572964 | .2318E+08 | .105011 | .007765 |
| .30850 | 1.655886 | .586389 | .2389E+08 | .104634 | .006750 |
| .30640 | 1.645049 | .595042 | .2440E+08 | .104779 | .006083 |
| .30430 | 1.635456 | .598188 | .2470E+08 | .104284 | .005737 |
| .30220 | 1.634073 | .608683 | .2531E+08 | .105700 | .005064 |
| .30010 | 1.630163 | .612426 | .2564E+08 | .105881 | .004735 |
| .29800 | 1.779783 | .503170 | .2122E+08 | .107920 | .011424 |

UNIVERSITE DE BLIDA  
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

RESUME :

L'énergie solaire s'est forgée une place très importante dans la panoplie des sources d'énergie actuelles. Or, pour qu'elle soit réellement opérationnelle il faut arriver à convertir ce formidable rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion est réalisée par des dispositifs appelés « cellules solaires » qui sont composés de matériaux photovoltaïques absorbants.

Dans le présent travail, un intérêt particulier a été porté à l'étude des propriétés des lingots  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ . Pour réaliser cela, des manipulations de photoluminescence et de diffraction par rayons X ont été effectuées sur ces lingots. Elles nous ont permis de cerner les propriétés structurales et les défauts intrinsèques présents dans ces composés.

Ensuite, les propriétés optiques des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) par traitement des spectres expérimentaux de transmission et de réflexion dans le visible et l'infrarouge ont été déterminées. Une méthode de calcul très performante qui est celle de MUELLER est utilisée pour l'infrarouge.

MOTS CLES :

- ♦ Cellules solaires
- ♦ Matériaux photovoltaïques
- ♦ Photoluminescence
- ♦ Couches minces

1) Résultats du spectre de diffraction du composé CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| Interval | Start  | End    | Step  | preset Time | preset Count | Mode  | Wavelength | Smooth   | Sensitivity | Corrections | Scan Axis       |        |                  |     |
|----------|--------|--------|-------|-------------|--------------|-------|------------|----------|-------------|-------------|-----------------|--------|------------------|-----|
| 1        | 5.000  | 60.000 | .050  | 1.0         | 0.           | S     | 1.540598   | 0        | 4.00        |             | Theta/Omega 1:1 |        |                  |     |
| K-α      | angle  | D      | I max | I rel       | S rel        | I bgr | low lim    | upp lim  | J total     | J net       | J rel           | FWHM   | sin <sup>2</sup> | K-α |
| 1        | 12.852 | 3.4631 | 118.0 | 121         | 9.21         | .0    | 10.811     | 14.892   | 1278.914    | 828.807     | 255             | 1.4095 | .049475          | 1   |
| 2        | 14.079 | 3.1666 | 561.0 | 604         | 4.22         | .0    | 13.974     | 14.183   | 1986.134    | 1062.417    | 327             | 0.4199 | .059173          | 2   |
| 3        | 23.361 | 1.9427 | 774.0 | 833         | 3.59         | .0    | 23.204     | 23.518   | 2939.590    | 1562.495    | 484             | 0.1249 | .157228          | 3   |
| 4        | 24.865 | 1.8320 | 174.0 | 187         | 7.58         | .0    | 23.731     | 25.999   | 2734.685    | 1540.342    | 474             | 1.3983 | .176801          | 4   |
| 5        | 26.944 | 1.7000 | 185.0 | 199         | 7.35         | .0    | 20.030     | 33.858   | 4501.492    | 3246.246    | 1000            | 3.1075 | .205316          | 5   |
| 6        | 27.750 | 1.6544 | 929.0 | 1000        | 3.28         | .0    | 4395.205   | 8985.205 | .000        | .000        | 0               | .0000  | .216793          | 6   |
| 7        | 34.056 | 1.3755 | 310.0 | 334         | 5.68         | .0    | 1653.932   | 2923.932 | .000        | .000        | 0               | .0000  | .313608          | 7   |
| 8        | 37.599 | 1.2625 | 629.0 | 677         | 2.40         | .0    | 3229.003   | 37.600   | .000        | .000        | 0               | .0000  | .372259          | 8   |
| 9        | 43.358 | 1.1220 | 321.0 | 346         | 5.58         | .0    | 43.057     | 44.220   | 242.084     | 242.367     | 75              | .5878  | .471363          | 9   |
| 10       | 46.699 | 1.0584 | 323.0 | 348         | 5.56         | .0    | 2210.278   | 3050.278 | .000        | .000        | 0               | .0000  | .529641          | 10  |
| 11       | 49.357 | 1.0152 | 236.0 | 254         | 6.51         | .0    | 1496.377   | 2206.377 | .000        | .000        | 0               | .0000  | .575746          | 11  |
| 12       | 52.463 | 0.9714 | 257.0 | 277         | 6.24         | .0    | 51.768     | 53.159   | 2829.237    | 1570.369    | 484             | 3.8103 | .628792          | 12  |
| 13       | 55.201 | 0.9381 | 252.0 | 271         | 6.30         | .0    | 1821.255   | 2361.255 | .000        | .000        | 0               | .0000  | .674302          | 13  |
| 14       | 56.011 | 0.9290 | 250.0 | 269         | 6.32         | .0    | 53.931     | 58.090   | 1221.164    | 1030.782    | 348             | 3.6726 | .687474          | 14  |

