

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 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 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 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  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  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  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  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

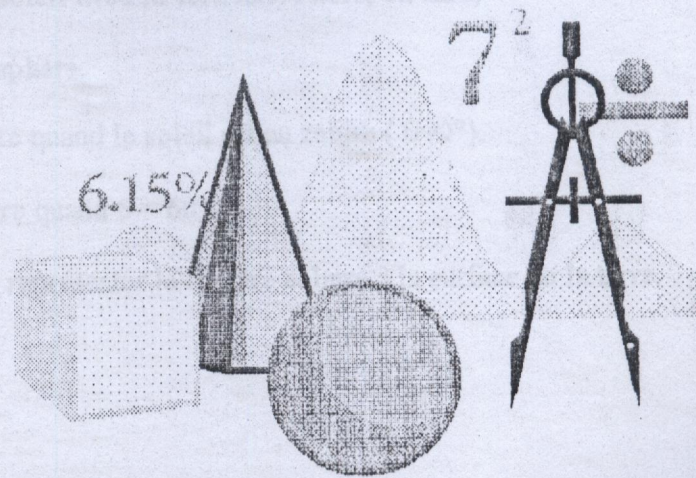
Le choix d'un matériau pour la réalisation d'un composant optoélectronique est évidemment fonction de ses propriétés intrinsèques de sensibilité de l'ocul et de son rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans un premier temps, il faut sélectionner le matériau en fonction de son spectre solaire et de son spectre d'absorption.

LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES  
DANS LES CELLULES SOLAIRES

Dans un premier temps, il faut sélectionner le matériau en fonction de son spectre solaire et de son spectre d'absorption.

Le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique est fonction de la bande interdite de l'absorbant et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Le rendement est maximum pour une bande interdite de 1,1 eV (1) et 1,3 eV (2). Le rendement est minimum pour une bande interdite de 0,5 eV (3) et 2,0 eV (4).

L'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique est fonction de l'absorption intrinsèque du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Le rendement est maximum pour une bande interdite de 1,1 eV (1) et 1,3 eV (2). Le rendement est minimum pour une bande interdite de 0,5 eV (3) et 2,0 eV (4).





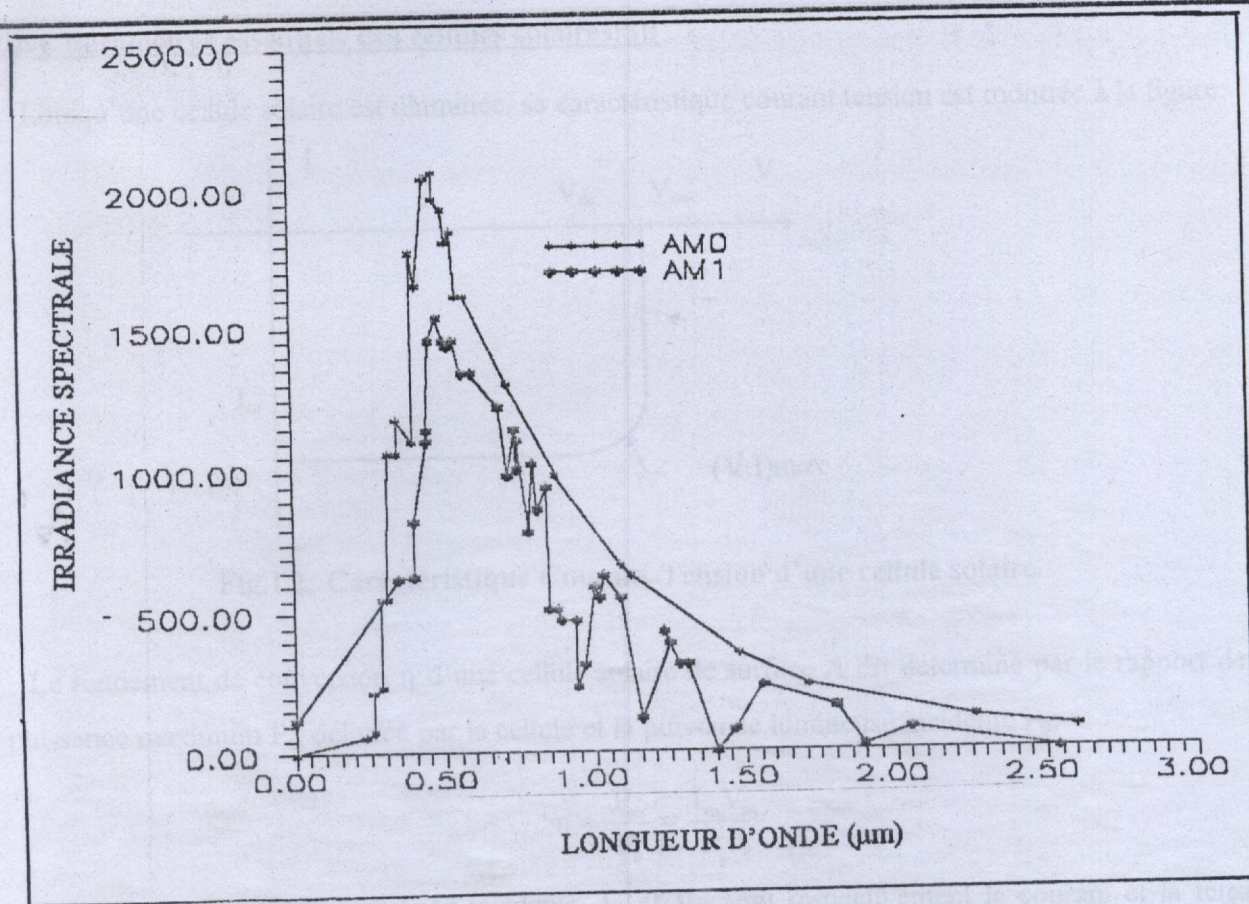


Fig.I.1 Spectre solaire [3]

### 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:

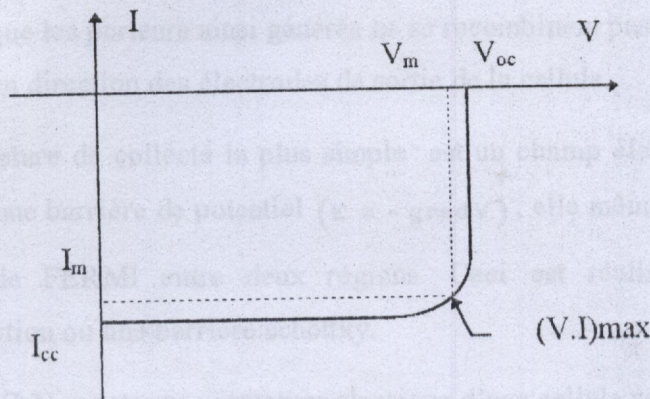


Fig.I.2: Caractéristique Courant-Tension d'une cellule solaire.

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].

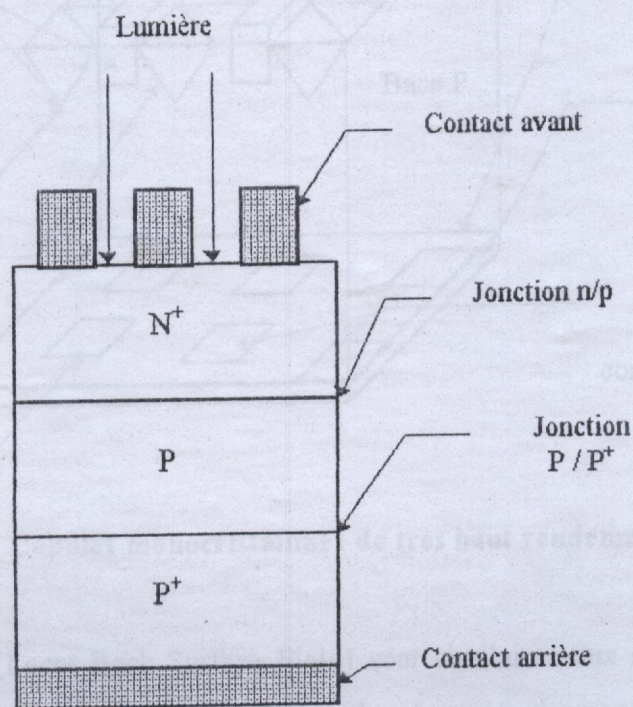


Fig.I.3: Structure de base d'une cellule solaire

**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.

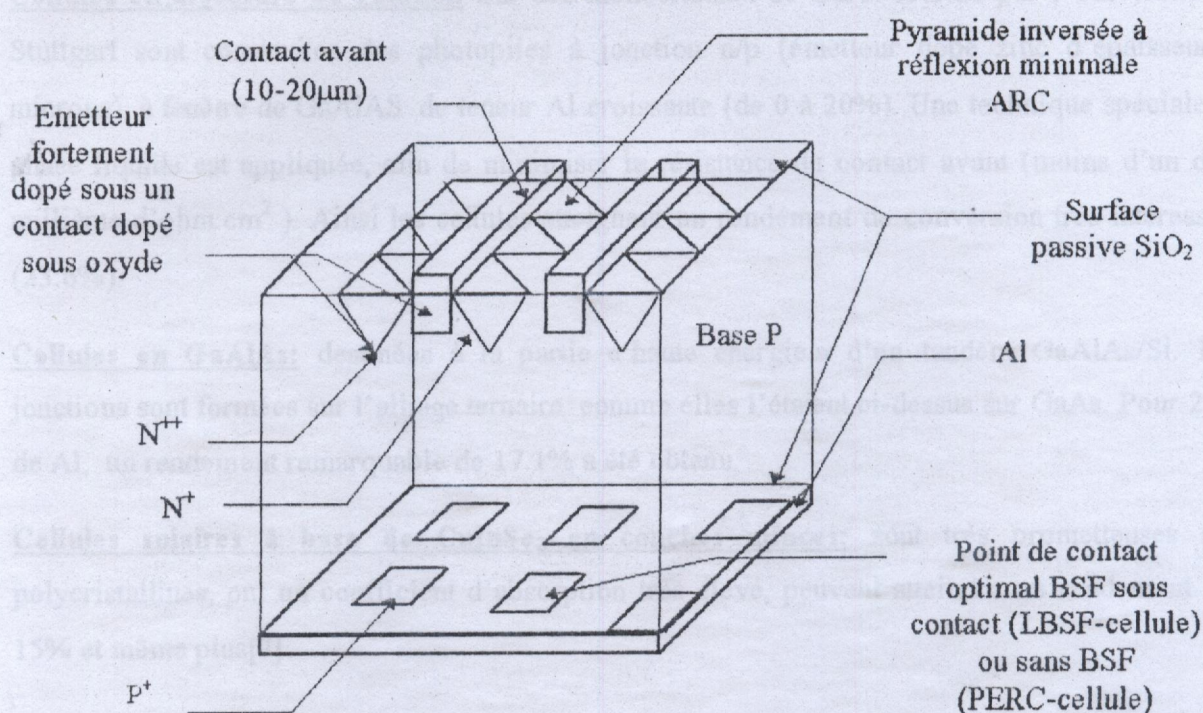


Fig.I.4: Cellules monocristallines de très haut rendement

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).

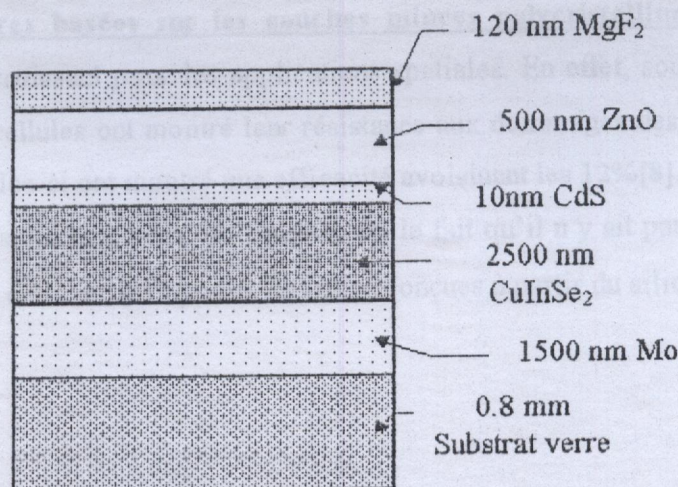


**Chapitre: I LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS LES CELLULES SOLAIRES**

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 :

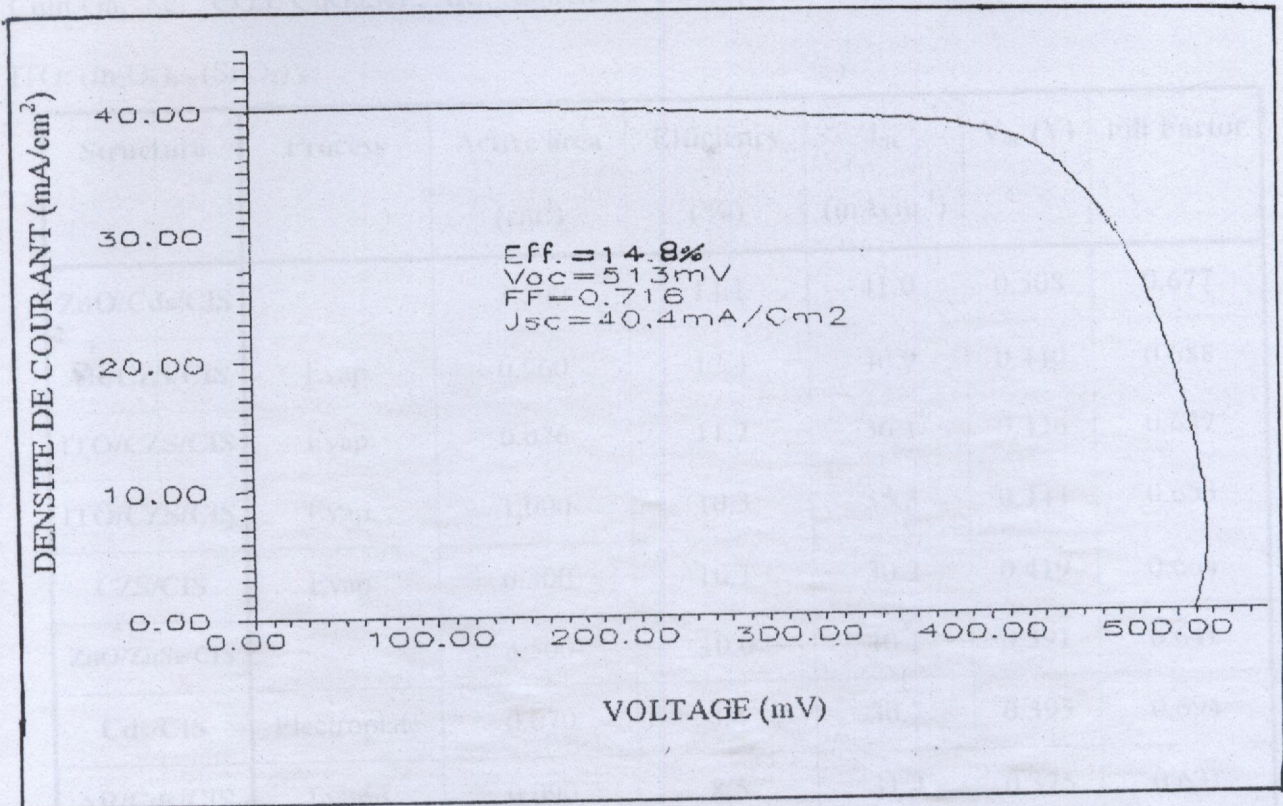


Fig.I.6: Caractéristique de la cellule solaire ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> sous un spectre solaire simulé AM 1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>). Température de la cellule 25°C.

- 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 ( $\text{cm}^2$ )	Efficiency (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-1}$ )	$V_{oc}$ (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 $E_g = 3.3 \text{ eV}$
0.05 $\mu\text{m}$ CdS $E_g = 2.4 \text{ eV}$
Riche en In, $\sigma$ faible 2 $\mu\text{m}$ $\text{CuInSe}_2$ Riche en Cu, $\sigma$ élevée $E_g = 0.95 \div 1.04 \text{ eV}$
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

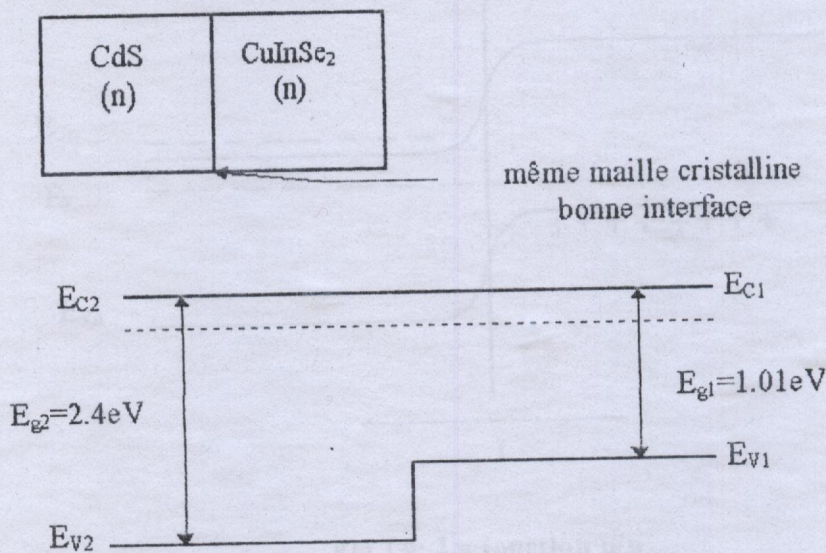


## Chapitre: I LES MATERIAUX PHOTOVOLTAIQUES DANS LES CELLULES SOLAIRES

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].

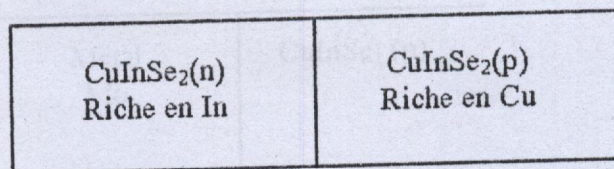
La couche de CdS joue le rôle d'une fenêtre optique. C'est un matériau semi-conducteur dont la largeur de bande interdite est supérieure à celle de la région active (CuInSe<sub>2</sub>(n)). On a appelé le CuInSe<sub>2</sub>(n) une région active car c'est ce matériau qui est le plus important dans la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

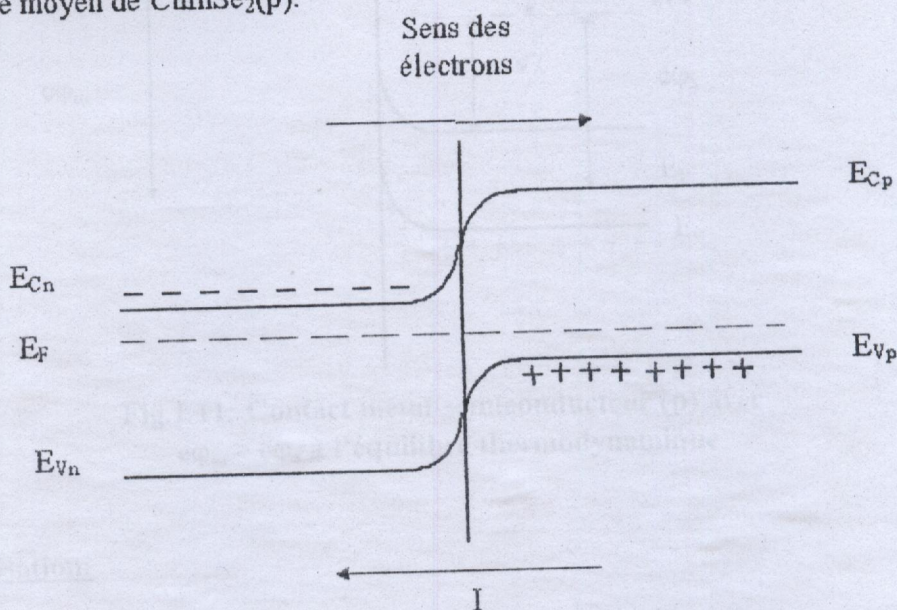
L'hétérojonction CdS/CuInSe<sub>2</sub> substitue la jonction Air/ CuInSe<sub>2</sub>, elle réduit ainsi les états d'interface et contribue à donner un meilleur rendement[13].



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

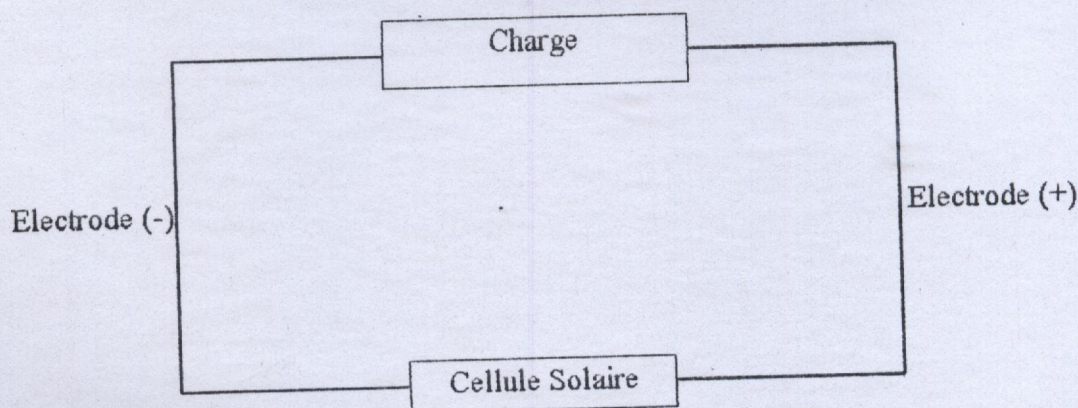


Cette jonction permet de faire passer les électrons ainsi collectés par le  $\text{CuInSe}_2(\text{n})$  vers le contact arrière en par le moyen de  $\text{CuInSe}_2(\text{p})$ .



