

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF.
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT D'OPTIQUE ET DE MECANIQUE DE PRECISION

MEMOIRE

Présenté par :

BOUSSIS NORA

En vue de l'obtention du diplôme de magister en optique et mécanique de précision

OPTION : OPTIQUE APPLIQUEE

THEME :

**ETUDE ET CARACTERISATION DES PROPRIETES PHOTOACOUSTIQUES DE
LA POUDRE DU SEMICONDUCTEUR CuInSe_2**

Date de soutenance :

Devant le jury compose de :

Président :	Mr. Hamidouche Mohamed	Prof. Université de Sétif
Rapporteur :	Mr. Zegadi Ameer	Prof. Université de Sétif
Examineur :	Mr. Bouzid Saïd	M.C. Université de Sétif
Examineur :	Mr. Manallah Ahmed	Dr. Université de Sétif
Examineur :	Mr. Bouloufa A/Salem	M.C. Université de Sétif

Année universitaire : 2007-2008

A mes parents

A Sofiane

Remerciements

Cette étude a été effectuée au laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux semiconducteurs (CCNS) du département d'électronique ; sous la direction de monsieur le professeur Zegadi Ameer qui a suivi pas à pas le déroulement de ce travail. Je suis heureuse de lui témoigner ici mon respect et ma reconnaissance pour l'efficacité de la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé ce travail. Je le remercie particulièrement pour m'avoir donné l'occasion d'étudier un sujet si intéressant et pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je voudrais remercier monsieur le professeur Hamidouch Mohamed, qui a bien voulu être le président de mon jury.

J'exprime ma reconnaissance à : Dr. Bouzid Saïd, Dr. Manallah Ahmed et Dr. Bouloufa A/ Salem d'avoir accepté d'être les examinateurs de mon jury de thèse.

Un grand merci et toute ma gratitude à Sofiane qui m'a rendu les choses moins difficiles, qui m'a apporté joie et bonne humeur, je lui suis reconnaissante du soutien qu'il a su me prodiguer lors des moments difficiles.

Pour m'avoir transmis leurs savoir en programmation et pour m'avoir apporter de l'aide, je tiens à remercier Fatima Satour, Mehdi Djaghloul et Khalil.

Tout particulièrement je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours soutenue pendant toute ma vie : ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs et en particulier Waheb, Rafika et Fifi.

Je tiens également à remercier tous ceux avec qui j'ai passé des moments fort sympathiques : Fatima, Koukou, Sihem, Badra Ismahene, Abla, Zina, Salwa, Madiha, Djamila, Abla, Mehdi, Nadia, Lamia, Khaled, Wahiba, Yasmina, Zahra, Djamel, Farida, Fouzia, Koka, Khadija, Wassim, Marwa, Aya

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier tous les enseignants du département d'optique et mécanique de précision.

Nora

Résumé

Cette dernière décennie a témoigné une expansion rapide des sciences connues sous les noms de la photoacoustique (PA) et la photothermique (PT). Ces méthodes ont émergé comme de précieux moyens dans la caractérisation d'une très large gamme d'échantillons en offrant des améliorations significatives en sensibilité et précision par rapport aux méthodes traditionnelles. CuInSe_2 (CIS) est devenu un des plus importants semiconducteurs absorbeurs dans les applications de cellules solaires à base de couches minces. Les propriétés électriques de ce matériau sont largement déterminées par les populations des défauts intrinsèques. Le contrôle de ces défauts est important vis-à-vis l'optimisation de la performance des dispositifs fabriqués à base de ce composé. PA est unique dans la mesure spectrale des poudres. Dans cette optique, nous avons d'abord mené une étude sur les propriétés physiques de CuInSe_2 , ainsi qu'une synthèse sur les différents modèles théoriques publiés décrivant l'effet PA dans les solides, couches minces et les poudres. Après quoi, nous avons dérivé des relations mathématiques simplifiées du signal PA pour chaque type d'échantillons. Dans la partie expérimentale, nous avons analysé des spectres photoacoustiques mesurés d'échantillons de CuInSe_2 préparés sous diverses formes (solide, couche mince et poudre). Nous avons constaté que l'allure du spectre est la même quelque soit la forme physique des échantillons. Des défauts chimiques intrinsèques (superficiels et profonds) ont été détectés dans la queue et le front d'absorption. Une valeur de gap de 1.01 eV a été déterminée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déjà existants dans la littérature.