2) Résultats du spectre de diffraction du composé Cu(In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

| Interval | Start  | End    | Step  | preset Time | preset Count | Mode  | Wavelength | Smooth   | Sensitivity | Corrections | Scan Axis       |         |                  |     |
|----------|--------|--------|-------|-------------|--------------|-------|------------|----------|-------------|-------------|-----------------|---------|------------------|-----|
| 1        | 5.000  | 60.000 | .050  | 1.0         | 0.           | S     | 1.540598   | 0        | 4.00        |             | Theta/Omega 1:1 |         |                  |     |
| K-α      | angle  | D      | I max | I rel       | S rel        | I bgr | low lim    | upp lim  | J total     | J net       | J rel           | FWHM    | sin <sup>2</sup> | K-α |
| 1        | 13.099 | 3.3989 | 115.0 | 193         | 9.33         | .0    | 9.812      | 13.643   | 349.590     | 350.145     | 242             | 1.9143  | .081363          | 1   |
| 2        | 13.866 | 3.2141 | 334.0 | 560         | 5.47         | .0    | 13.488     | 14.245   | 1371.075    | 749.787     | 519             | .1285   | .057437          | 2   |
| 3        | 23.005 | 1.9711 | 596.0 | 1000        | 4.10         | .0    | 22.857     | 23.152   | 2467.697    | 1295.899    | 897             | .1269   | .157728          | 3   |
| 4        | 27.214 | 1.6844 | 381.0 | 639         | 5.12         | .0    | 26.860     | 27.568   | 2551.413    | 1360.856    | 942             | .1893   | .209134          | 4   |
| 5        | 30.998 | 1.5133 | 169.0 | 284         | 7.69         | .0    | 1250.000   | 1560.000 | .000        | .000        | 0               | .0000   | .259089          | 5   |
| 6        | 33.403 | 1.3992 | 320.0 | 537         | 5.59         | .0    | 1391.115   | 33.450   | .000        | .000        | 0               | .0000   | .303079          | 6   |
| 7        | 36.906 | 1.2827 | 297.0 | 347         | 6.95         | .0    | 36.445     | 37.408   | 1983.479    | 1084.490    | 751             | 1.4010  | .360609          | 7   |
| 8        | 42.463 | 1.1409 | 219.0 | 367         | 6.76         | .0    | 41.317     | 43.821   | 405.320     | 405.960     | 281             | 1.2656  | .455886          | 8   |
| 9        | 44.747 | 1.0942 | 198.0 | 332         | 7.11         | .0    | 1329.287   | 1839.287 | .000        | .000        | 0               | .0000   | .495584          | 9   |
| 10       | 45.838 | 1.0738 | 203.0 | 341         | 7.02         | .0    | 44.999     | 46.676   | 2209.770    | 1255.585    | 869             | 1.5154  | .514615          | 10  |
| 11       | 48.156 | 1.0340 | 210.0 | 352         | 6.90         | .0    | 1285.086   | 1995.086 | .000        | .000        | 0               | .0000   | .554967          | 11  |
| 12       | 52.906 | .9657  | 203.0 | 341         | 7.02         | .0    | 52.597     | 53.215   | 1860.099    | 991.149     | 686             | 10.4637 | .636237          | 12  |
| 13       | 54.566 | .9454  | 226.0 | 379         | 6.65         | .0    | 53.526     | 55.605   | 2496.057    | 1444.429    | 1000            | 2.8972  | .663866          | 13  |

Tous les pics qu'on a trouvé dans les spectres de diffraction appartiennent à la structure chalcopyrite mise à part le (1 1 0) qui appartient à la structure sphalérite (Blende). Mais ce dernier, a une faible intensité, on peut dire alors que tous les composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$  appartiennent à la structure chalcopyrite.

### III.5-DISCUSSION DES RESULTATS:

$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ : Les pics les plus prépondérants dans le spectre de diffraction sont: (112) pour  $2\theta = 26.82^\circ$ , (116) pour  $2\theta = 52.76^\circ$  et (220) pour  $2\theta = 44.55^\circ$ .

$\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$ : Les pics les plus prépondérants dans le spectre de diffraction sont: (204) pour  $2\theta = 46.01^\circ$ , (312) pour  $2\theta = 27.21^\circ$ , (103) pour  $2\theta = 27.73^\circ$ , (400) pour  $2\theta = 66.83^\circ$  et le (532) pour  $2\theta = 109.13^\circ$ .

$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ : Les pics les plus prépondérants dans le spectre de diffraction sont: (116) pour  $2\theta = 55.50^\circ$ , (204) pour  $2\theta = 46.72^\circ$ , (316) pour  $2\theta = 75.20^\circ$ , (512) pour  $2\theta = 93.40^\circ$ , (228) pour  $2\theta = 86.72^\circ$  et le (008) pour  $2\theta = 68.11^\circ$ .

On remarque que le pic (112) commence à s'affaiblir à mesure que la présence d'indium diminue dans les composés  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$ .

Les pics (116), (3 1 10) et (228) n'apparaissent que dans les deux cas limites  $x=0$  et  $x=1$  c-à-d  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ . Le (220) est observé que pour le  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , il n'est plus détecté dans les autres composés. Les pics (204), (103), (512), (532) et (008) sont pratiquement inexistantes dans le  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , ils commencent à prendre de l'importance à mesure que la présence de gallium augmente.

### III.6-CALCUL DE LA DEVIATION DE L'ANGLE $2\theta$ :

Nous savons bien que le composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  appartient au groupe d'espace P42C, à partir de là on peut connaître les plans (hkl) existants ainsi que leurs intensités d'un point de vue théorique.