**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:

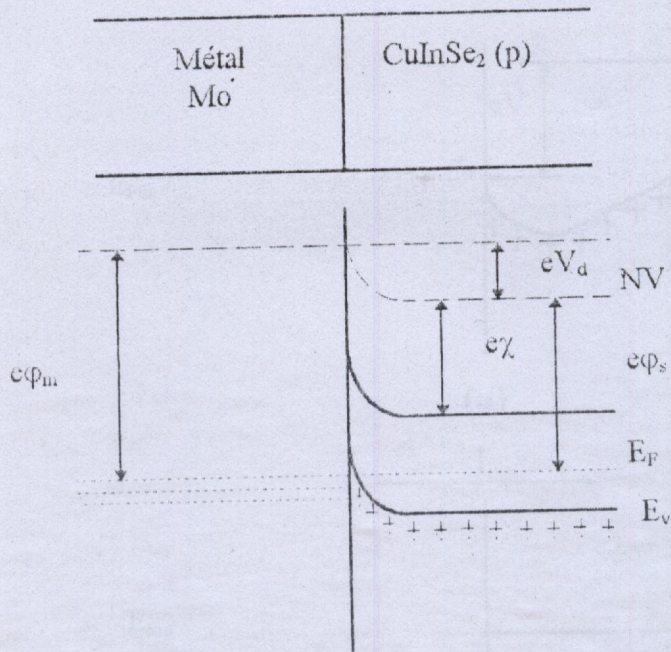
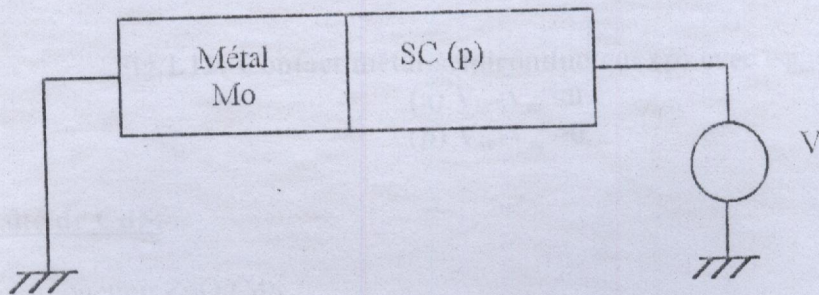


Fig.I.11: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$  à l'équilibre thermodynamique

2) Sous polarisation:





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

1) Sans polarisation:

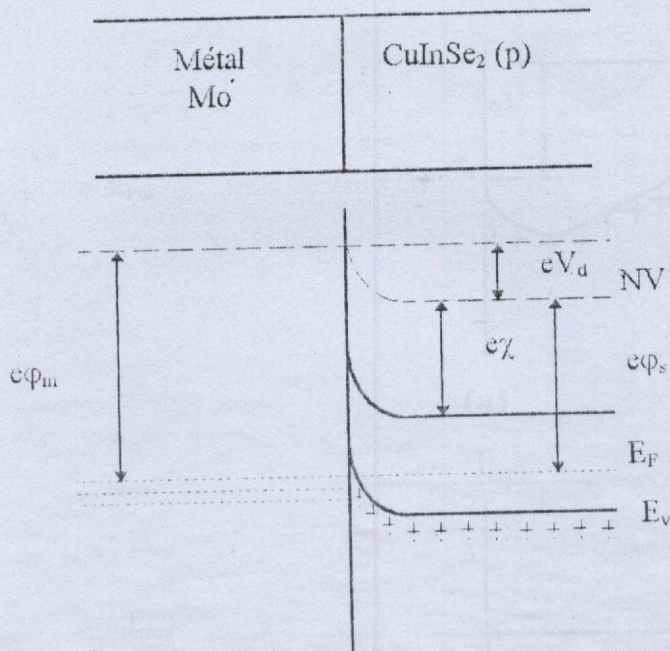
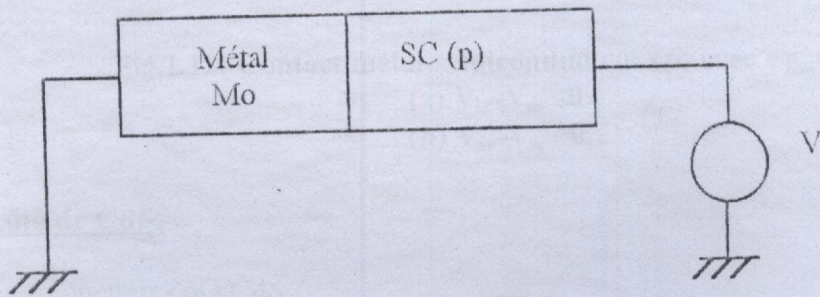


Fig.I.11: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$  à l'équilibre thermodynamique

2) Sous polarisation:





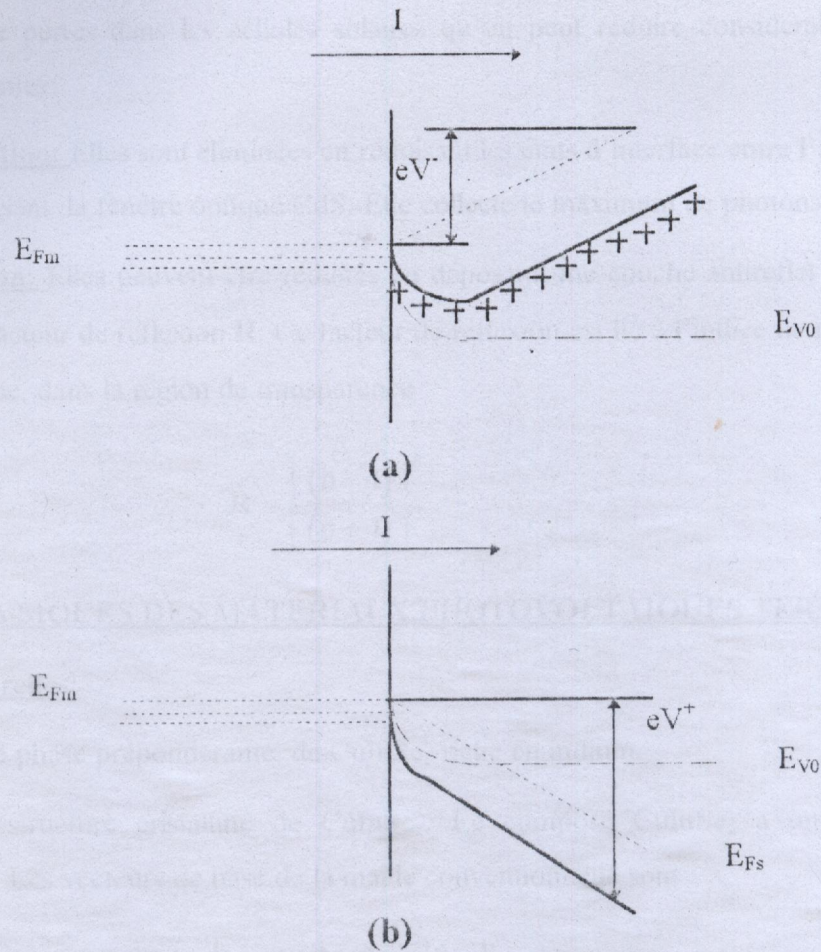


Fig.I.12: Contact métal-semiconducteur (p) avec  $e\phi_m > e\phi_s$

(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

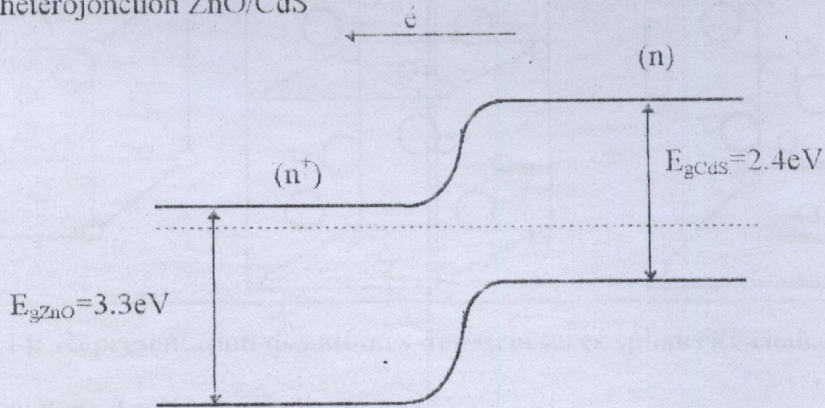


Fig.I.13: Diagramme énergétique de l'hétérojonction ZnO/CdS

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:

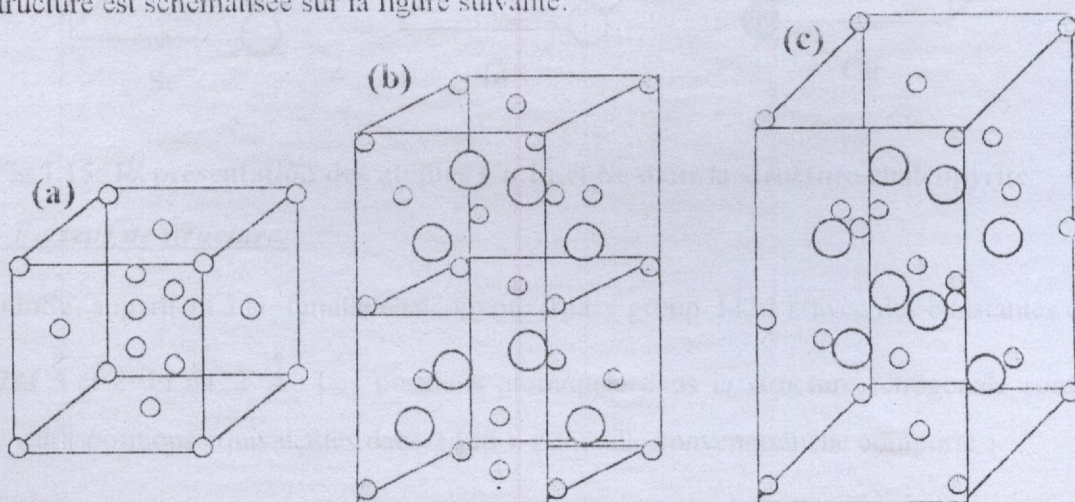


Fig.I.14: Représentation des atomes des structures sphalérite chalcopyrite.

(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  $CuInSe_2$  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  $CuInSe_2$  cristallise à la température ambiante sous la phase chalcopyrite et à haute température ( $\geq 810^\circ C$ ) sous la phase sphalérite.

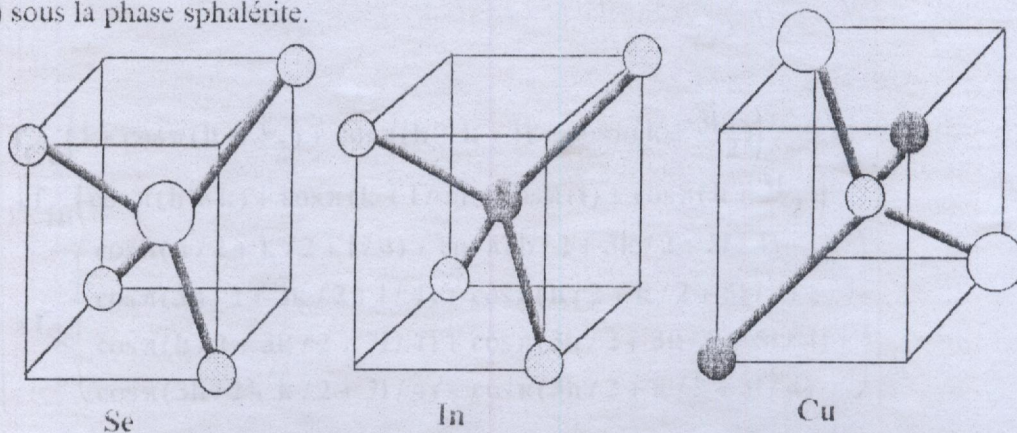


Fig.1.15: Représentation des atomes Cu, In et Se dans la structure chalcopyrite

### 1.8.1.1-Facteur de structure:

Le  $CuInSe_2$  appartient à la famille chalcopyrite (space group  $I\bar{4}2d$ ), 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  $I\bar{4}2d$  ). 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).

### 1.3.1.3-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:\CARINEV3\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].



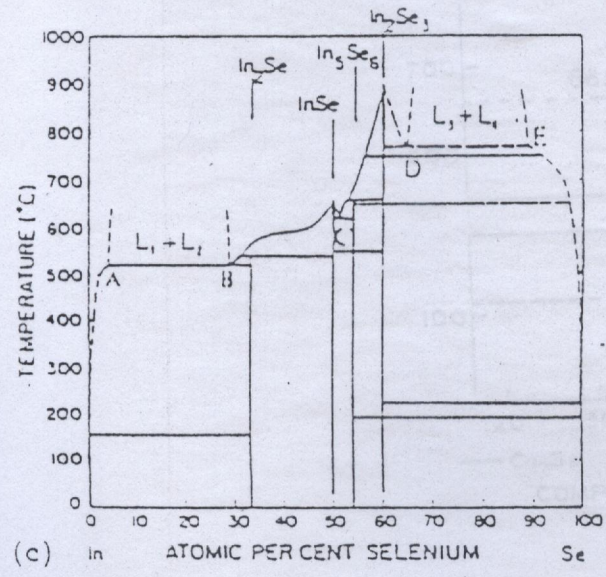
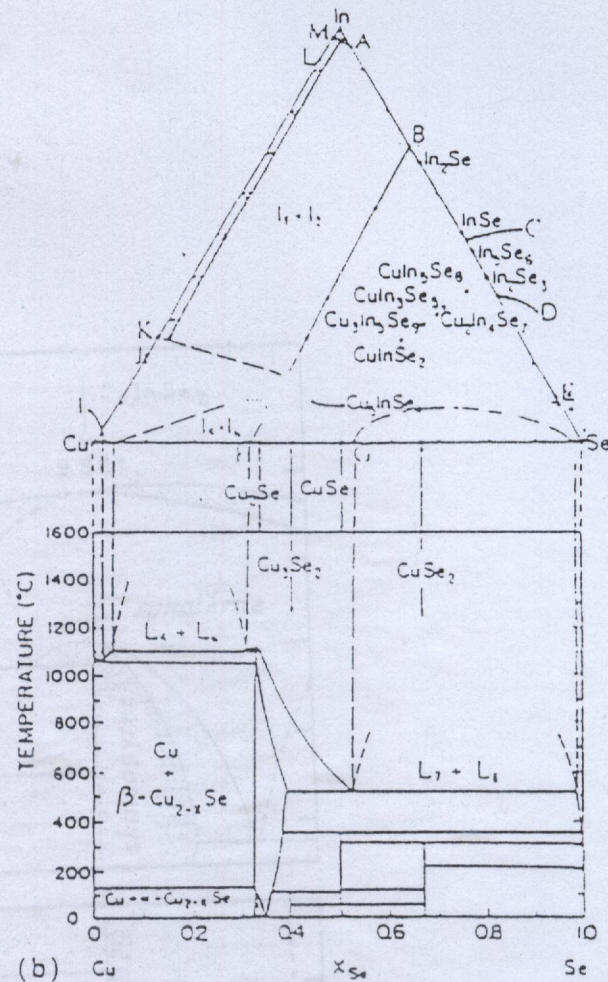
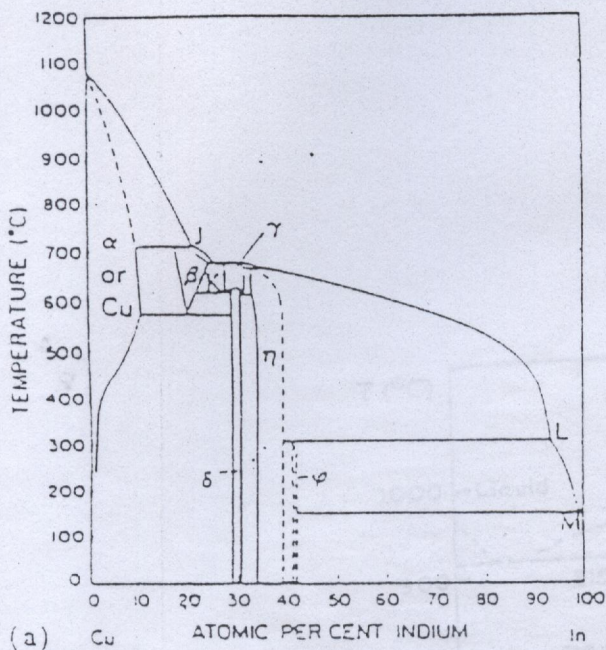
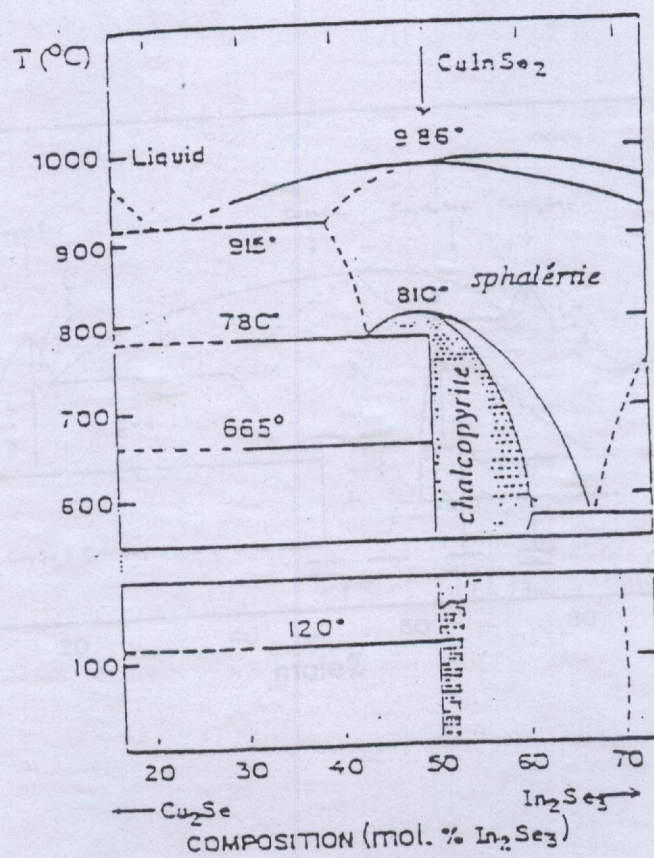


Fig.I.16: Diagramme des phases des composés ternaires d'après Palatnik et al.[16]





**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 :

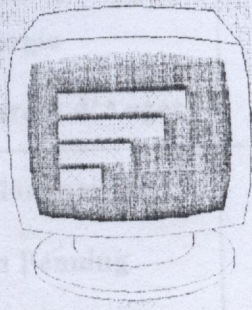
Il existe différentes techniques permettant d'étudier les propriétés d'un matériau d'après la nature de la particule incidente et celle émise (1).

LA PHOTOLUMINESCENCE

Fig. II.3: 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 Luminescence Raman	Photo-emission Auger	Photo-stimulé Cathodoluminescence
	Electron	Résonance Cyclotron Photo-emission inverse	Electronique	Electron stimulé
	Positron	Potentiel apparent Positron annihilé	Potentiel app.	Désorption
	Ion	Chémiluminescence	Neutralsité	Ions Secondaire
	Atome		Ionisation	

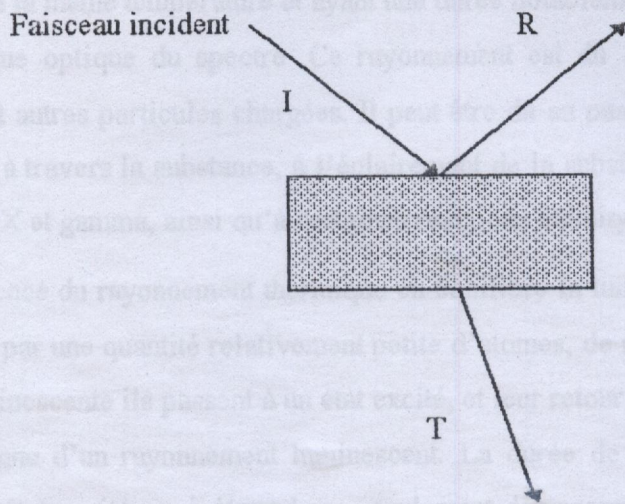




**LA PHOTOLUMINESCENCE**

**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 <i>Luminescence</i> Raman Résonance Cyclotron	Photo - émission  Auger	Photon stimulé  Désorption
	Electron Positron	Photo-émission inverse Potentiel apparent Positron annihilé	Electron par perte d'énergie  Potentiel apparent d'Auger	Electron stimulé  Désorption
	Ion Atome	Chimioluminescence	Neutralisation ionique  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 luminescente ils passent à un état excité, et leur retour à l'état normal ou à un état moins excité s'accompagne d'un rayonnement luminescent. La durée de la luminescence est déterminée par la durée de l'état excité , qui dépend non seulement des propriétés de la substance luminescente, 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:

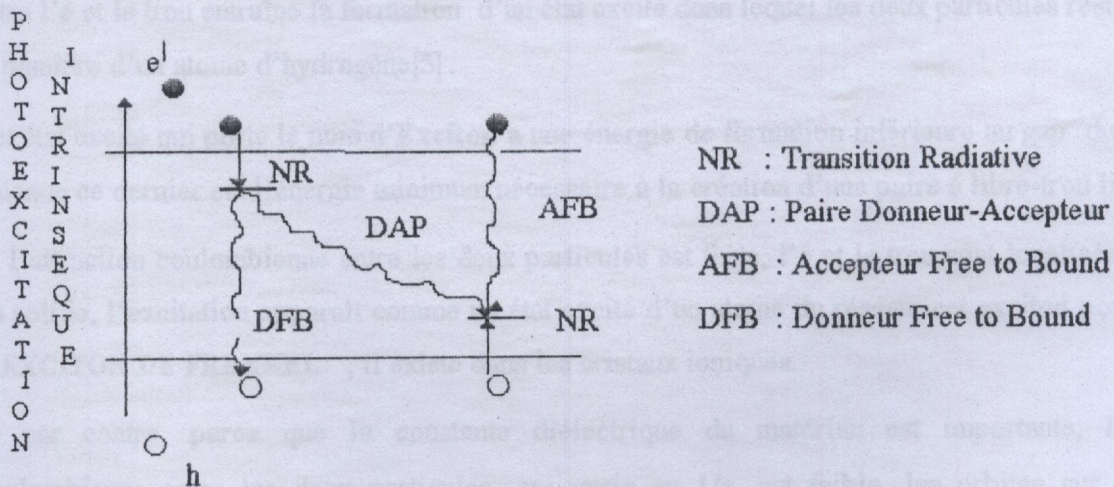


- 1) Les informations concernant les donneurs et les accepteurs, ne peuvent être obtenues que si les particules électroniques sont refroidies dans ces centres. Une fois les électrons sont thermiquement libérés, c.à.d à 300K dans un SC, les impuretés s'ionisent et on ne peut alors distinguer la nature 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.



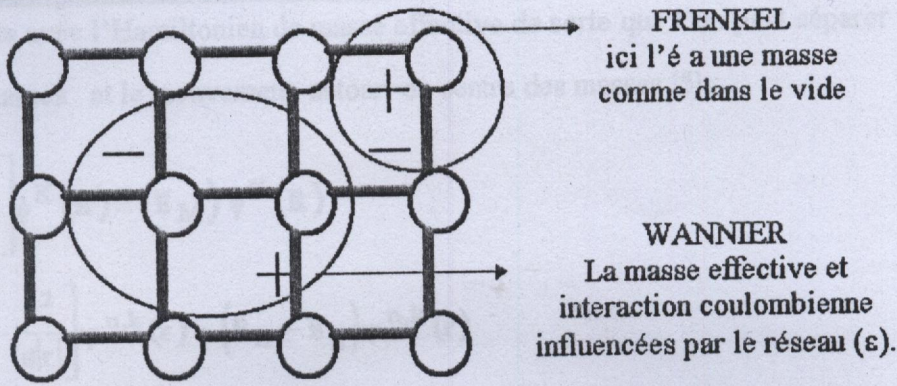


Fig.II.3: Illustration de l'exciton de FRENKEL et de l'exciton de WANNIER dans un solide

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  $A_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{V^{1/2}} \cdot \frac{8\pi^{1/2}}{a^{5/2}} \cdot \frac{1}{[\mathbf{k}^2 + a_0^2]^2}$



$a_0^*$  est le rayon de Bohr du niveau fondamental qui peut s'exprimer en fonction du rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène [5].

$$a_0^* = \frac{4\pi \cdot \epsilon \cdot h^2}{\mu \cdot e^2} = a_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot \frac{m}{\mu} \quad (\text{II.10})$$

A partir des résultats obtenus, on peut écrire les expressions des fonctions d'onde et des états d'énergie des excitons comme suit:

$$\phi = e^{ikR} \sum_k A_0(\mathbf{k}) \cdot U(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \cdot e^{ikr}$$

$$E = E_g + \frac{\eta^2 K^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2} \quad \text{pour } E < E_g \quad (\text{II.11})$$

$$E = E_g + \frac{\eta^2 K^2}{2M} + \frac{\eta^2 K^2}{2\mu} \quad \text{pour } E > E_g \quad (\text{II.12})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  (et par suite  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$   $\epsilon = \epsilon_1 - j\epsilon_2$ ) au voisinage d'un point critique est considérablement modifié par la présence des états excitons discrets, et d'autre part au dessus du gap par la présence d'excitons libres.