Mots clés : CuInSe_2 , photoacoustique, absorption, défauts chimiques, propriétés optiques.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1. Propriétés physique de CuInSe₂

I.1. Introduction	4
I.2. Structure du cristal et diagramme de phase	4
I.3. Croissance du cristal	6
I.4. Le choix de la méthode de croissance du cristal	6
I.4.1. Synthèse directe à partir des composés binaires	7
I.4.2. Méthode de croissance de Bridgman à translation verticale	7
I.5. Croissance de couches minces	9
I.5.1. Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	9
I.5.2. Evaporation Flash	9
I.5.3. Technique d'évaporation à trois sources.....	11
I.6. Caractéristiques du CuInSe ₂	12
I.6.1. Propriétés électriques	12
I.6.2. Propriétés optiques	12
I.6.3. Propriétés mécaniques	13
I.6.4. Propriétés thermiques.....	13
I.7. Défauts chimiques	15
I.7.1. Défauts ponctuels dans CuInSe ₂	15
I.7.2. Rôle de défauts dans les semiconducteurs	17
I.7.3. Théorie des défauts chimiques dans CuInSe ₂	17
I.7.4. Energie de formation des défauts.	21
I.8. Conclusion	23

Chapitre II. Théories de l'effet photoacoustique dans

les solides

II.1. Introduction	24
II.2. Historique	24
II.3. Définition	25
II.4. Spectromètre photoacoustique	26
II.4.1.Principe de fonctionnement	27
II.4.2. Sources de radiations	27
II.4.3.Les modulateurs	27
II.4.4.La cellule photoacoustique	27
II.5. Applications	28
II.6. Théorie de l'effet photoacoustique dans les solides	29
II.6.1. Modèle de Rosencwaig et Gersho (RG)	29
II.6.1.a. Les équations de flux de chaleur	29
II.6.1.b. Distribution de la température dans la cellule.....	32
II.6.1.c. Production du signal acoustique	34
-Remarques	35
II.6.2. Discussion	37
II.7. Modèle de Mc Donald et Wetsel (MW)	41
II.7.1. Théorie	41
II.7.2. Comparaison avec le modèle RG.....	42
II.8. Effet photoacoustique dans les semiconducteurs.....	44
II.8.2. Modèle de Sablikov et Sandomirskii (modèle SS).....	44
II.8.2.a.Production du signal photoacoustique	44
II.8.2.b.Comparaison avec le modèle RG	45
II.9. Conclusion	48
Conclusion générale.....	101

Bibliographie

Annexes

Introduction générale

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie de la microélectronique et de l'optoélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport et des coefficients d'absorptions supérieurs à ceux du silicium; ont conduit la plupart des chercheurs à s'intéresser à de nouveaux matériaux.

La filière photovoltaïque des matériaux I-III-VI₂ est actuellement l'une des plus prometteuses pour la réalisation de cellules solaires en couches minces. Les travaux menés à ce jour sur les matériaux de ce type révèlent que le composé CuInSe₂ (le diséléniure de cuivre et d'indium) est le plus émergent [1].

Les principaux avantages de ce composé en couches minces polycristallines consistent en une très bonne stabilité sous l'effet des rayonnements cosmiques. Les caractéristiques optoélectroniques sont très performantes, notamment un fort coefficient d'absorption. Par exemple, en couches minces, quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la majorité du spectre solaire, contrairement au silicium qui demande des épaisseurs cent fois plus importantes avec une technologie sophistiquée.

Les propriétés photovoltaïques excellentes de CuInSe₂ avec ses alliages Cu(In,Ga)Se₂ ont permis de les rendre les candidats les plus prometteurs dans la performance de ces dispositifs. Ces propriétés ont poussé les chercheurs à étudier intensivement ce composé afin d'améliorer les performances des dispositifs. Cependant, leurs applications dans d'autres domaines ont été limitées par leurs propriétés physiques intrinsèques. Ceci est dû en partie à un manque fondamental de compréhension de la structure complexe des défauts intrinsèques dominants dans ce composé. Plusieurs investigations expérimentales ont montré que les propriétés de ces composés sont dominées par différents types de défauts intrinsèques électriquement actifs et qui sont associés aux déviations de la stoechiométrie.