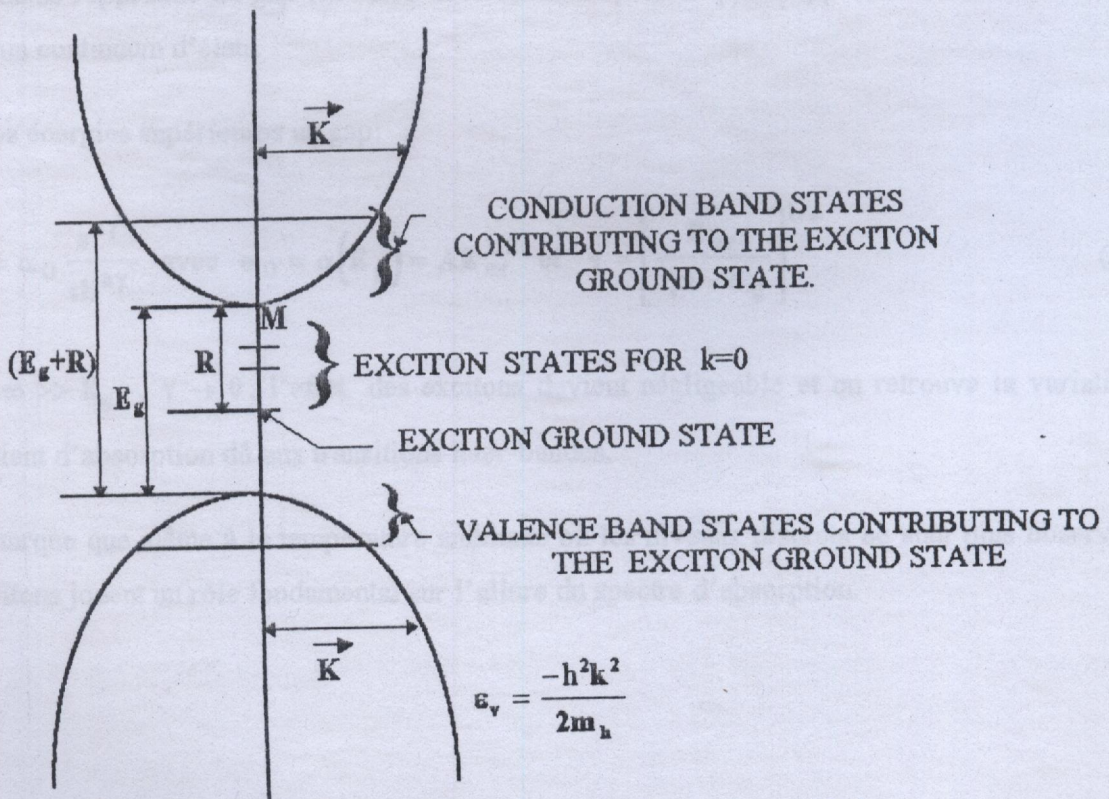


Fig.II.4: Illustration des niveaux excitoniques dans un SC



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.

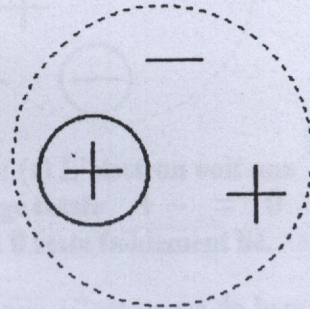


Fig.II.5: Complexe Exciton-donneur ionisé (D<sup>+</sup>X):

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:



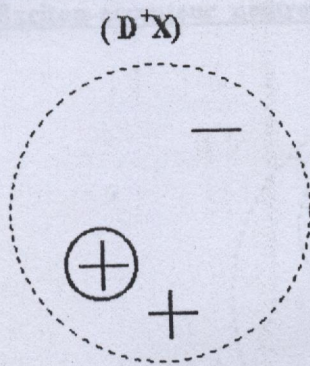


Fig.II.6: (b) L'électron gravite autour d'une charge totale +2, il reste fortement lié.

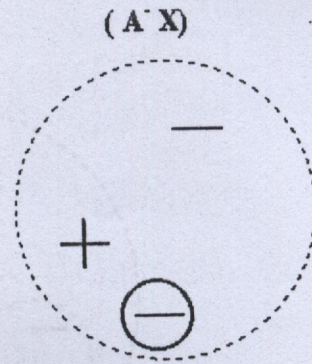


Fig.II.6: (a) L'électron voit une charge totale  $+ - = 0$  dont il reste faiblement lié.

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:

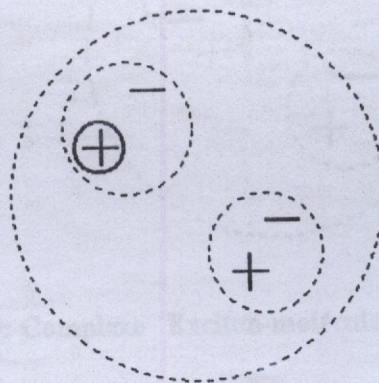


Fig.II.7: Complexe Exciton-Donneur neutre ( $D^0 X$ )



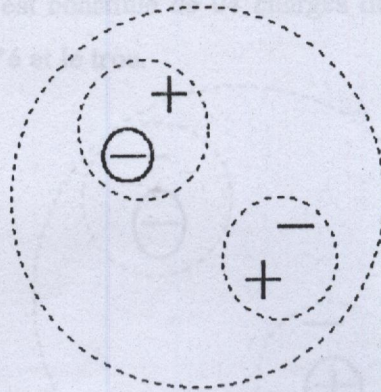
II.5.5-Complexe Exciton-accepteur neutre( $A^0X$ ):

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.

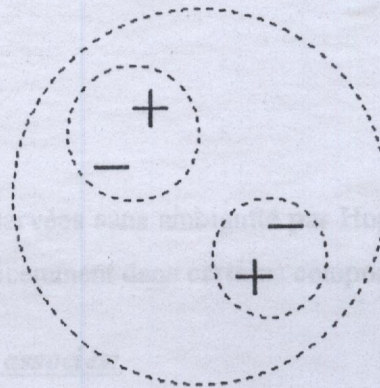


Fig.II.9: Complexe Exciton-molécule excitonique (XX)



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.

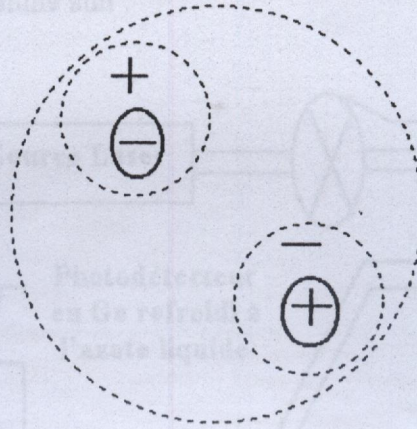


Fig.II.10: Complexe Donneur - Accepteur (D.A)

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:

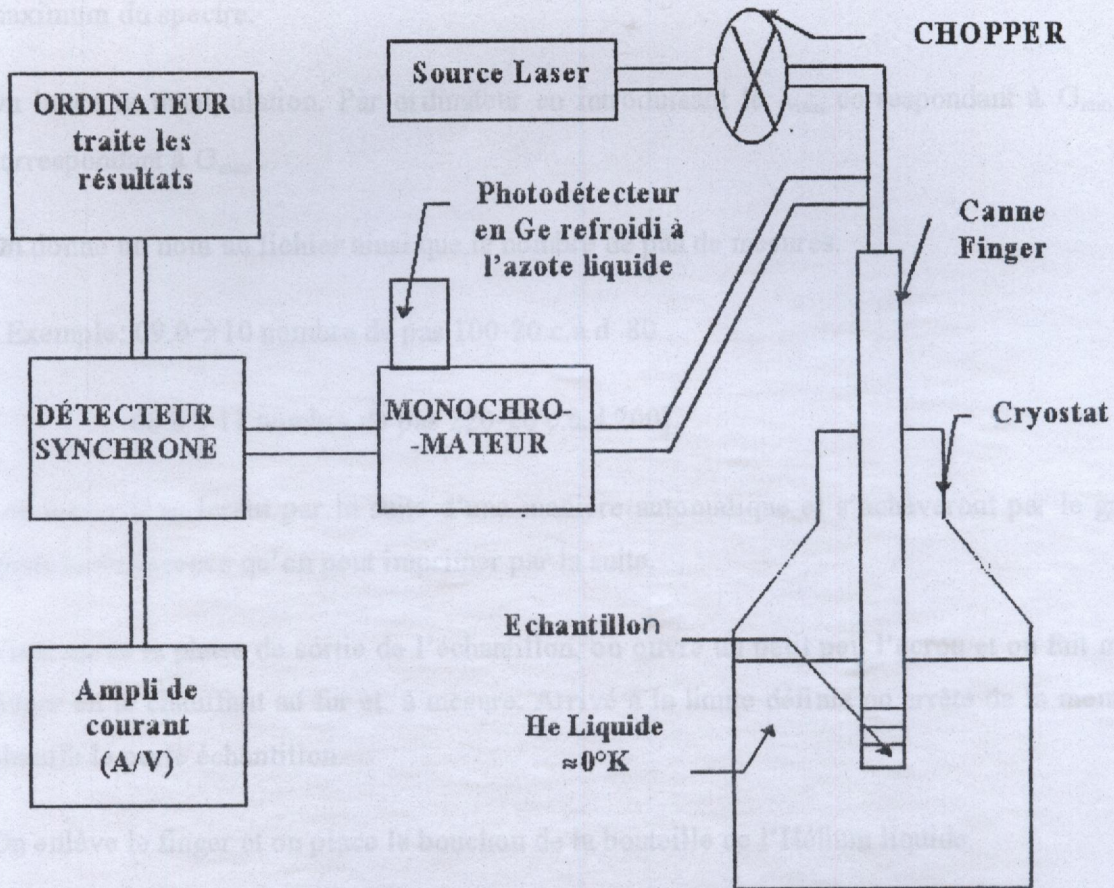
Dans ce cas les atomes donneurs et accepteurs sont situés sur des sites voisins dans le réseau. Ce type de complexe peut se former pendant la croissance du cristal.

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).



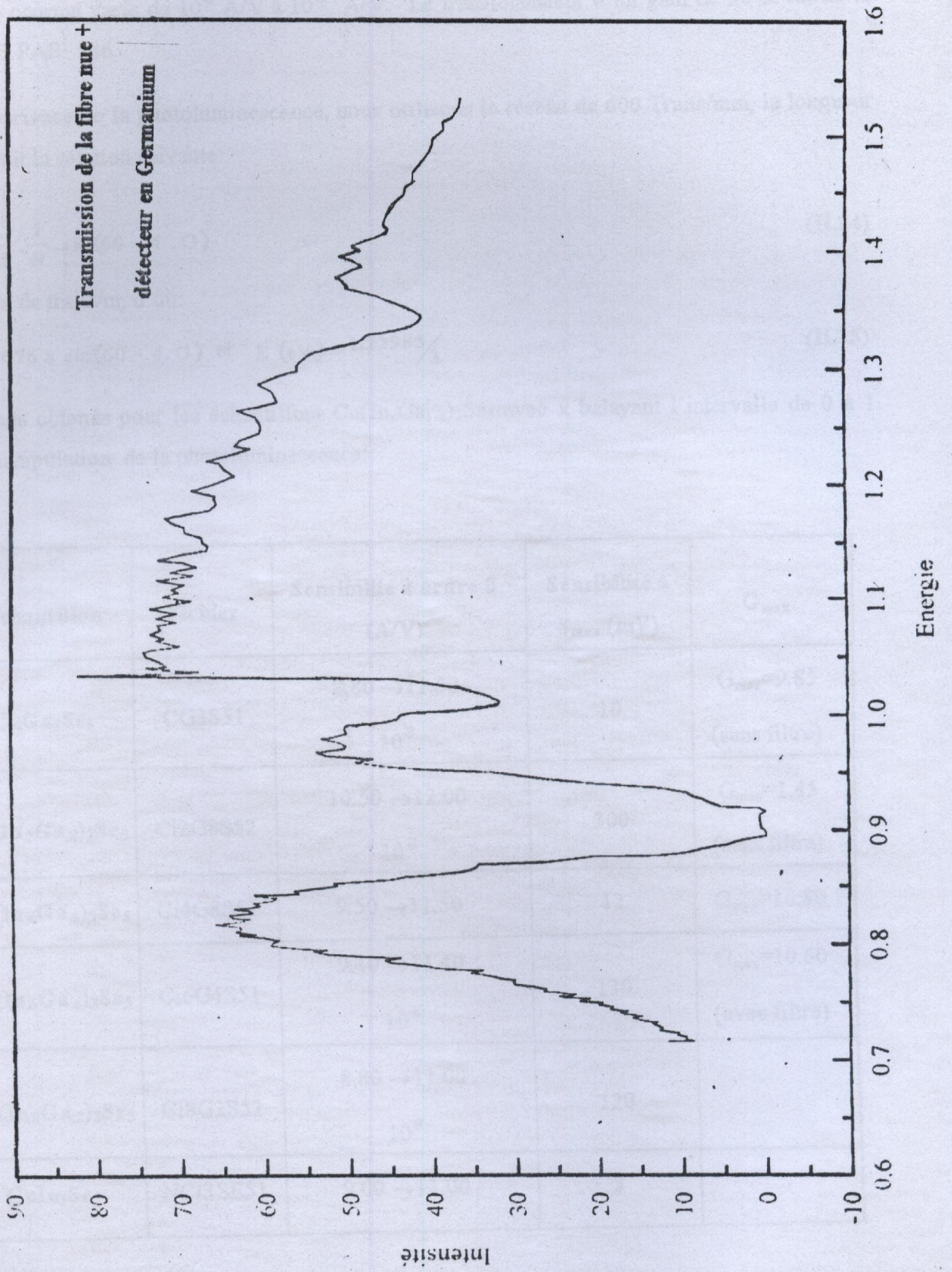


Fig.II.12: Transmission de la fibre nue + détecteur en Germanium



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

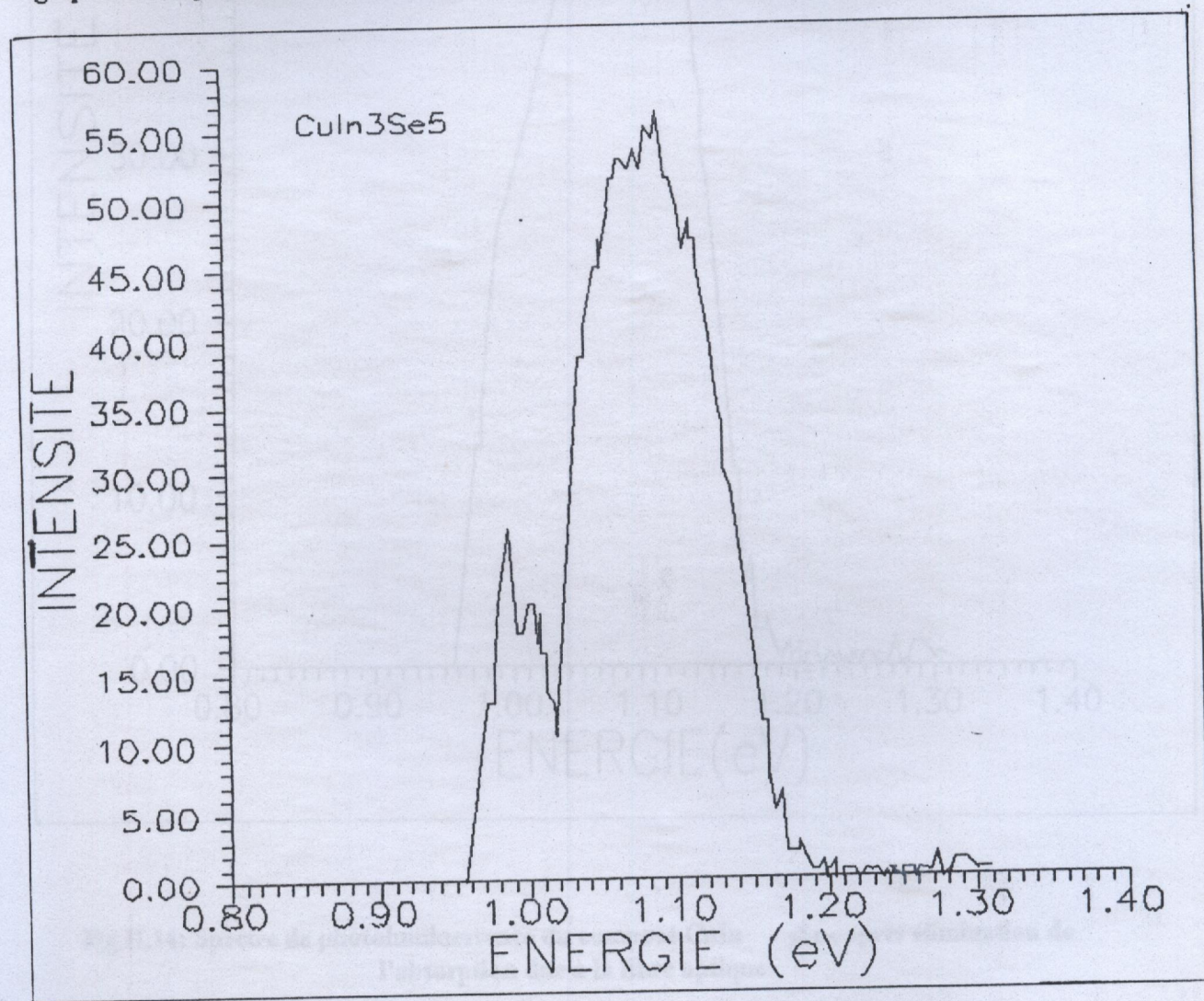


Fig.II.13: Spectre de photoluminescence du composé CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>



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:

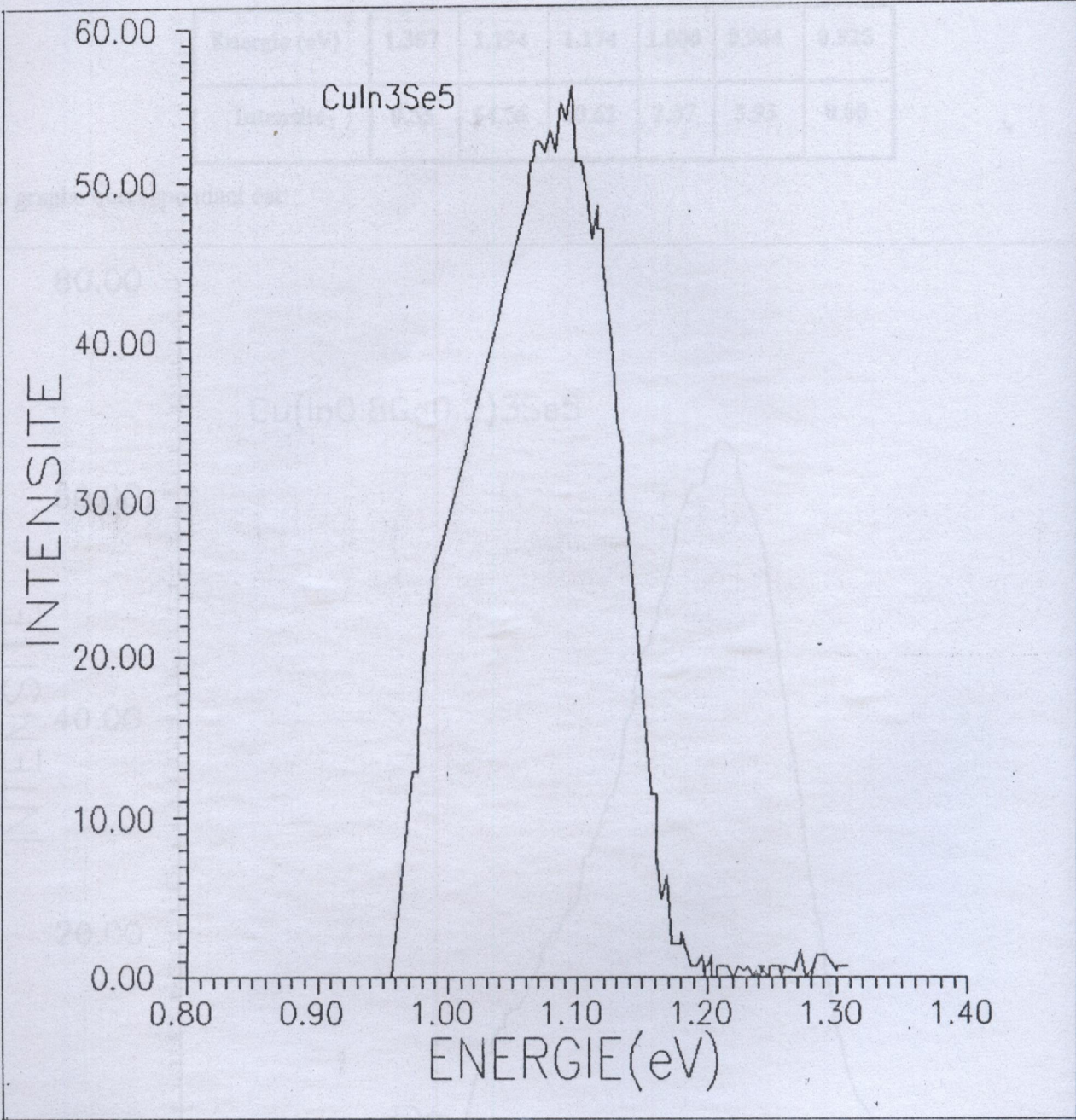


Fig.II.14: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  après élimination de l'absorption due à la fibre optique



• Cu(In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

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:

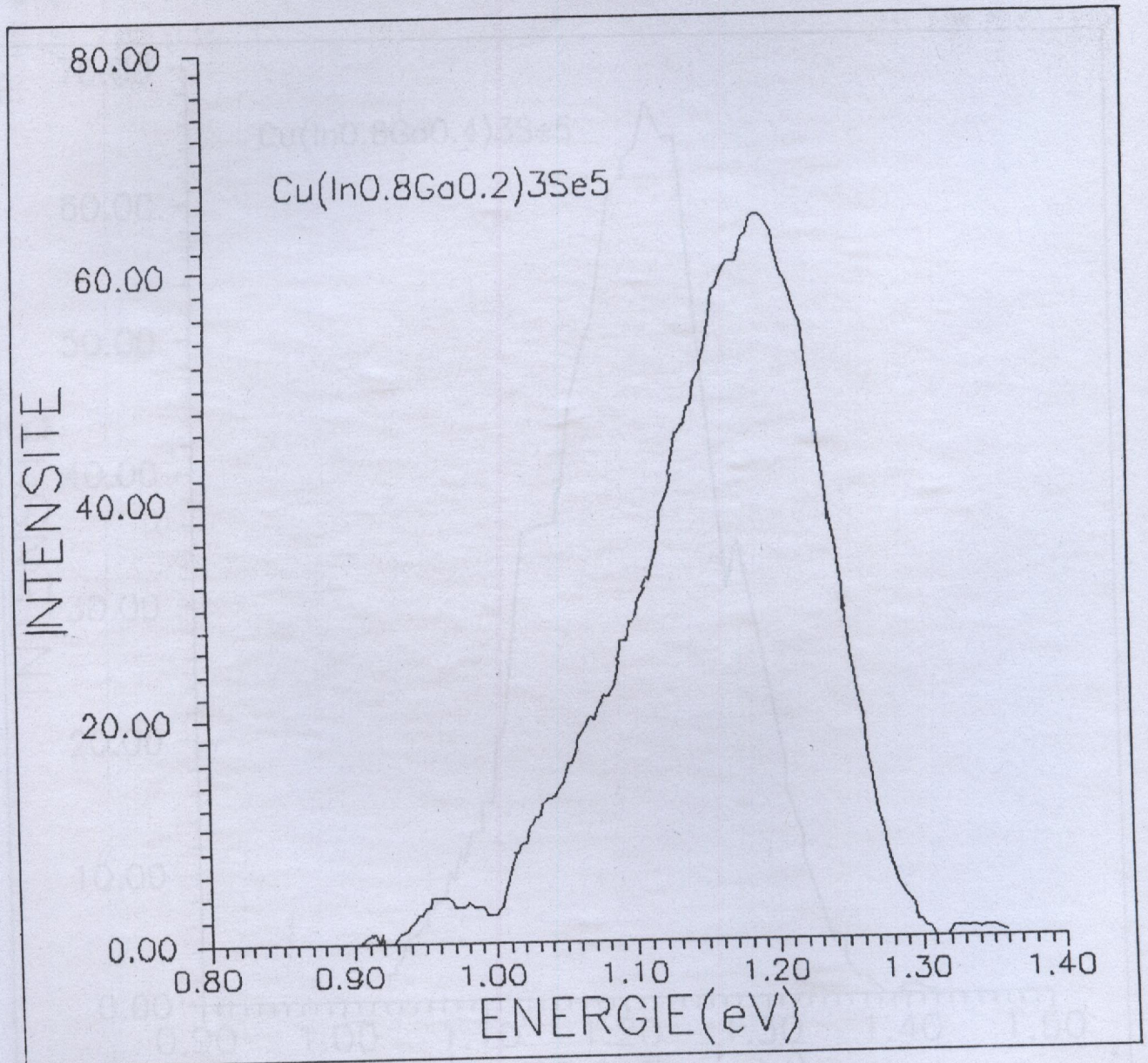


Fig.II.15: Spectre de photoluminescence du composé Cu(In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>



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

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:

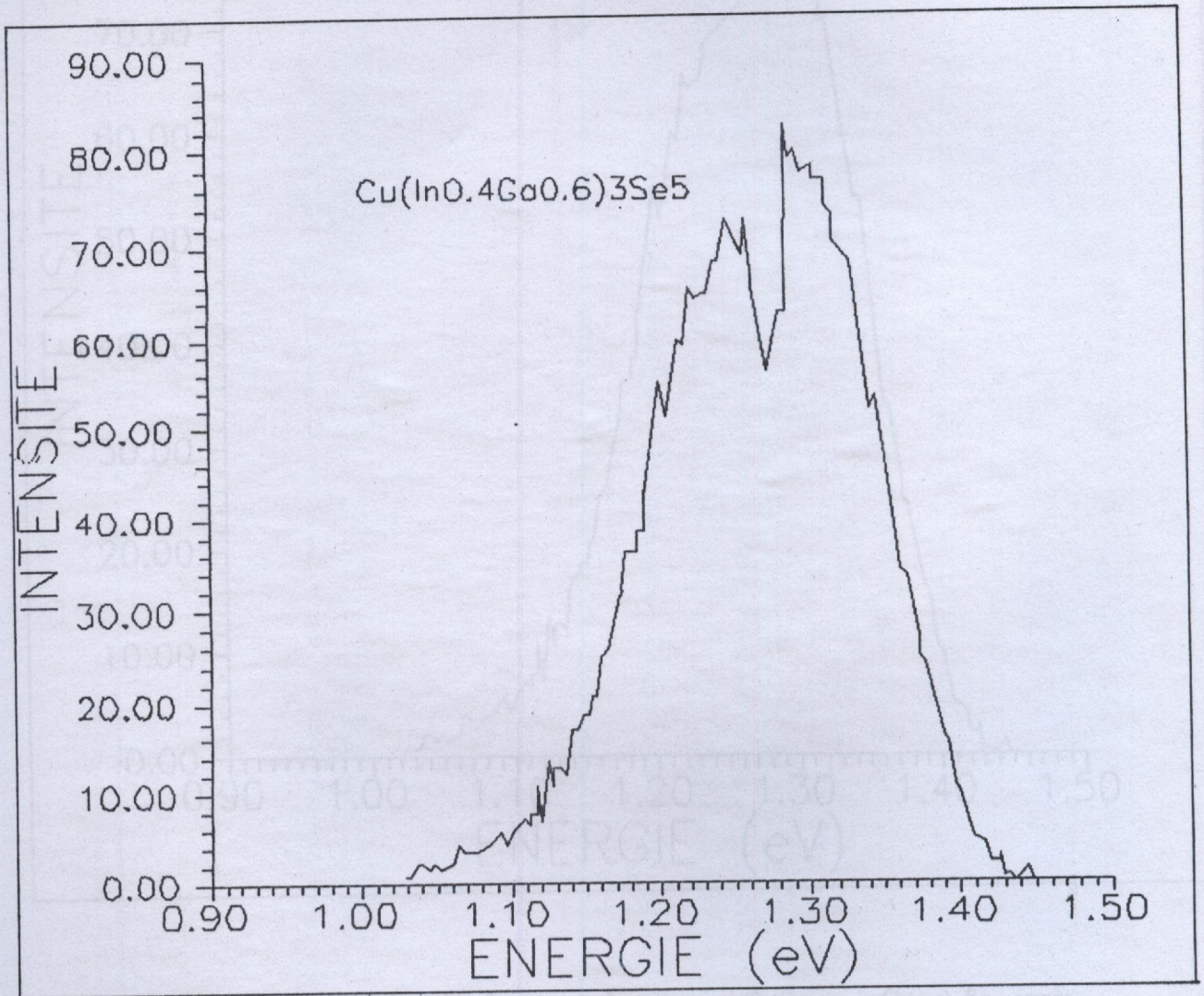


Fig.II.17: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$



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:

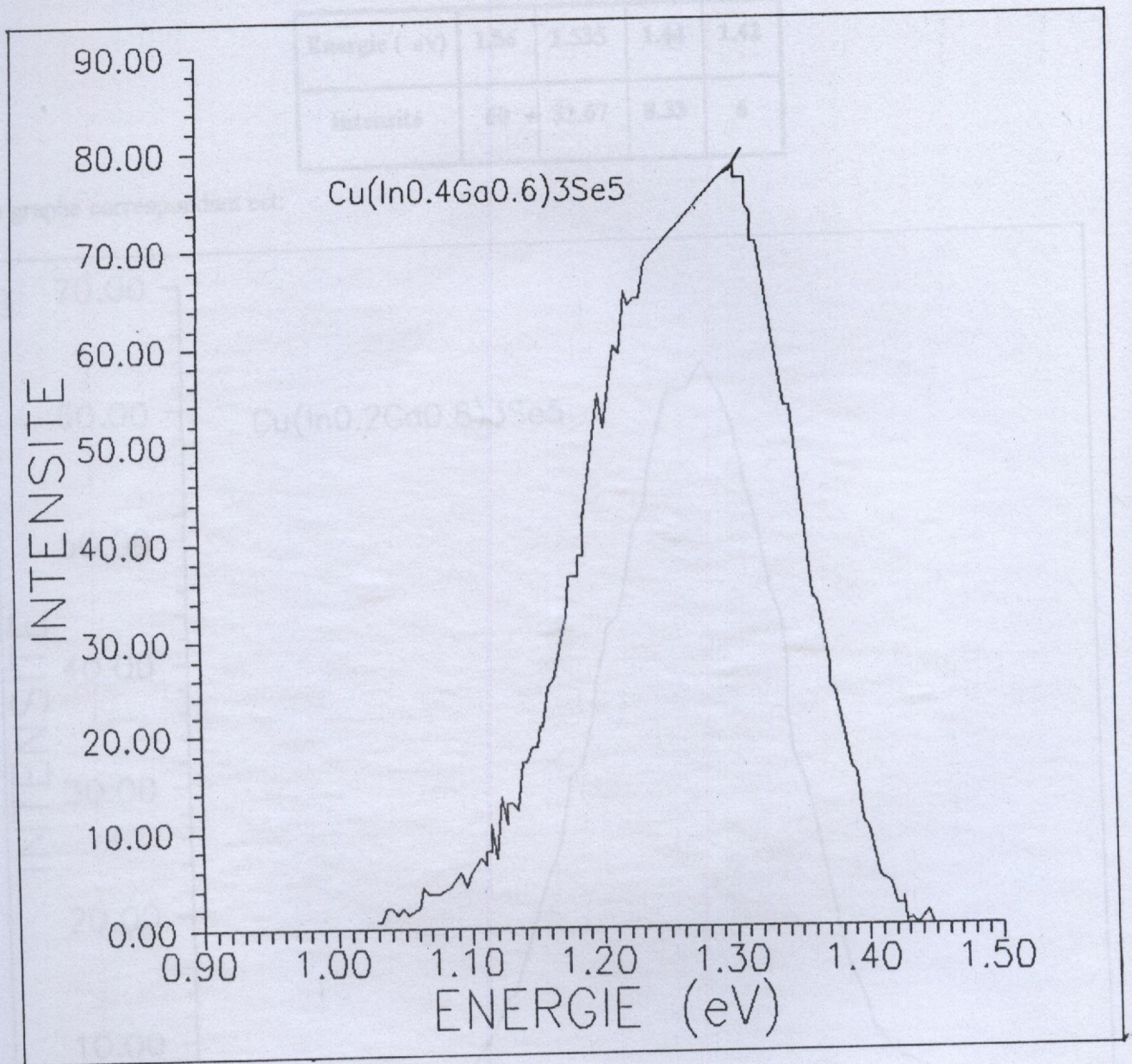


Fig.II.18: Spectre de photoluminescence du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  après élimination de l'absorption due à la fibre optique





• Cu(In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>:

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:

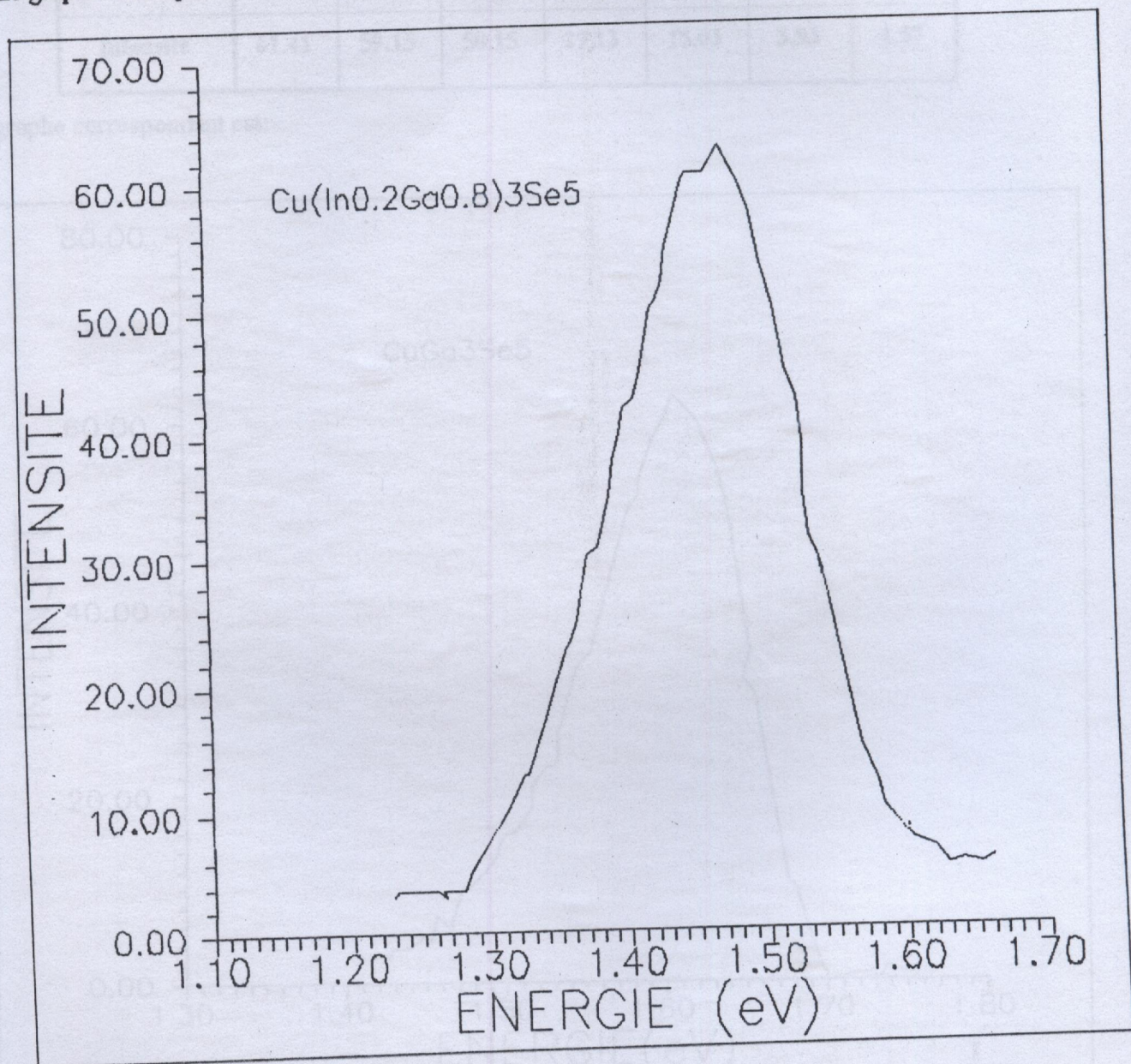


Fig.II.19: Spectre de photoluminescence du composé Cu(In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>



• 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:

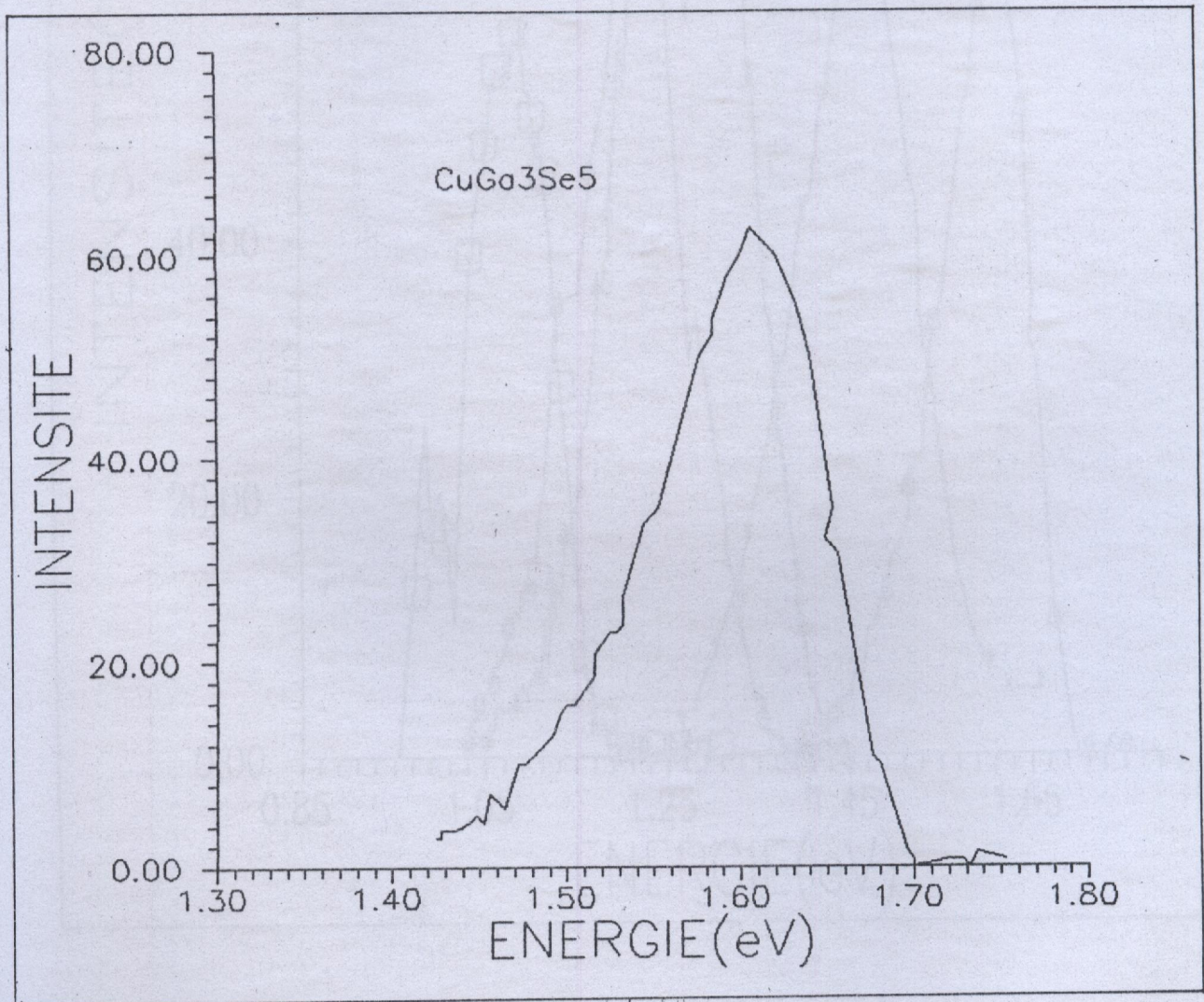


Fig.II.20: Spectre de photoluminescence du composé CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>



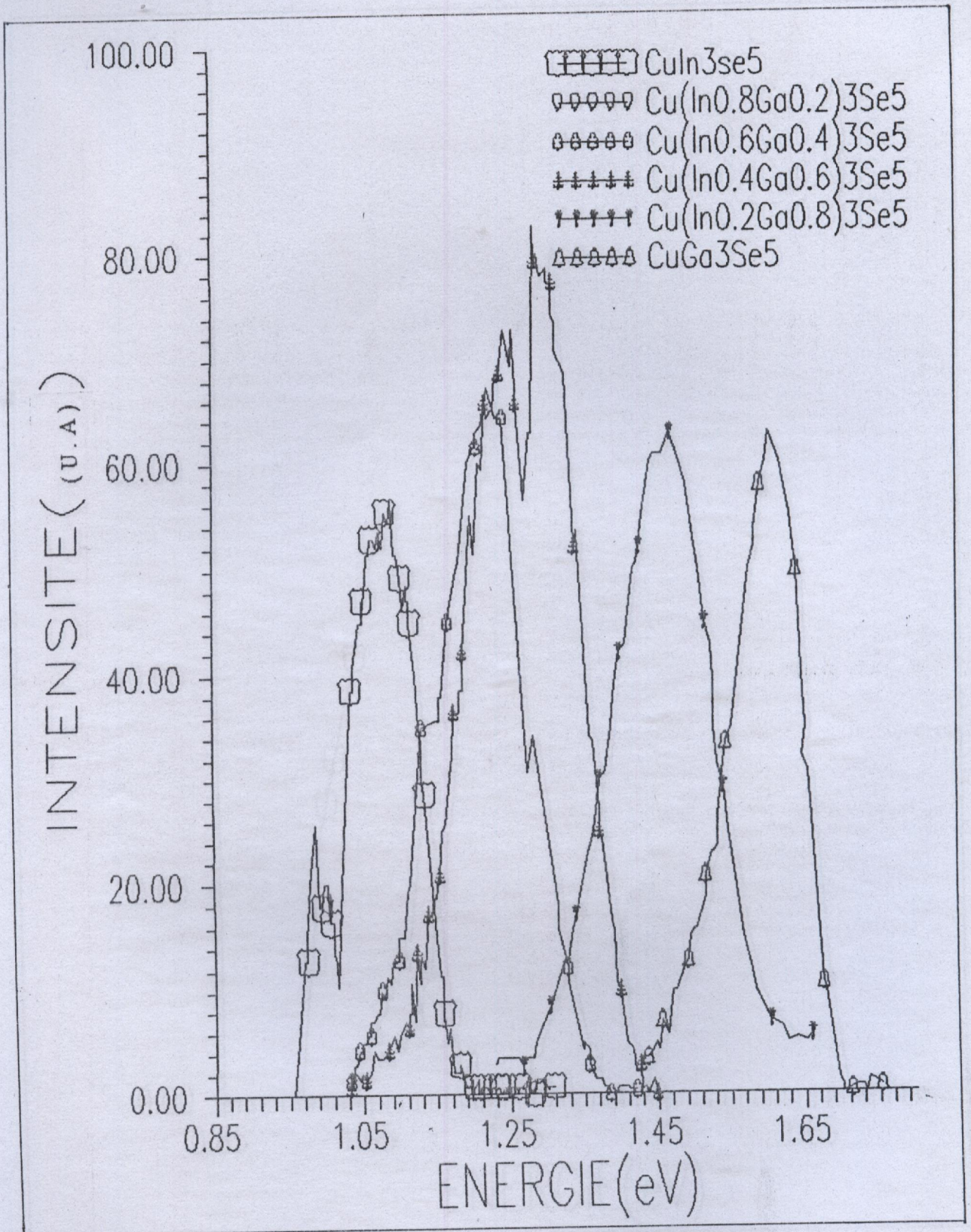


Fig.II.21: Spectres de photoluminescence des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$



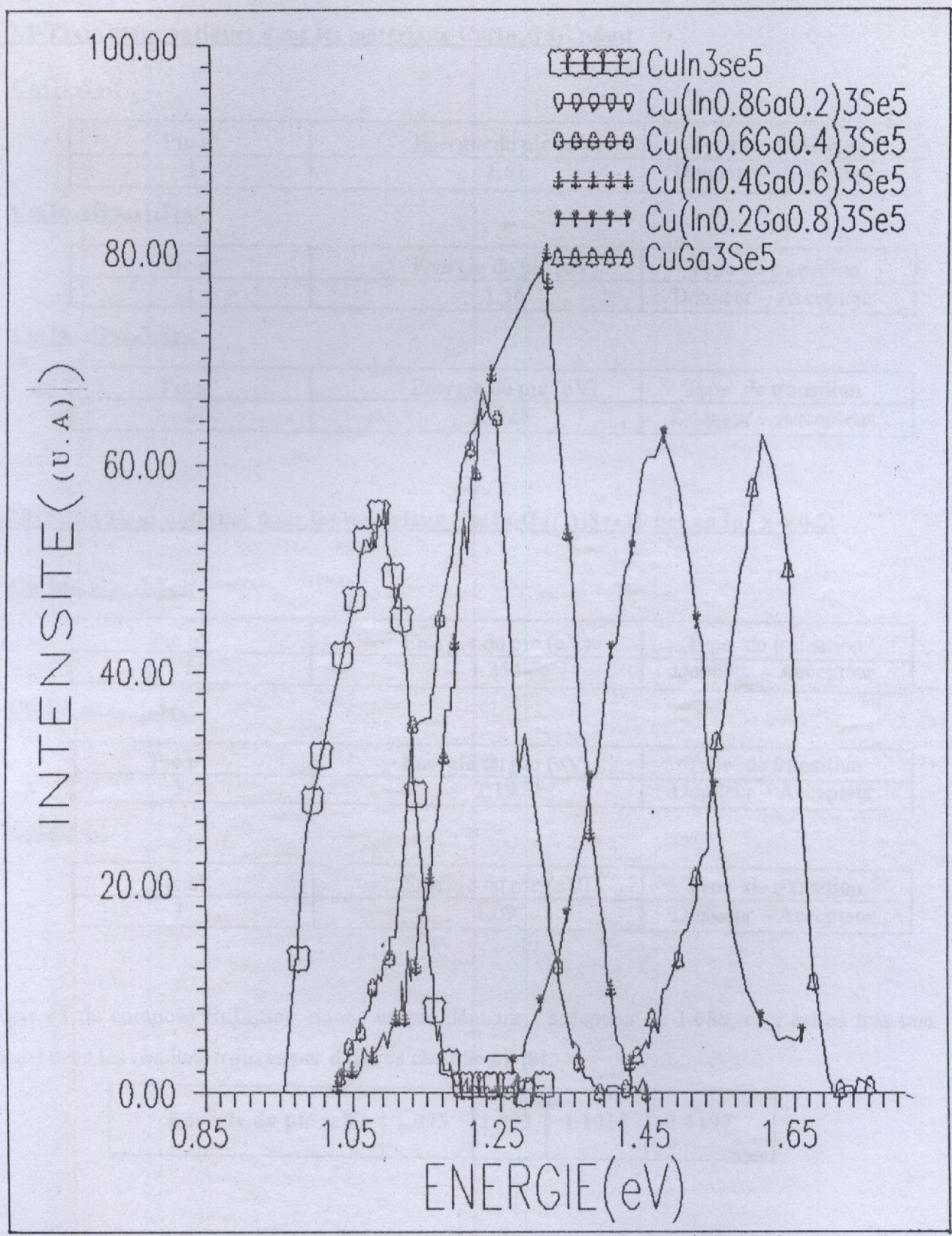


Fig.II.22: Spectres de photoluminescence des composés Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> après correction



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  $x=\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ .

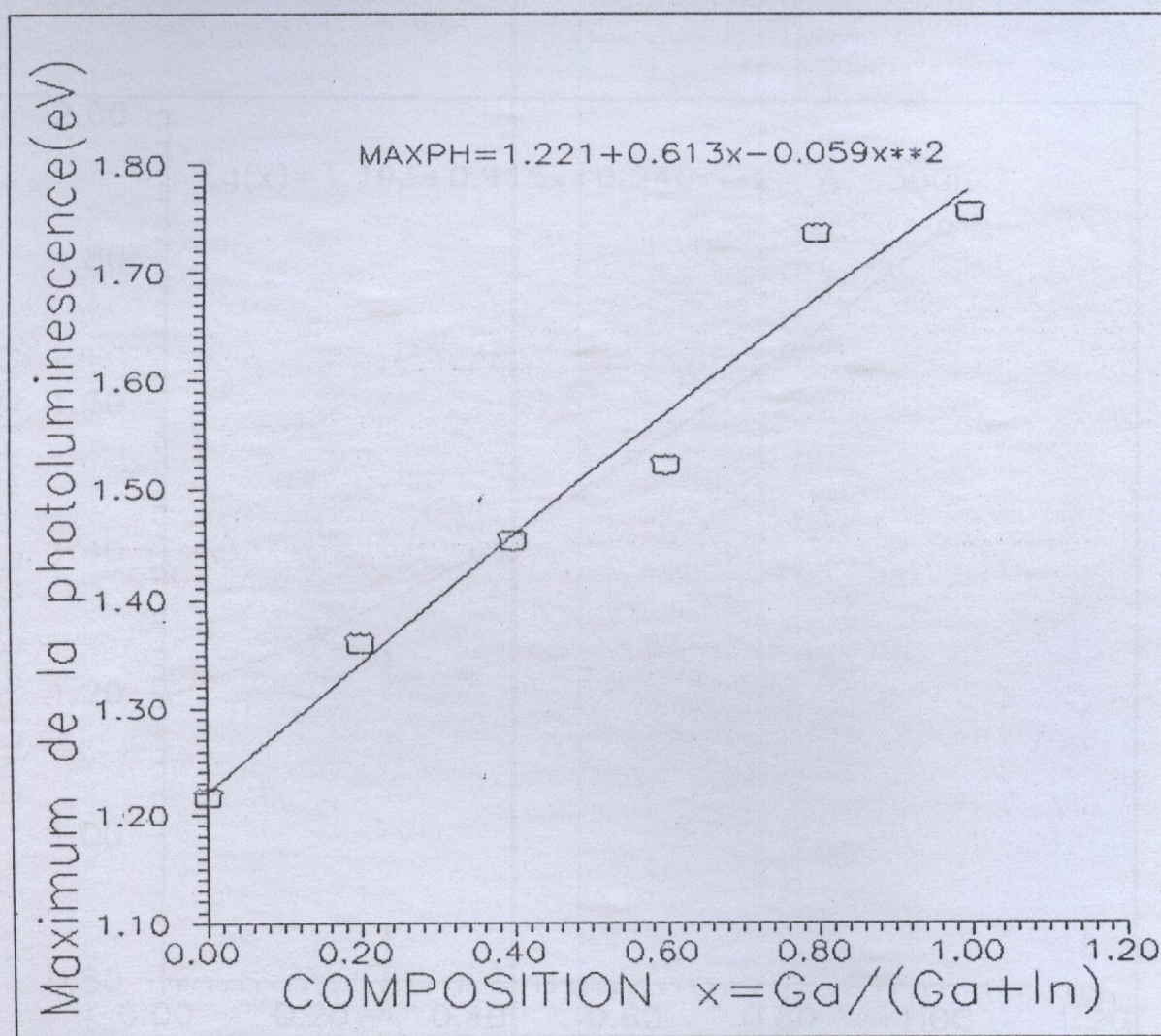


Fig II.23: Variation du max de photoluminescence des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition  $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$



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[\*].

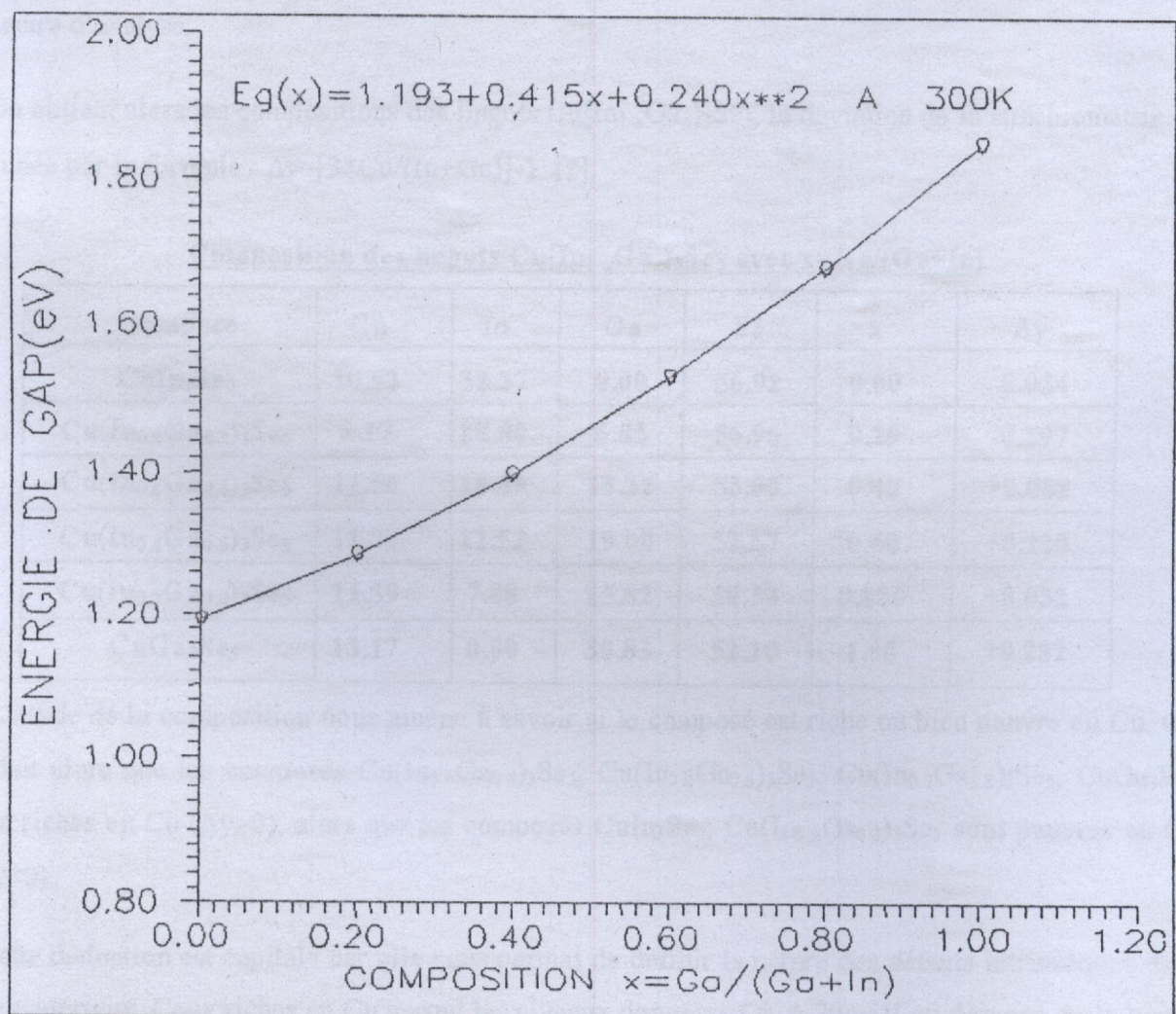


Fig II.24: Variation de l'énergie de gap des composés  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition  $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  [\*]



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



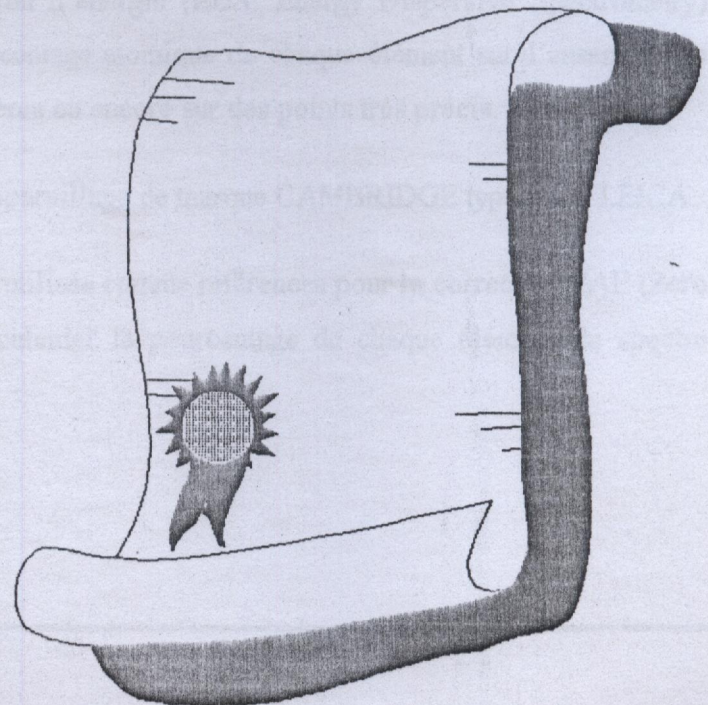
# ANALYSE DES SPECTRES DE DIFFRACTION PAR RAYONS X (XRD)

## INTRODUCTION

Pour compléter la compréhension des matériaux polycristallins que vous avez étudiés, il est essentiel de comprendre comment leurs structures cristallines en définissent 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 (tétragonale) 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:



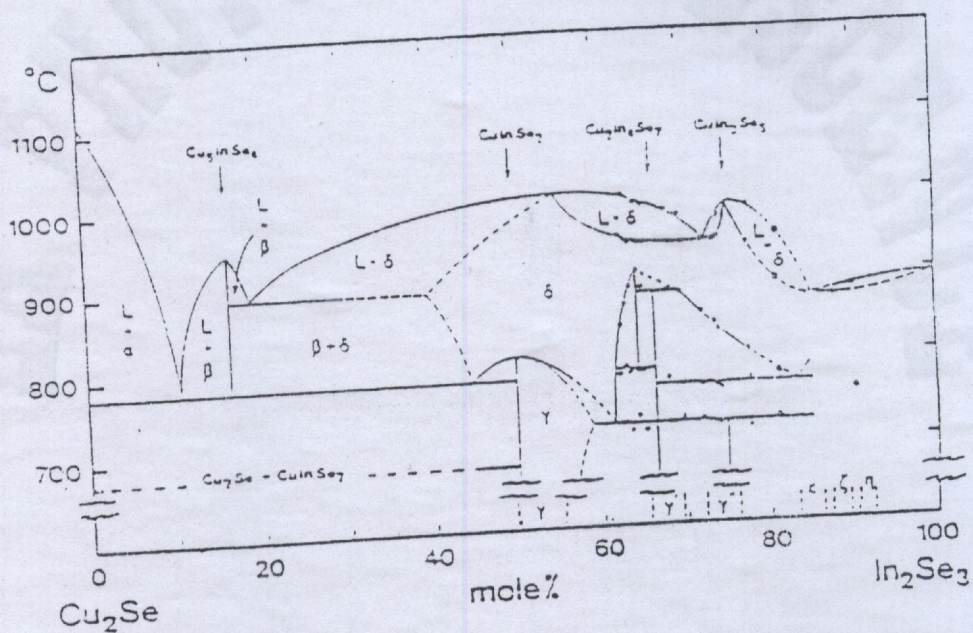


Fig I.18: Diagramme pseudo-binaire du système  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  d'après Fearheiley et al.[17]



3) Résultats du spectre de diffraction du composé  $CuIn_3Se_5$ :

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	11.606	3.9390	143.0	205	8.36	.0	-640.417	1310.417	.000	.000	0	.0000	.040472	2
3	13.412	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	21.113	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



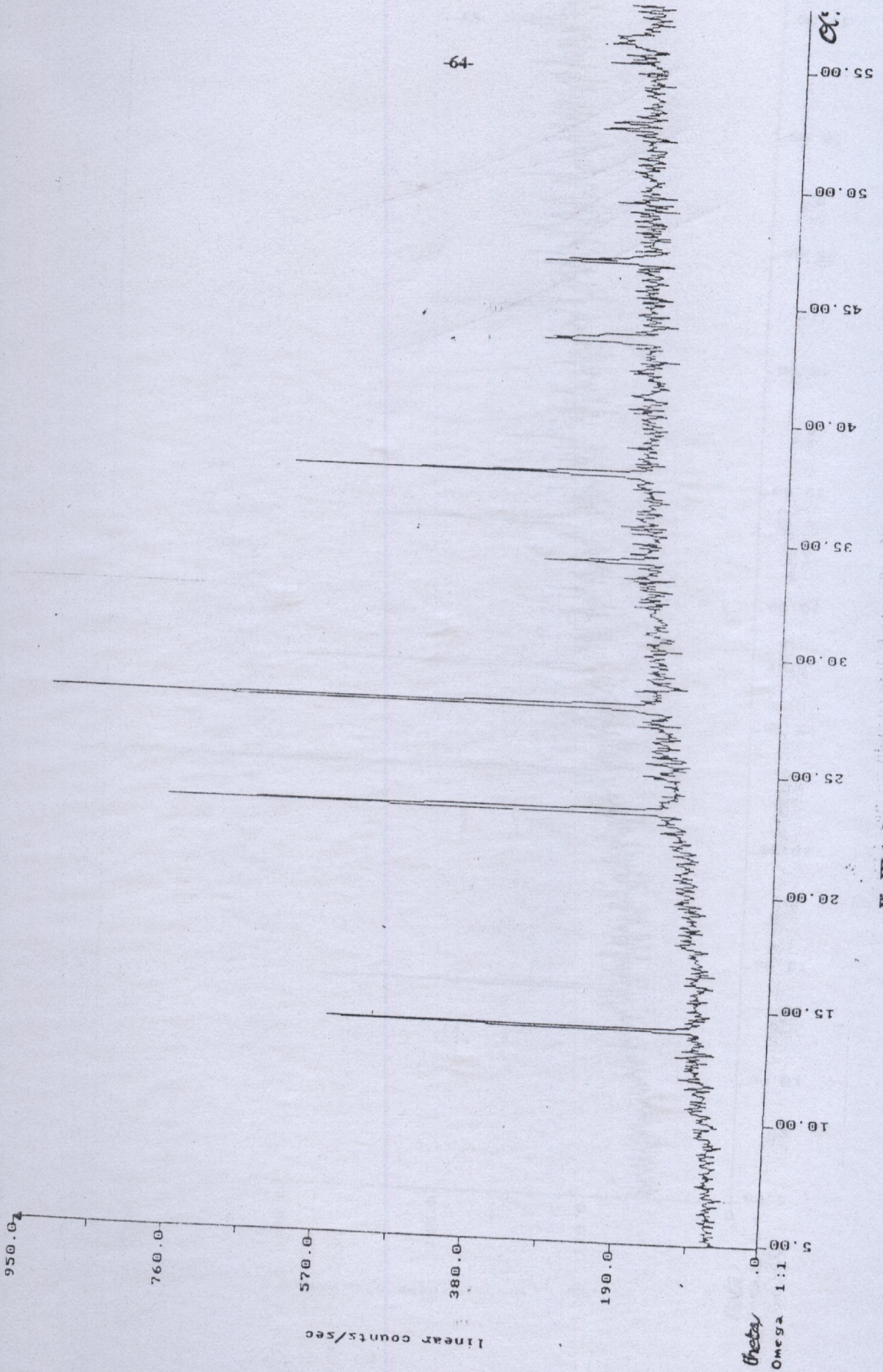


Fig. III.1: Spectre de diffraction du composé  $\text{CuGa}_3\text{Se}_4$



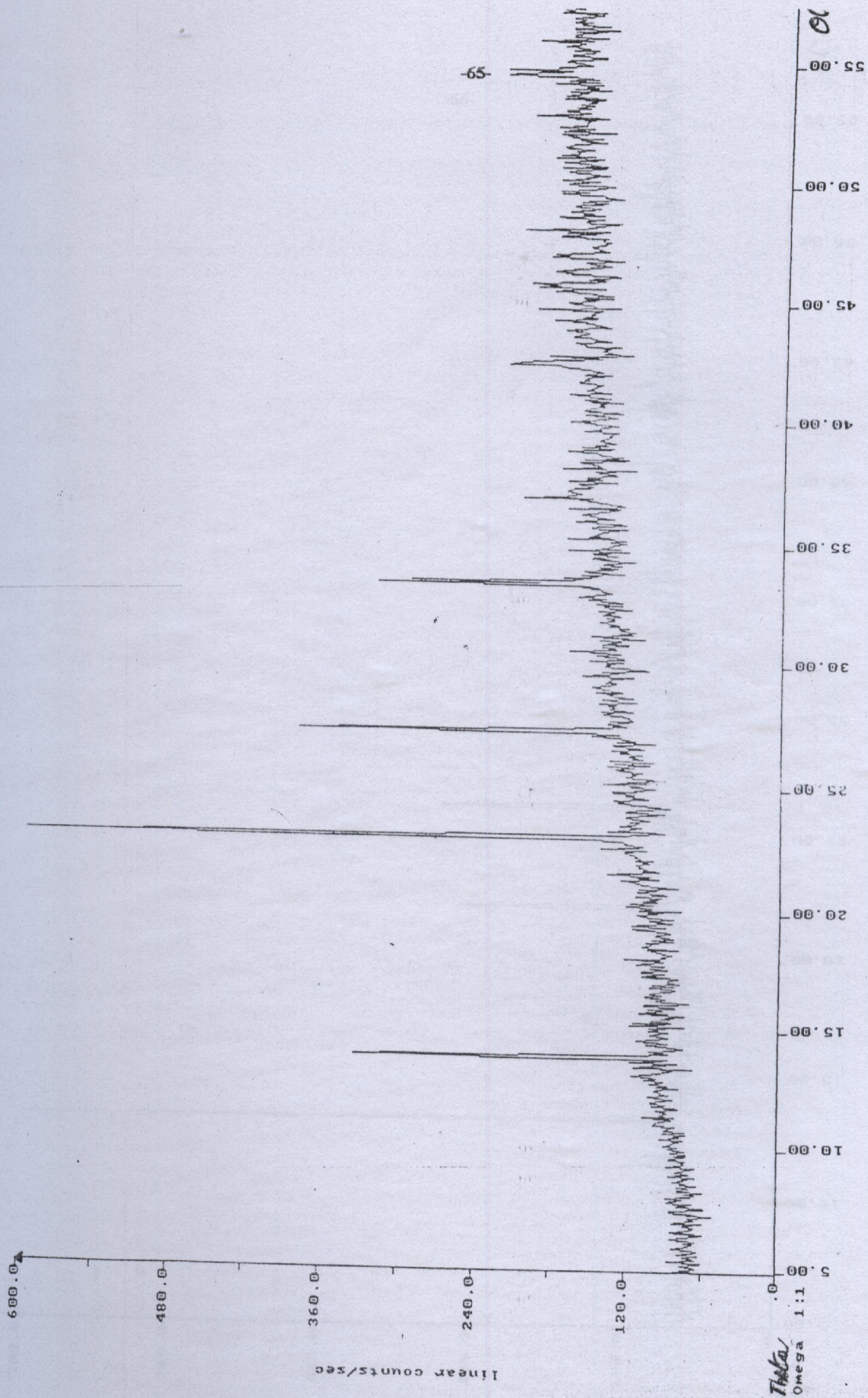
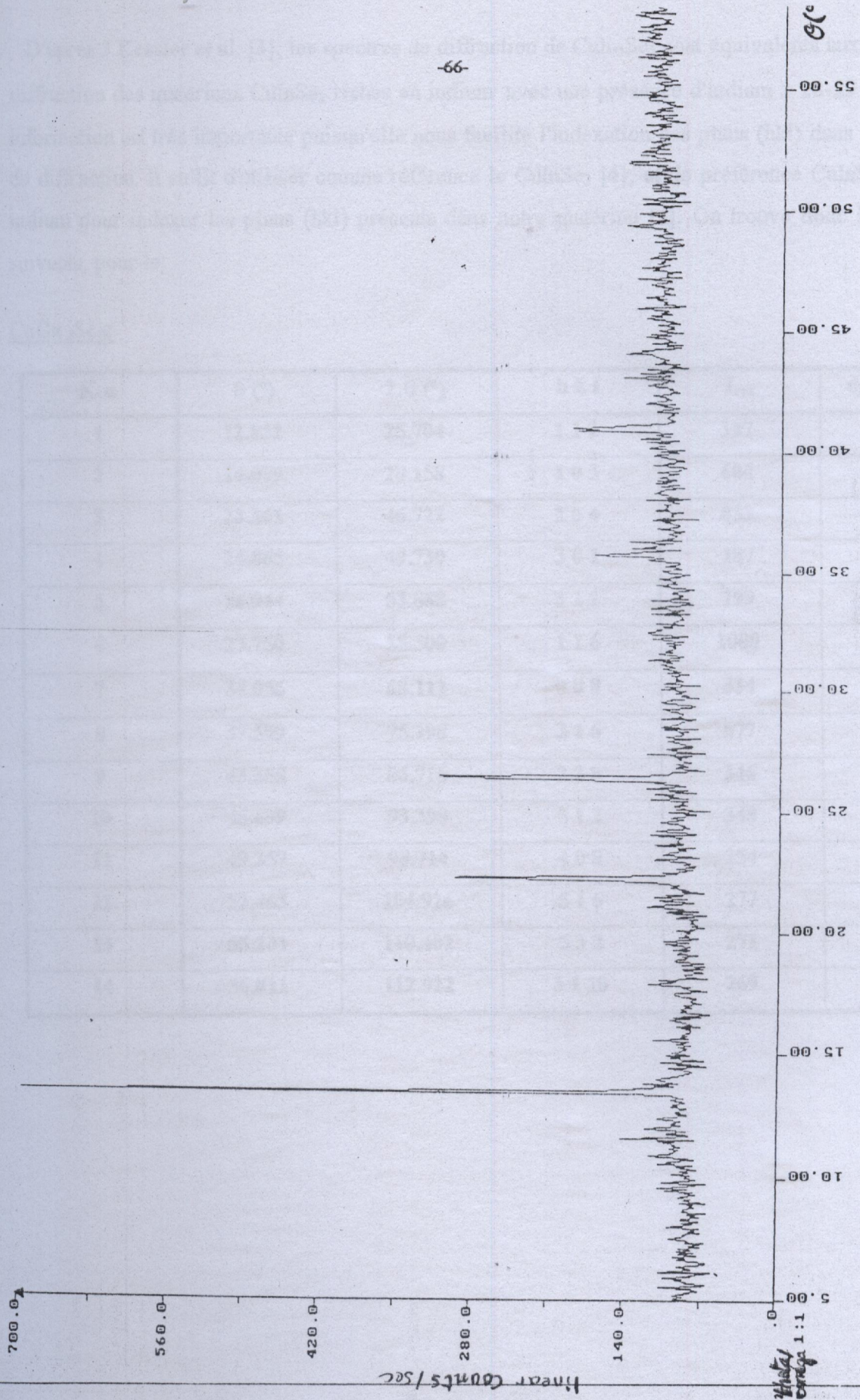