La détermination du coefficient d'absorption optique et l'étude des défauts intrinsèques dans le CuInSe₂ font l'objet de notre travail, en utilisant la technique de spectroscopie photoacoustique.

Cette technique est basée sur l'effet photoacoustique qui est une conversion de l'énergie lumineuse absorbée par un échantillon renfermé dans une cellule photoacoustique en une onde sonore détectée par un microphone ou un transducteur piézoélectrique.

Les origines de la spectroscopie photoacoustique remontent à la découverte de l'effet photoacoustique par Alexander Graham Bell en 1880. Bell a étudié le son émit par un échantillon solide placé dans une cavité scellée par une fenêtre en verre. L'utilisation pratique de l'effet photoacoustique a dû attendre les progrès dans l'instrumentation et la théorie. En 1976 une théorie générale de l'effet photoacoustique a été développée par Rosencwaig et Gersho.

La spectroscopie photoacoustique est couramment utilisée dans l'analyse d'une variété de matériaux. Il s'agit d'une technique non destructive qui peut être appliquée à tous les types d'échantillons. Cette technique ne nécessite aucune préparation des échantillons. Elle a la capacité d'étudier des échantillons opaques et dispersants de lumière et l'aptitude d'analyser des profils en profondeur.

L'objectif de ce mémoire est d'analyser des spectres photoacoustiques mesurés à partir d'échantillons de CuInSe_2 en diverses formes (solides massifs, couches minces et poudres). Ceci peut être d'un certain intérêt scientifique dans la compréhension de la formation des défauts dans CuInSe_2 , et delà envers optimiser la performance des dispositifs photovoltaïques à base de ce matériau.

Pour répondre à cet objectif ce mémoire est divisé en quatre parties :

Le premier chapitre rappelle les propriétés physiques de CuInSe_2 . Après avoir donné un aperçu sur la structure cristalline du composé et sur les techniques de croissance de lingot massif et de couches minces de CuInSe_2 ; les différentes propriétés physiques de ce matériau sont décrites.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de quelques modèles théoriques sur l'effet photoacoustique dans les échantillons solides (massifs). Nous commençons par le modèle de base de Rosencwaig et Gersho, l'extension apportée par McDonald et Wetsel, et enfin celle de Sablikov et Sandomirskii.

Le troisième chapitre traite l'extension apportée sur l'effet photoacoustique dans les couches minces en tenant compte des multiples réflexions aux interfaces de l'échantillon dans la cellule photoacoustique. Aussi, dans ce chapitre, nous avons étudié l'extension apportée au modèle de base sur l'effet photoacoustique généré par des échantillons en poudre.

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats pratiques et d'analyse des spectres photoacoustiques mesurés à température ambiante à partir d'échantillons de CuInSe_2 sous diverses formes (massifs, couches minces et poudre). Nous étudions les défauts détectés dans la queue d'absorption à la lumière de ce qui a été publié jusqu'à maintenant. Nous déterminons la valeur de gap pour tous les échantillons.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale et les perspectives que nous envisageons pour la suite à ce travail.

Chapitre I : Propriétés physiques de CuInSe₂

I.1.Introduction :

Les matériaux semiconducteurs ternaires I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite tétragonale attirent actuellement beaucoup d'attention [2]. Le diséléniure de cuivre et d'indium, CuInSe₂ dit aussi CIS, appartient à cette famille de composés chalcopyrites [3-4]. Il est d'un intérêt considérable dû à ses potentielles applications en électronique, en optique non linéaire et dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

L'intérêt dans l'utilisation de ce composé réside dans les propriétés qu'il possède [5] :

- Un gap de nature directe de hauteur de 1.02 eV mesuré à la température ambiante, qui est optimale pour couvrir le spectre solaire.
- Un coefficient d'absorption mesuré au voisinage de la bande interdite dans des couches minces polycristallines qui atteint 5.10^5 cm^{-1} . C'est la plus haute valeur rapportée pour tout semiconducteur.
- Une facilité de fabrication des homojonctions ainsi que de plusieurs types de diodes à hétérojonctions (il est facile de le convertir p à n et vice versa).
- Contrairement à quelques autres semiconducteurs, il est possible de fabriquer des dispositifs en utilisant les monocristaux pour établir quelques limites pratiques d'efficacité.