Fig.III.2: Spectre de diffraction du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$





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  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .



• CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (x=0):

K- $\alpha$	$\theta$ (°)	h k l	$d_{hkl}$ (Å°)	$I(\theta)$	a (Å°)	c (Å°)	$I_{rel}$
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):

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

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



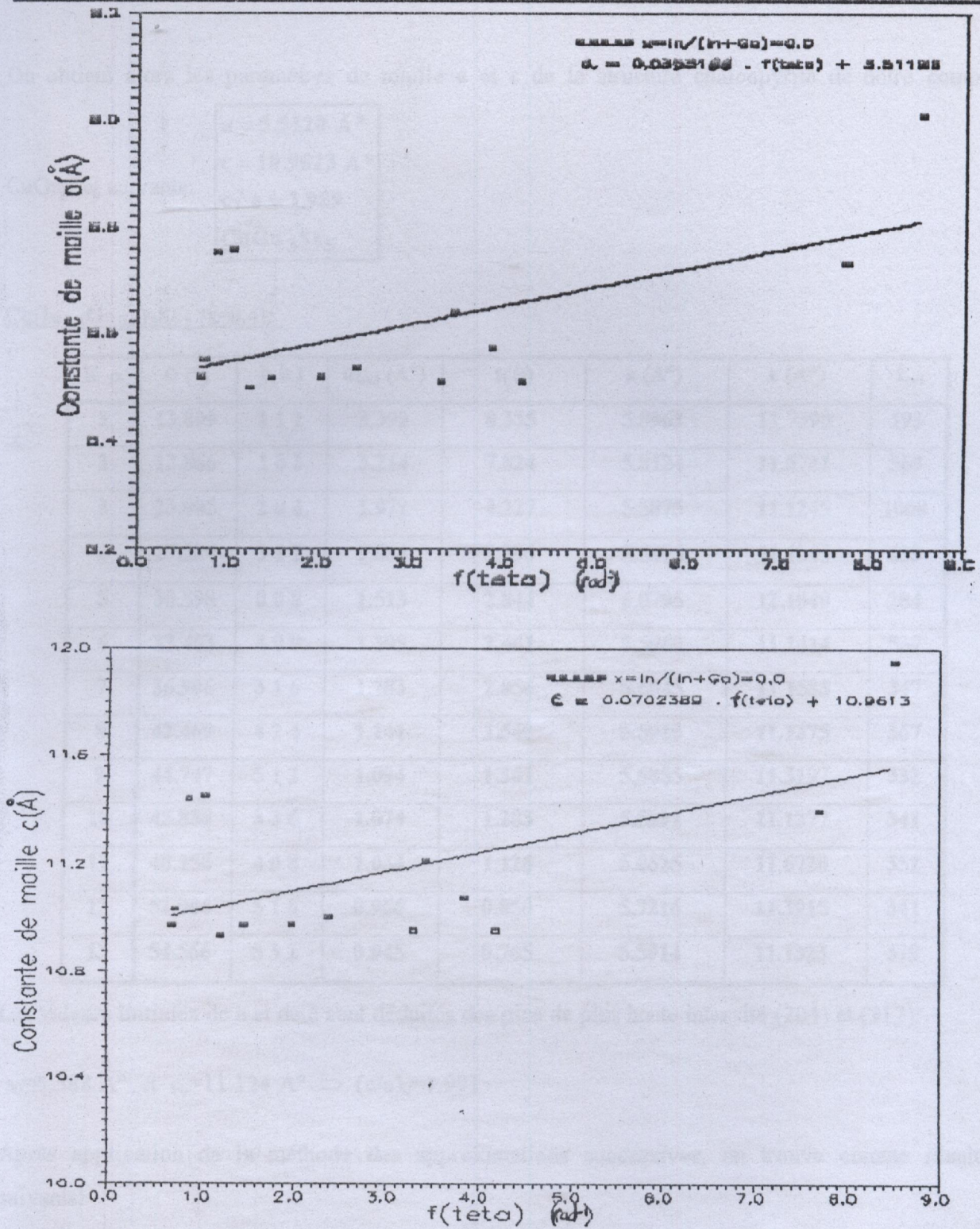


Fig.III.4: Détermination des paramètres de maille  $a$  et  $c$  du composé  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.



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

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:



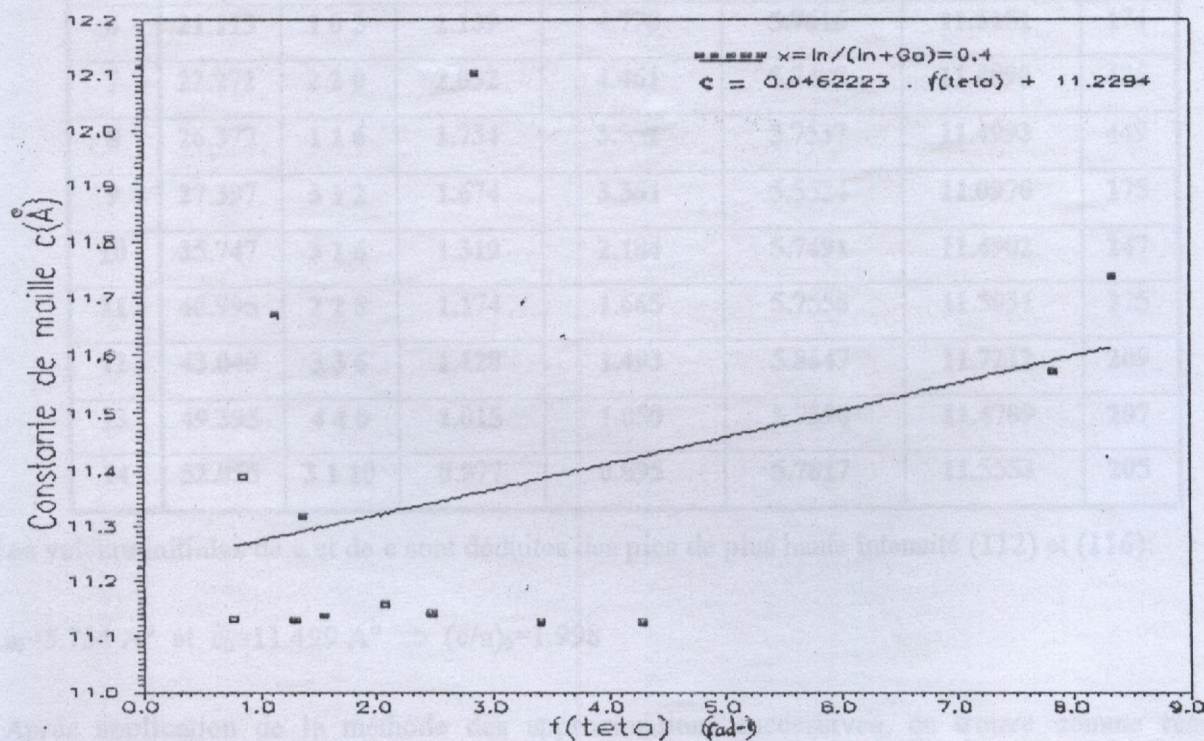
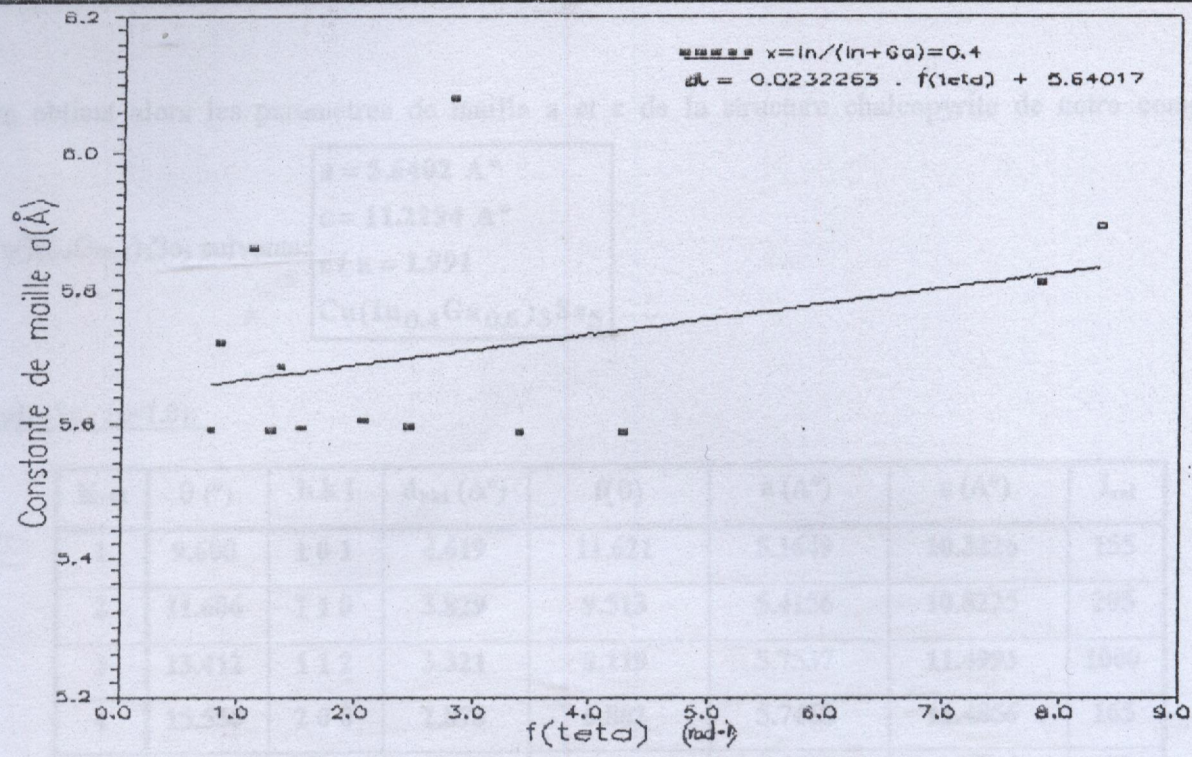


Fig.III.5: Détermination des paramètres de maille  $a$  et  $c$  du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.



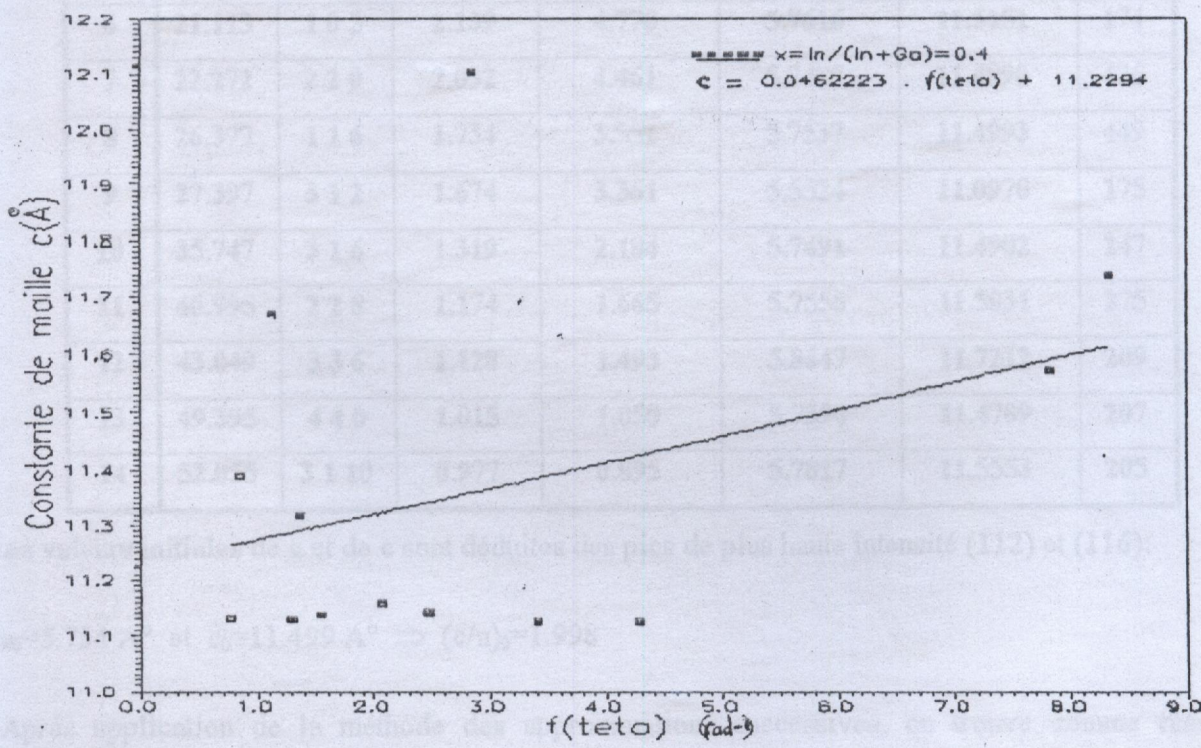
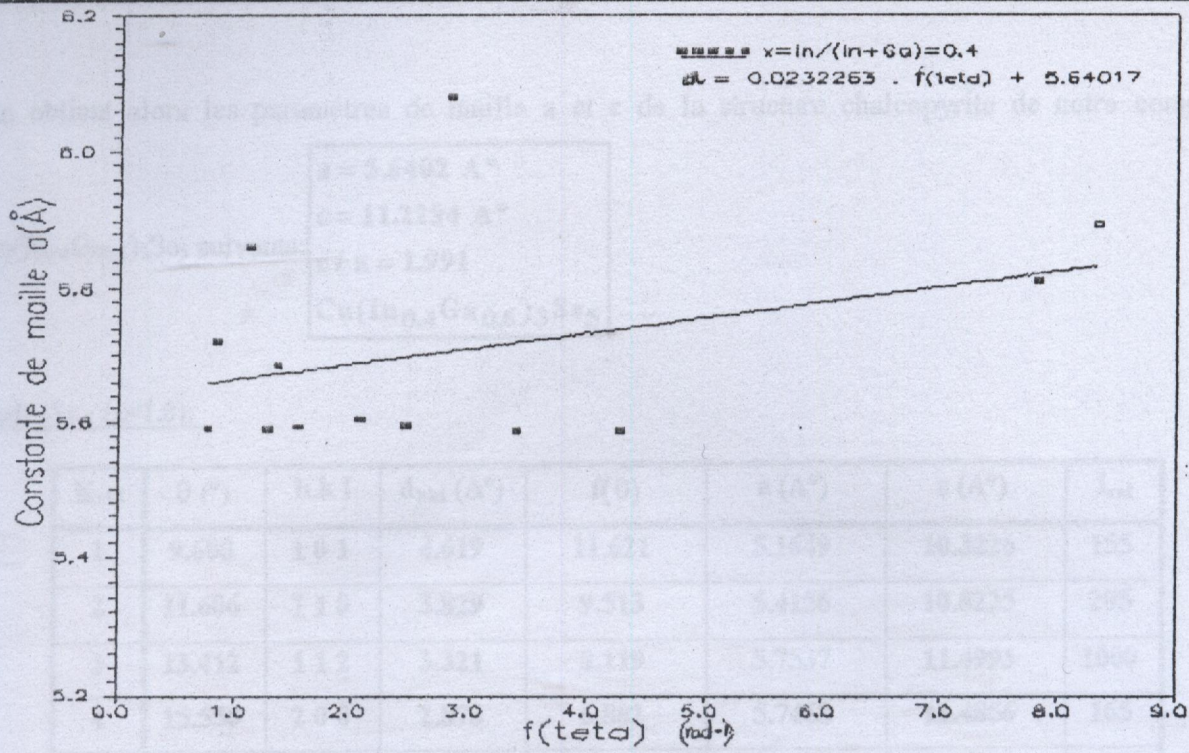


Fig.III.5: Détermination des paramètres de maille a et c du composé  $\text{Cu}(\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.



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:

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

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

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:



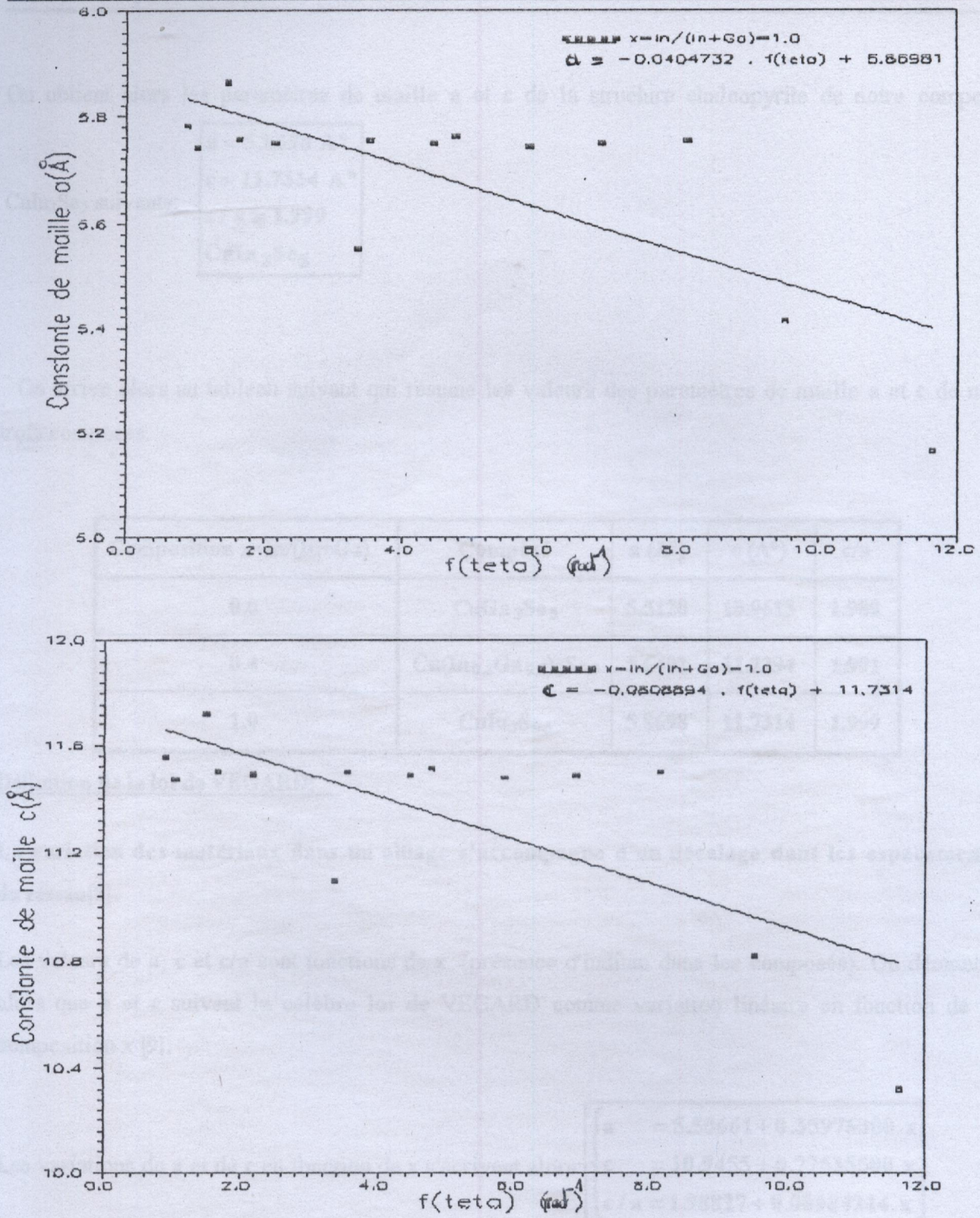


Fig.III.6: Détermination des paramètres de maille  $a$  et  $c$  du composé  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en utilisant la méthode des approximations successives.



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:

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



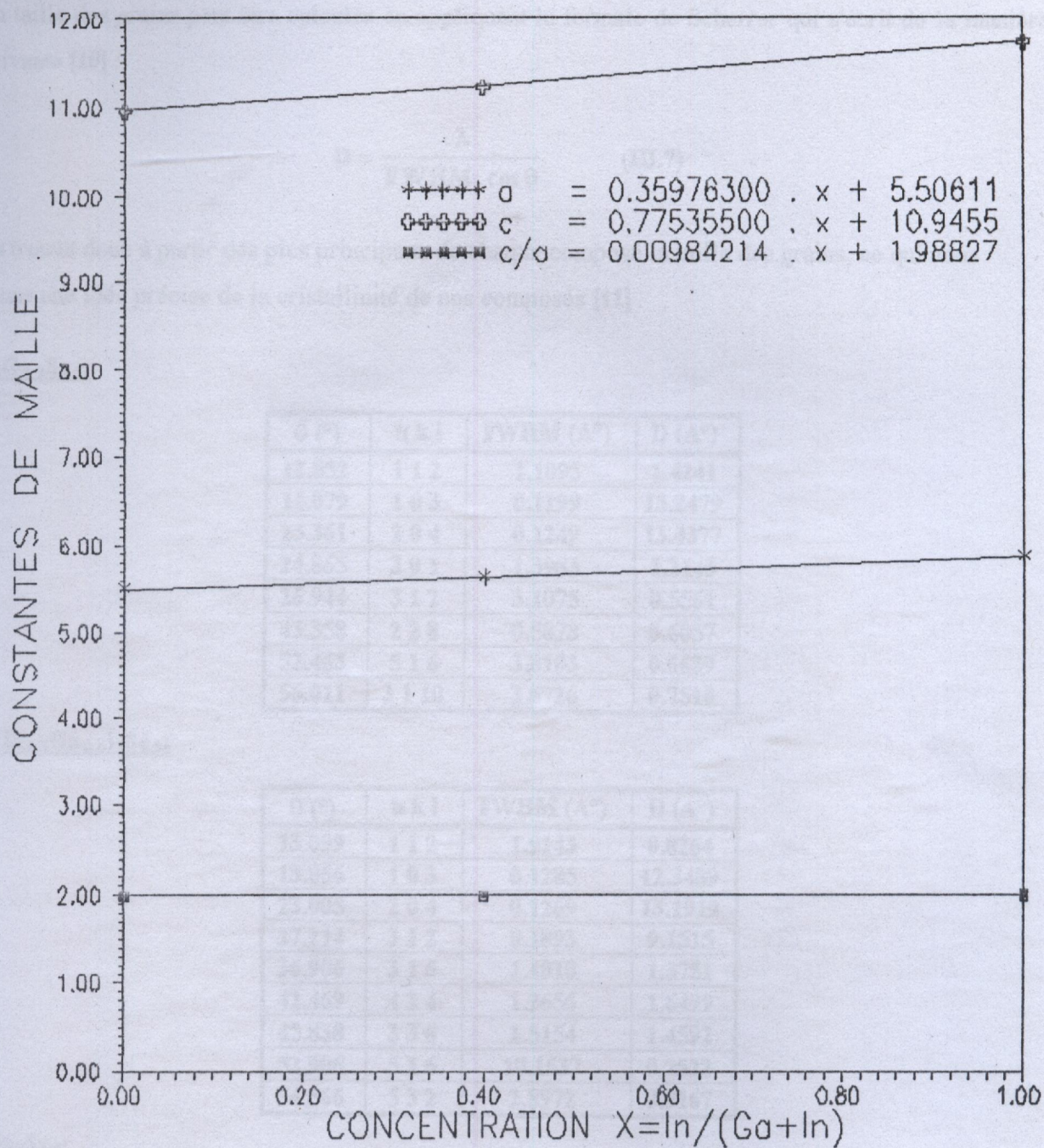


Fig III.7: Variation de a, c, c/a en fonction de la composition  $x=In/(In+Ga)$



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] :

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

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



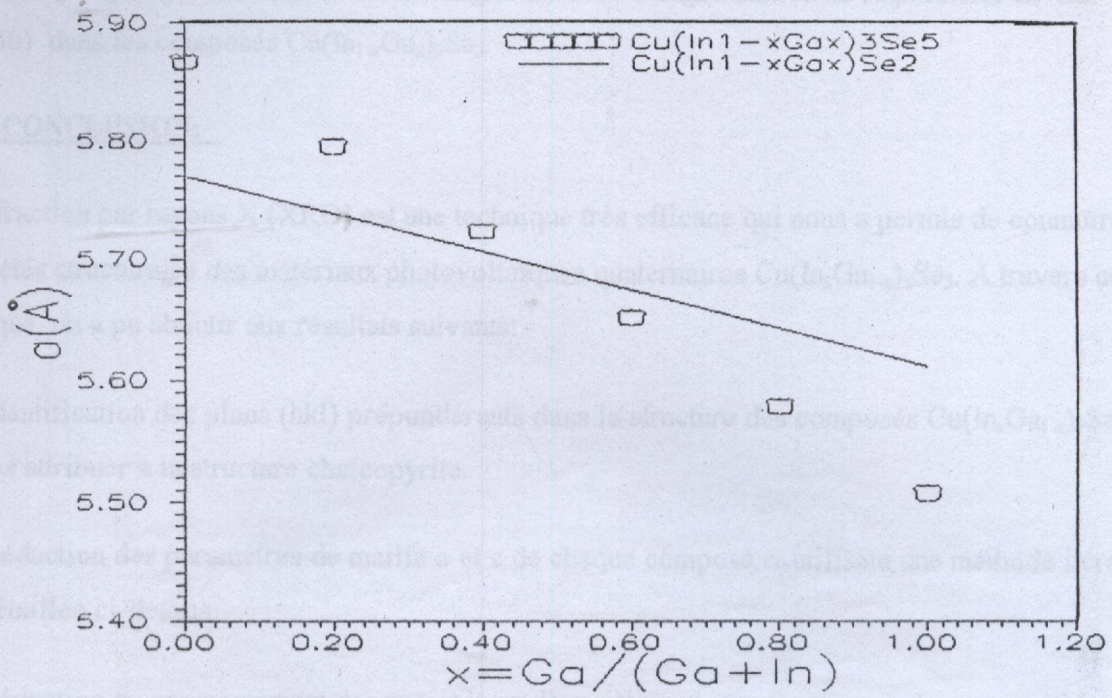


Fig.III.8: VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE a DES COMPOSES  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_2$  et  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition x

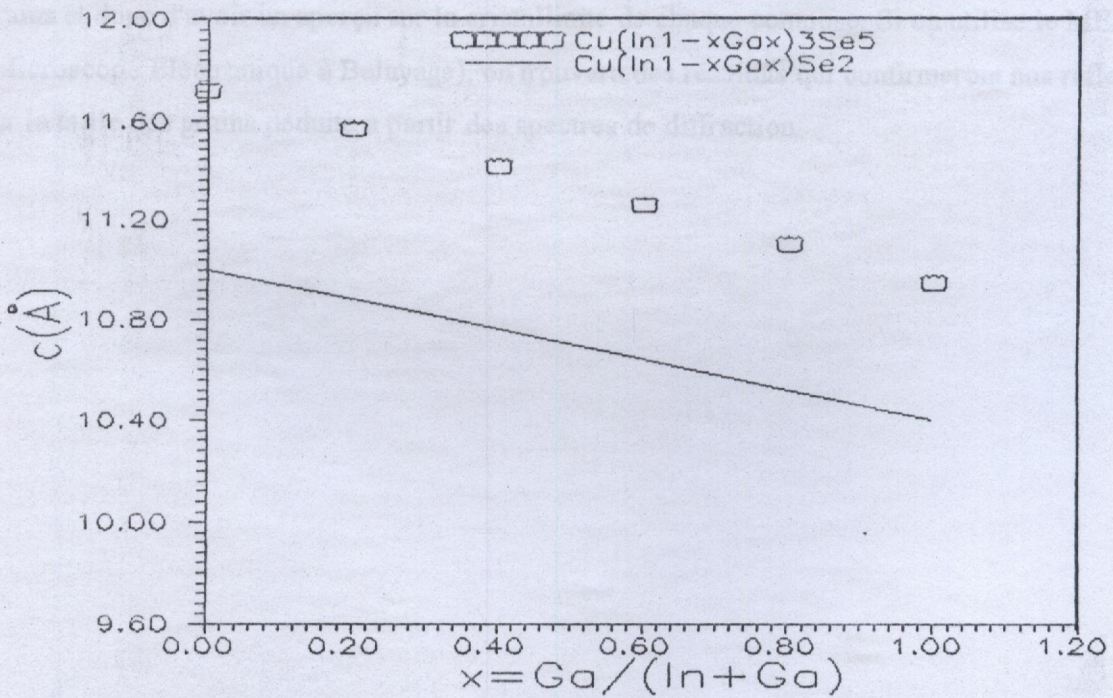


Fig.III.9: VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE c DES COMPOSES  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_2$  et  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  en fonction de la composition x



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.

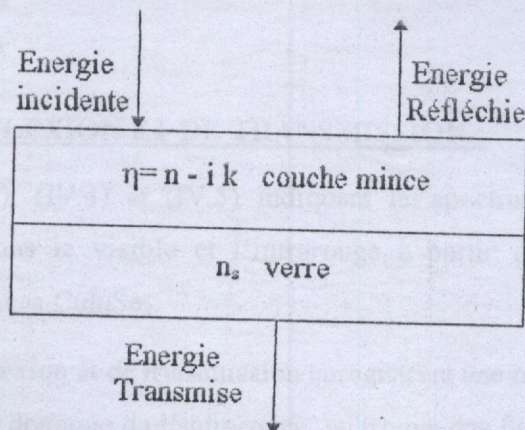


Fig.IV.1: Système d'une couche mince absorbante déposée sur une couche transparente de verre[2].



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].



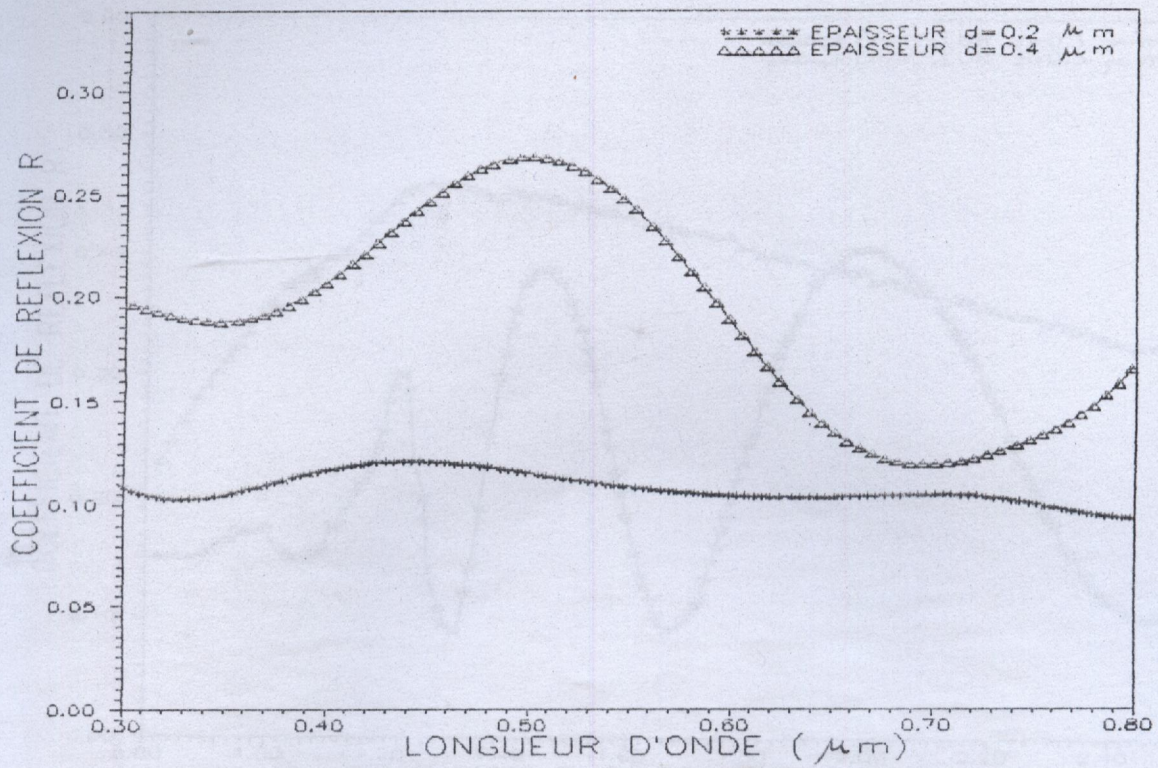


Fig.IV.2: Spectre de réflexion des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

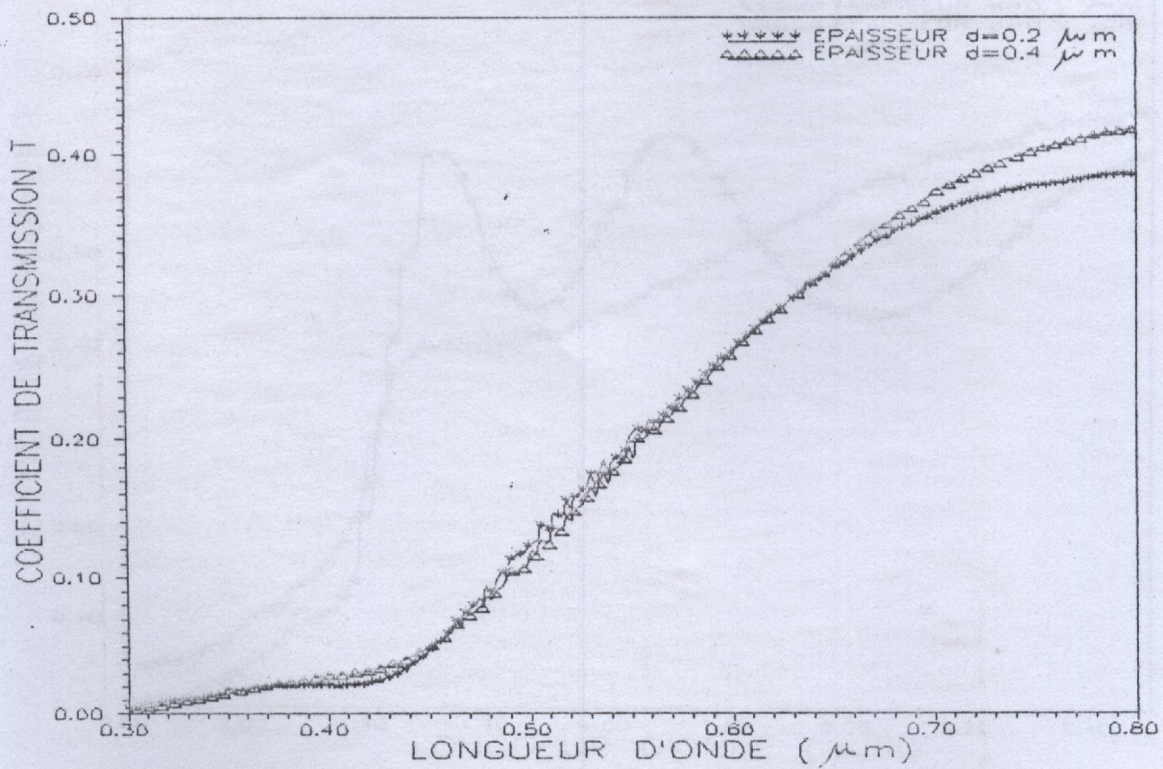


Fig.IV.3: Spectre de transmission des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.



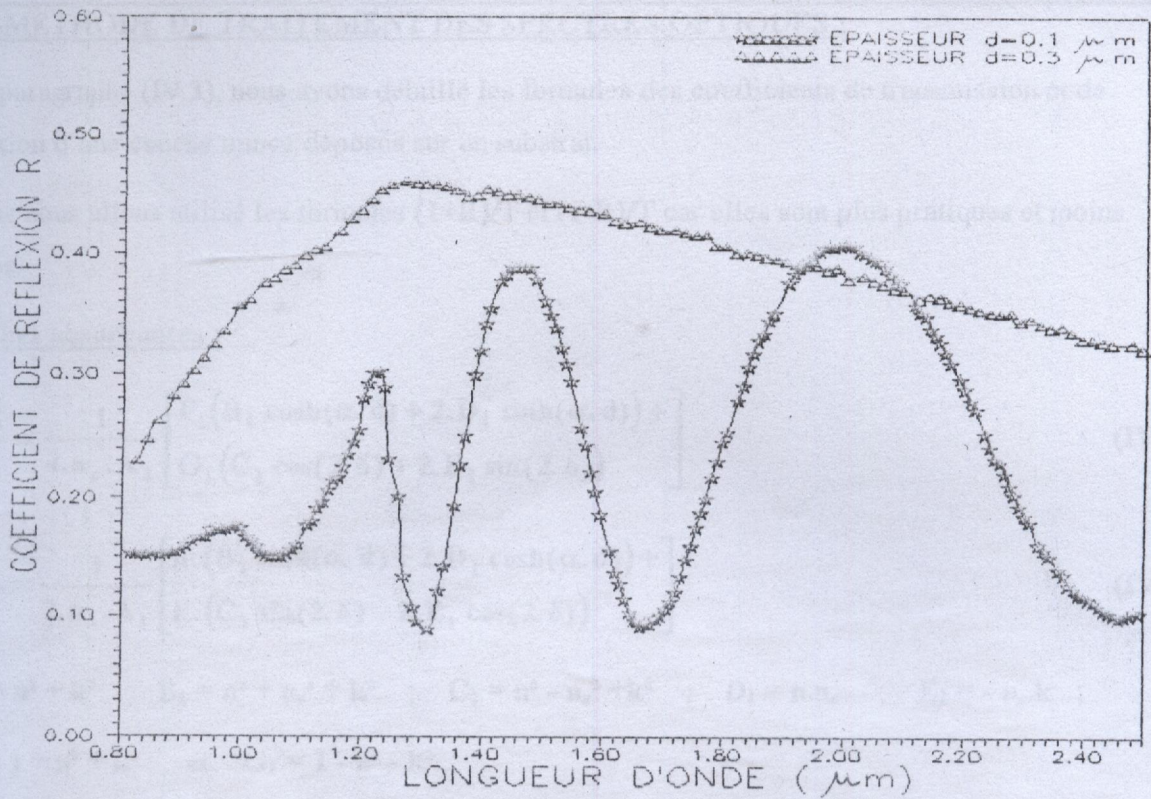


Fig.IV.4: Spectre de réflexion des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

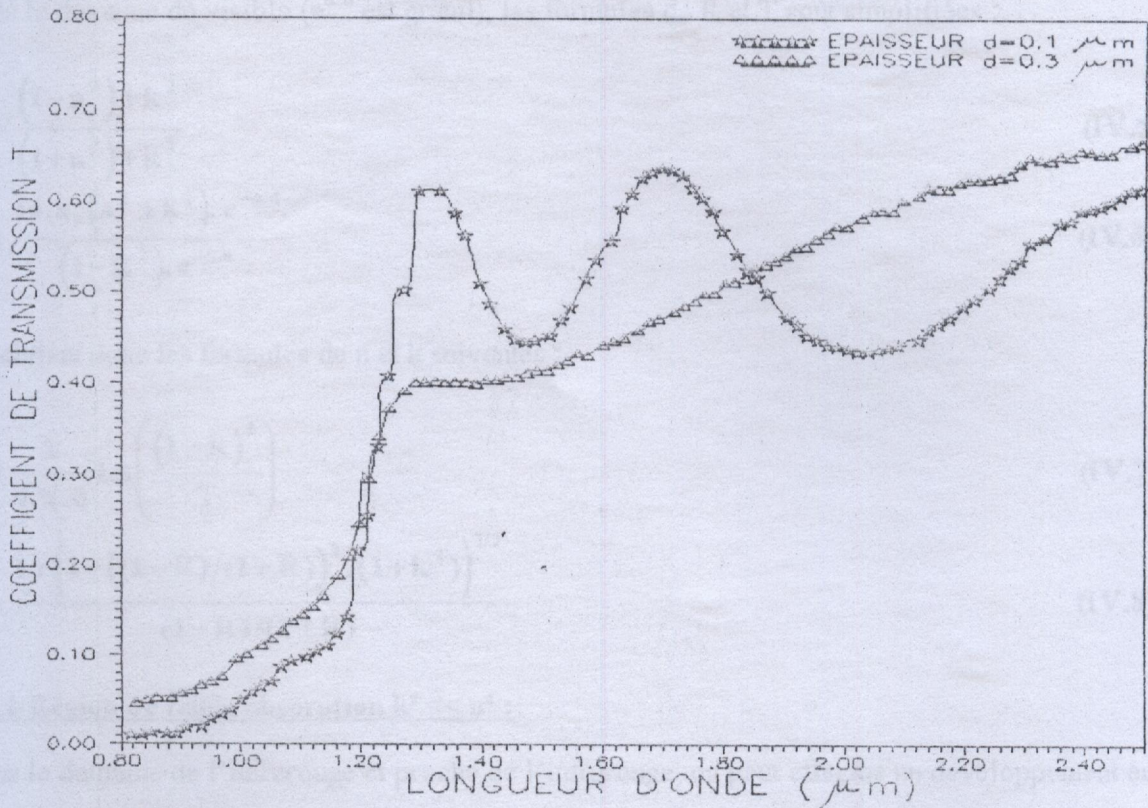


Fig.IV.5: Spectre de transmission de couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.



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 :

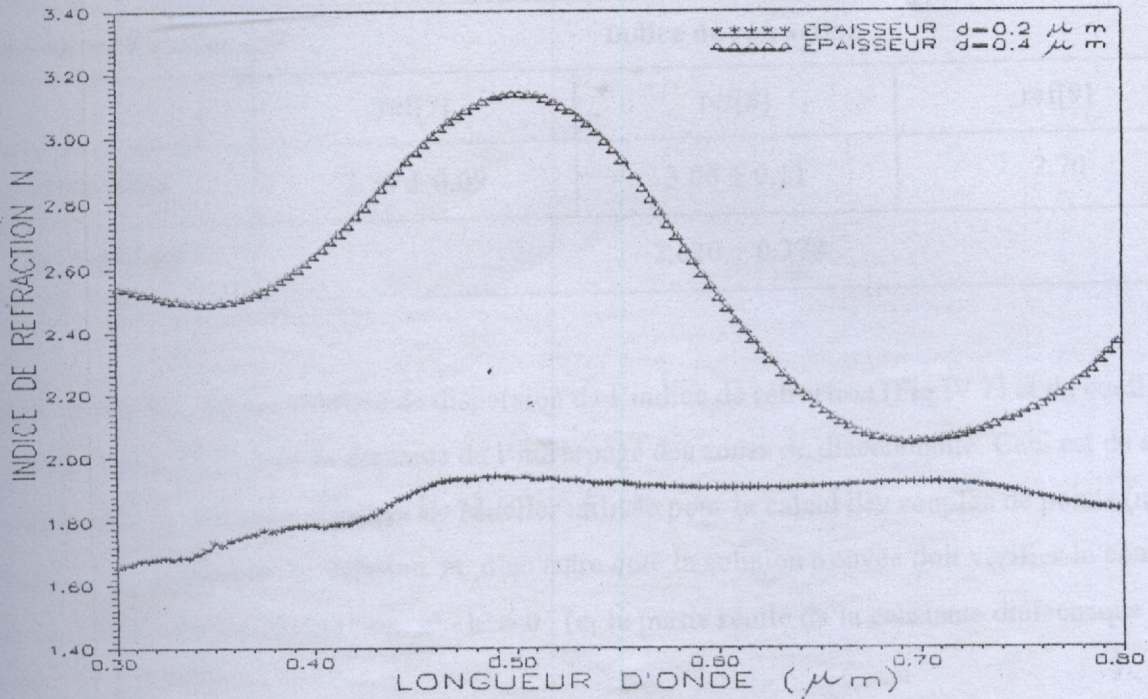


Fig.IV.6: Dispersion de l'indice de réfraction  $n$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

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

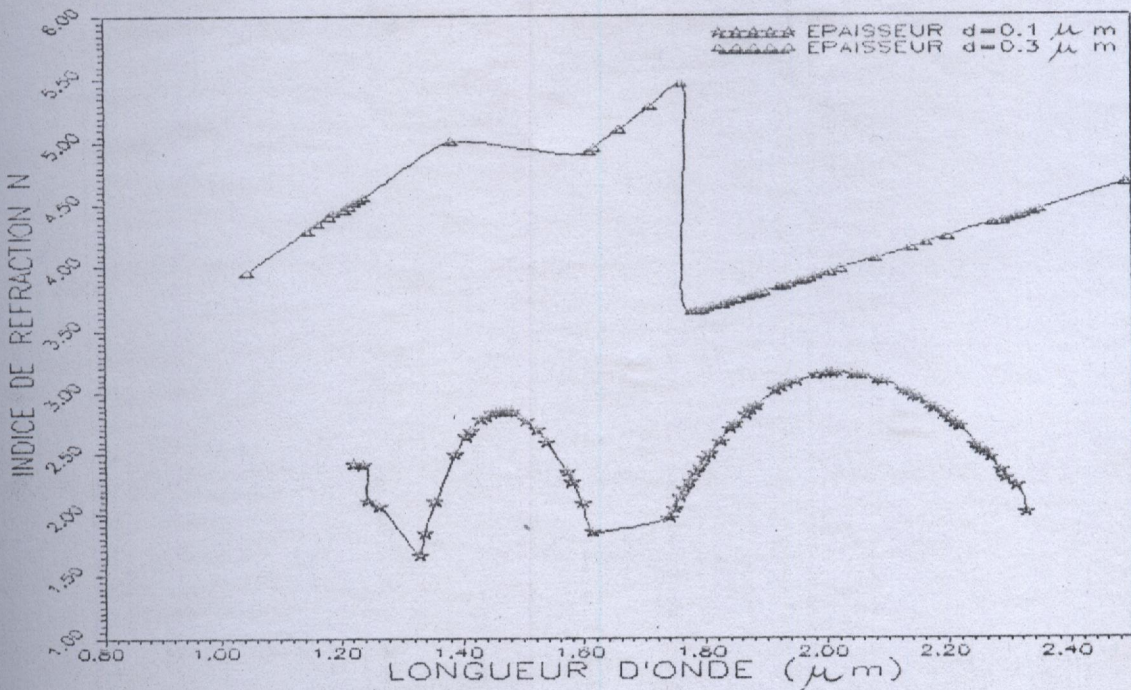


Fig.IV.7: Dispersion de l'indice de réfraction  $n$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.



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 :

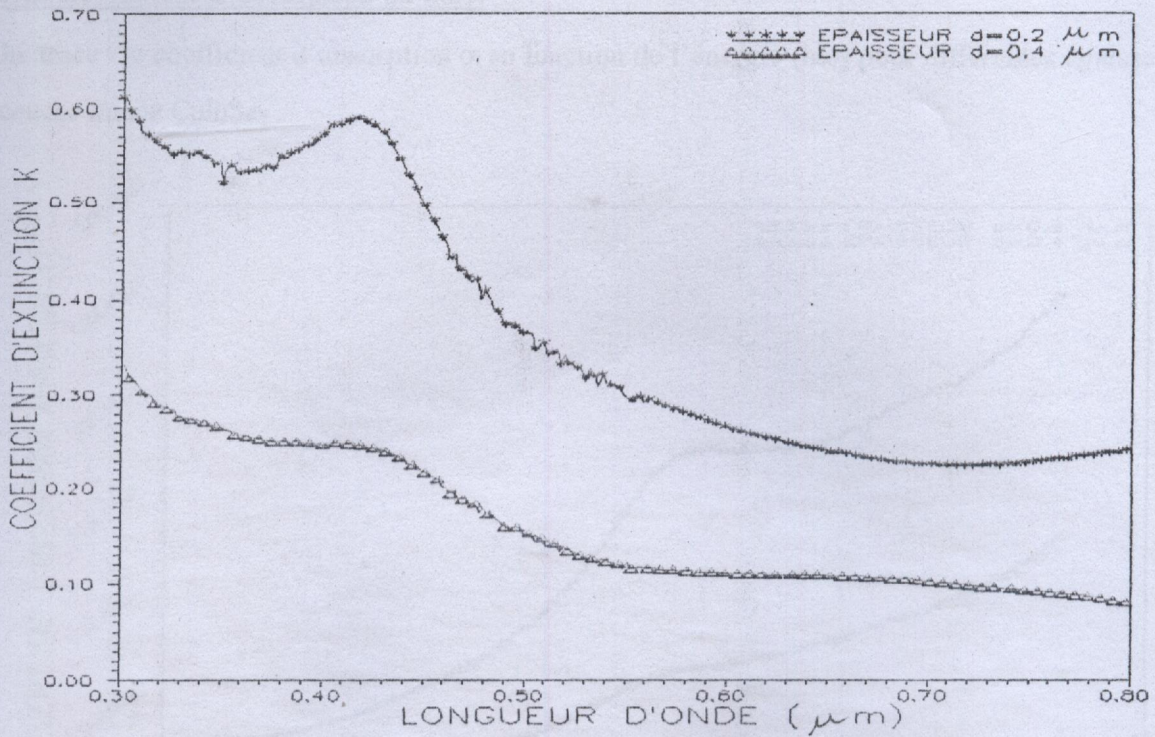


Fig.IV.8: Dispersion du coefficient d'extinction  $k$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans le visible.

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

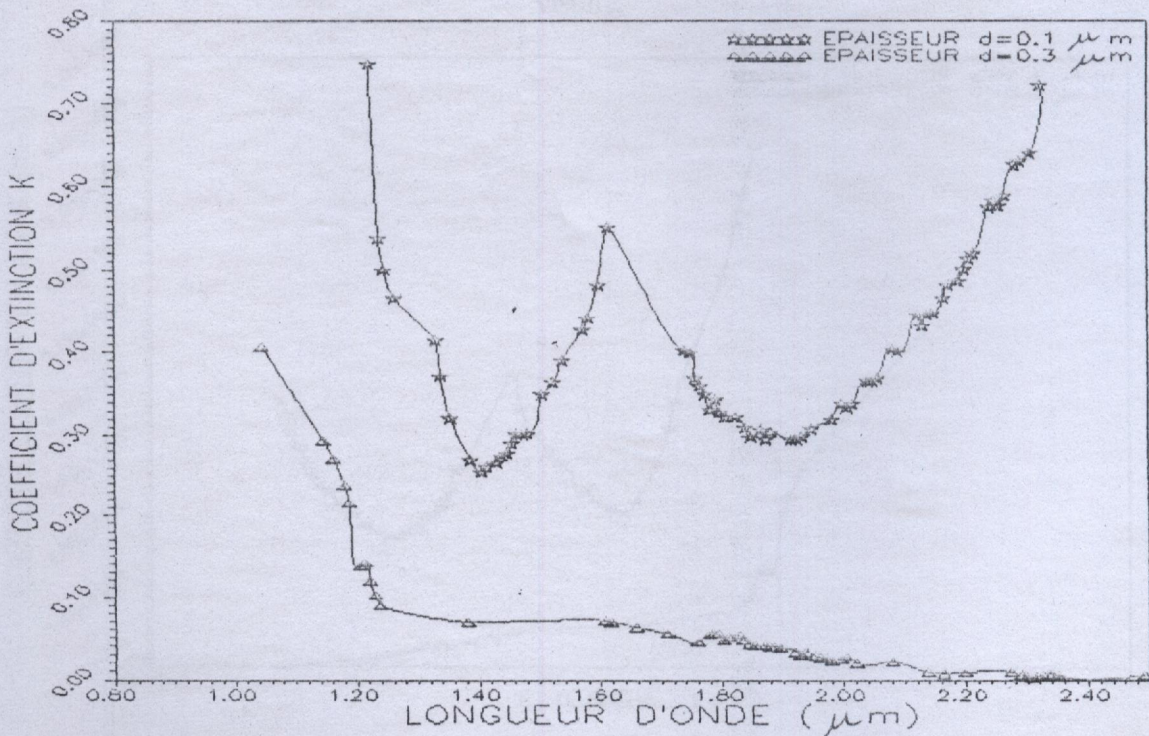


Fig.IV.9: Dispersion du coefficient d'extinction  $k$  des couches minces  $\text{CuInSe}_2$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.



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  $\text{CuInSe}_2$ .

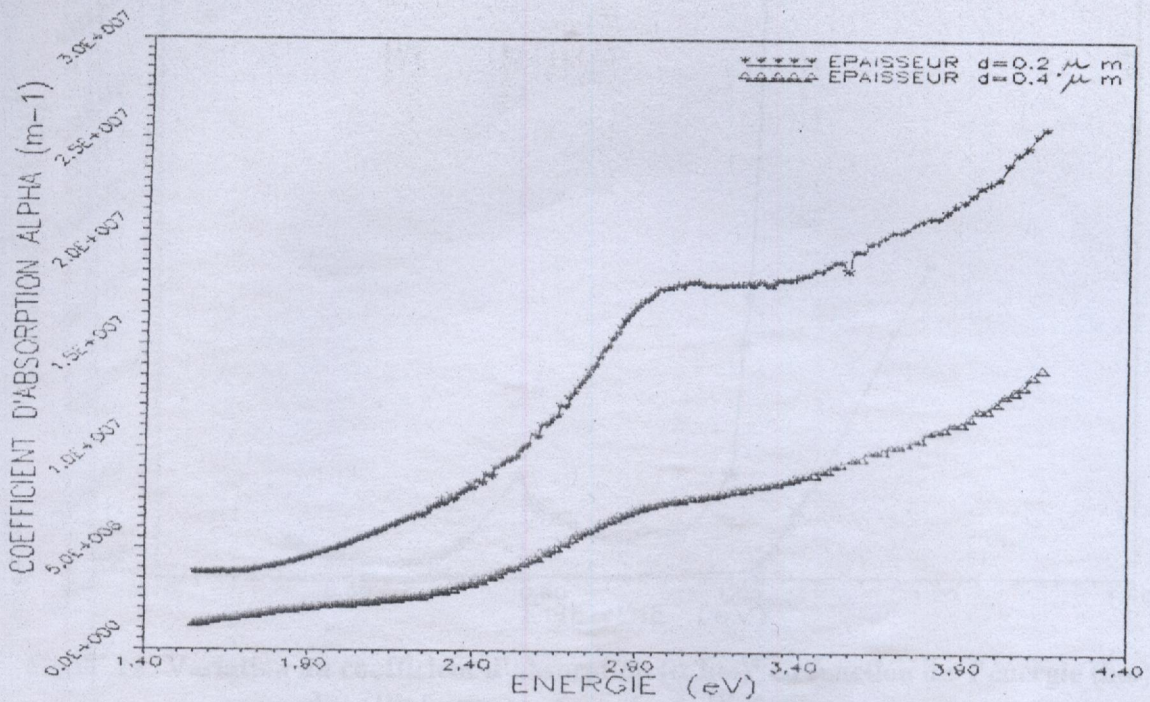


Fig.IV.10: Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie dans le visible.

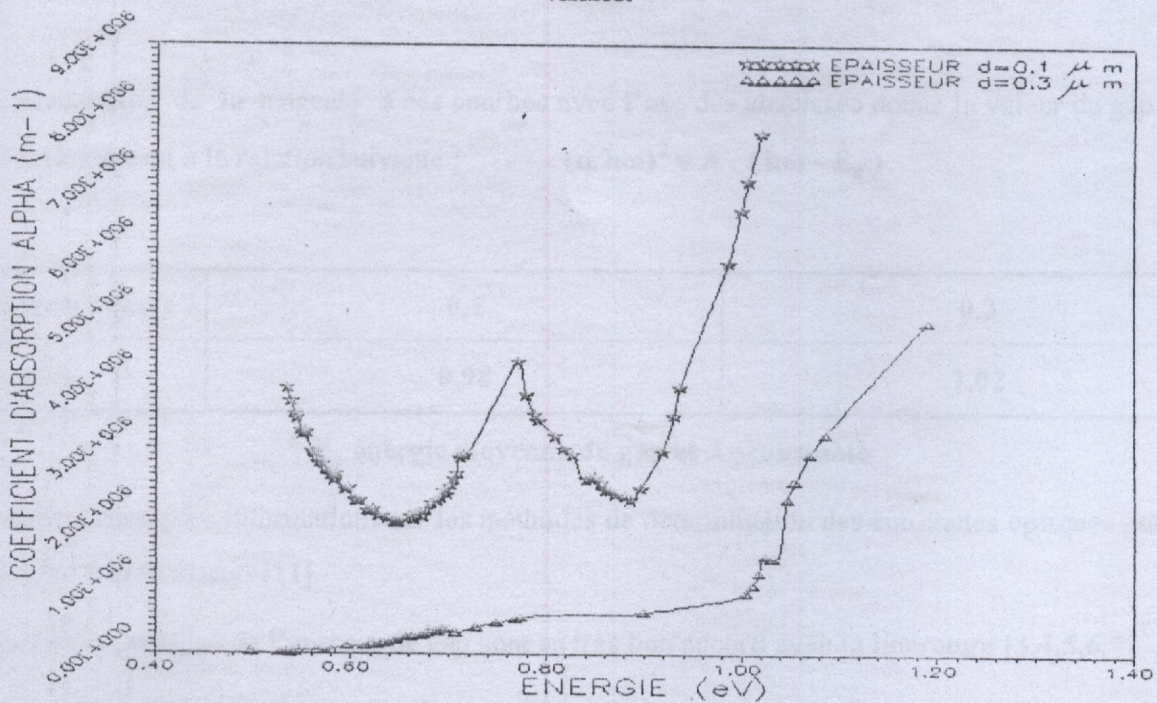


Fig.IV.11: Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.



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  $h\omega$ .

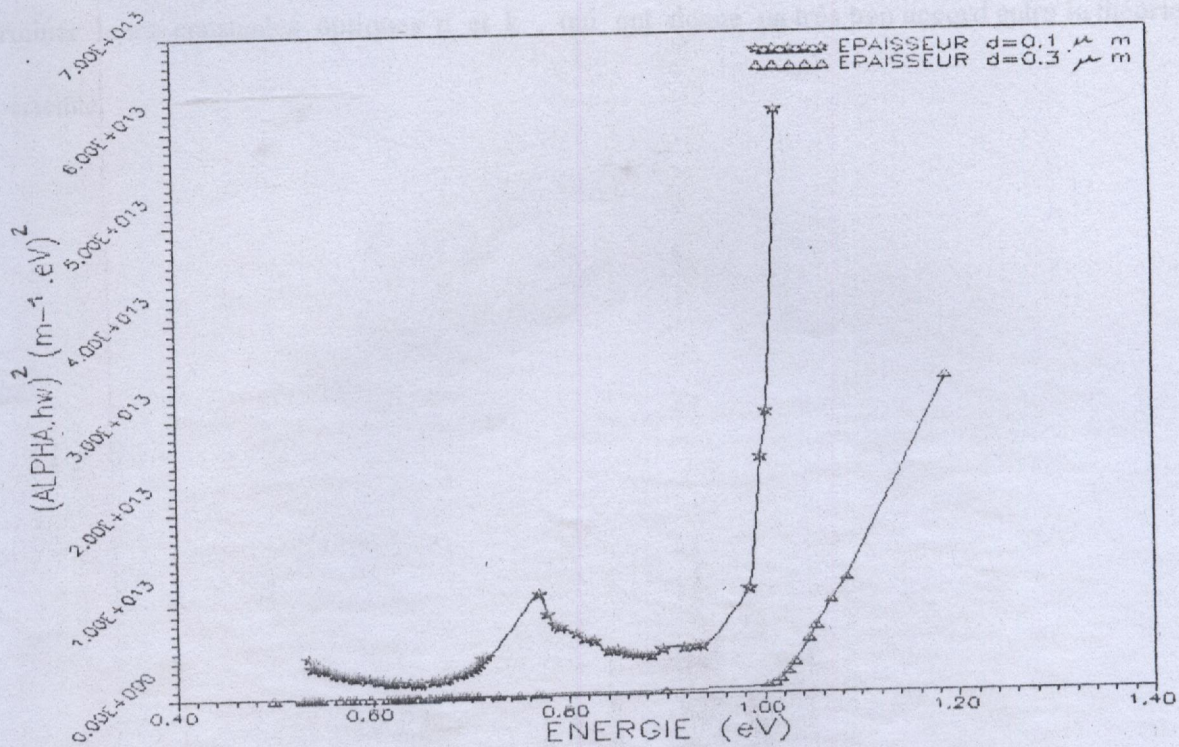


Fig.IV.12: Variation du coefficient d'absorption  $(\alpha \cdot h\omega)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\omega)$  dans l'infrarouge et proche de l'infrarouge.

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].



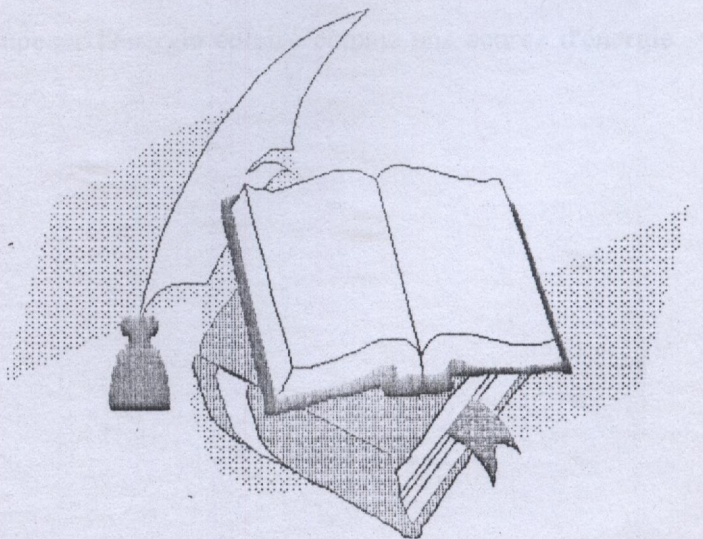
IV.8-CONCLUSION:

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**, 1963 (1954).

[2] H. A. Lorentz, *Phys. Rev.* **13**, 127 (1900).

[3] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **27**, 412 (1914).

[4] E. Rutherford, *Nature* **213**, 211 (1923).

[5] N. Bohr, *Philos. Mag.* **26**, 1024 (1927).

[6] A. Sommerfeld, *Z. Phys.* **1**, 261 (1925).

[7] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **41**, 86 (1927).

[8] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London* **A133**, 60 (1931).

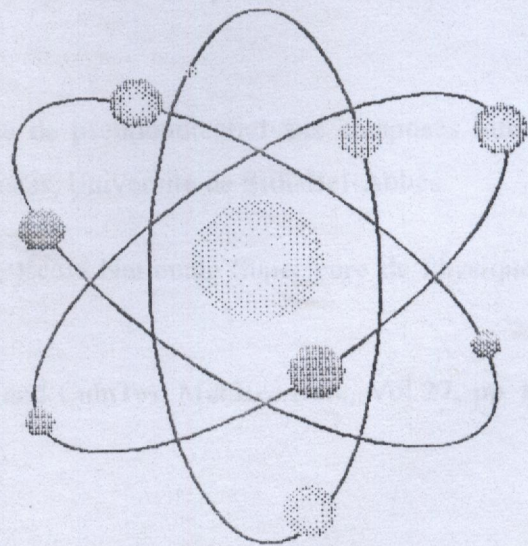
[9] N. Bohr, *Nature* **121**, 226 (1928).

[10] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **27**, 412 (1914).

[11] R. A. Millikan, *Phys. Rev.* **22**, 381 (1924).

[12] E. Rutherford, *Nature* **213**, 211 (1923).

[13] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **27**, 412 (1914).





## 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, 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.
-



### 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.

---



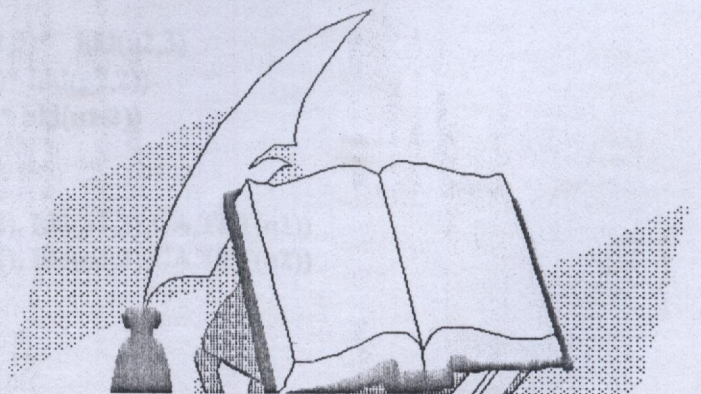
#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV:

- [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.Jamjoom, 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(  $\theta$ )

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 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

## 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

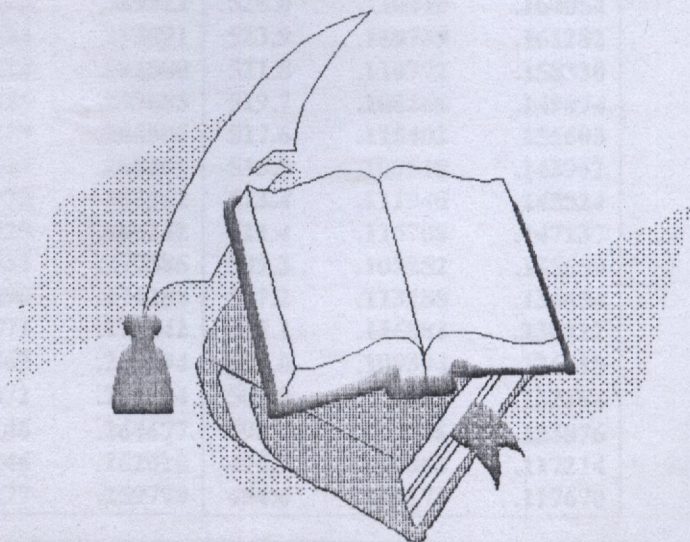
c = 11.73141 Å°

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.annl.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  
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  
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	.091363	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	.1093	.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.