Dans cette première partie nous présenterons le matériau CuInSe₂ et établirons un récapitulatif de ses propriétés physiques. Nous établirons également une revue des principaux défauts ponctuels dans ce matériau qui seront étudiés dans le dernier chapitre.

I.2. Structure du cristal et diagramme de phase:

La figure (I-1) montre le diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se/In₂Se₃ qui est généralement utilisé dans la croissance de CuInSe₂. Le point de fusion est trouvé à 987°C. Nous constatons qu'il existe deux phases de transformation d'état à T=810°C et T=665°C. Le semiconducteur CuInSe₂ possède une structure sphalérite (δ -CIS) au dessus de 810°C, la structure chalcopyrite est obtenue au dessous de cette température [6].

Les cristaux du semiconducteur CuInSe₂ cristallisent dans la structure chalcopyrite, qui correspond au groupe de l'espace $\overline{I42d}$ [7], c'est une structure adamantine (comme δ -CIS

et β -CIS) caractérisée par les liaisons tétraédriques covalentes entre les atomes voisins [7 -8] . Les paramètres de la maille ont été largement étudiés ; dont les premiers résultats de Speiss et ses co-équipiers sont en bon accord avec les mesures récentes de Exafs [6]. Ces valeurs sont $a=5.784 \text{ \AA}$, $c=11.616 \text{ \AA}$ (d'où $c/a=2.008$), $d_{\text{Cu-Se}}=2.484 \text{ \AA}$ et $d_{\text{In-Se}}=2.586 \text{ \AA}$ [9,10].

La structure chalcopryrite diffère de la structure du zincblende (p.ex ZnS) par la substitution des cations sphalérites par deux atomes Cu et In (voir figure I-2), c'est-à-dire que les atomes de Zn dans ZnS sont alternativement remplacés par les atomes de Cu et de In dans le CIS en doublant la maille élémentaire [11-12].

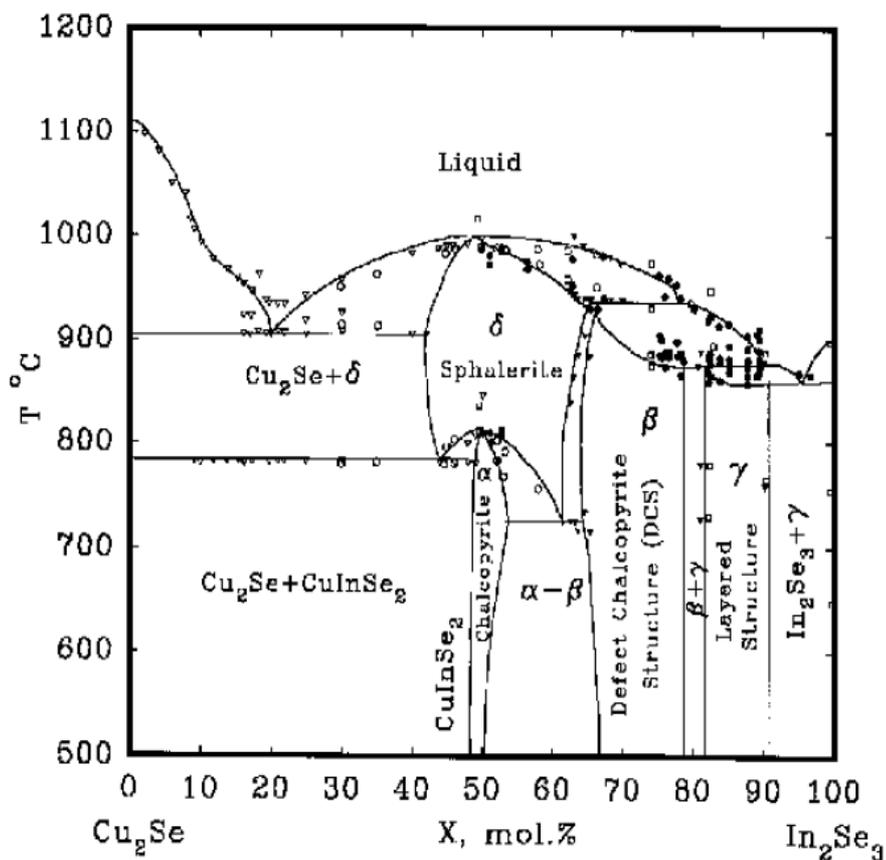
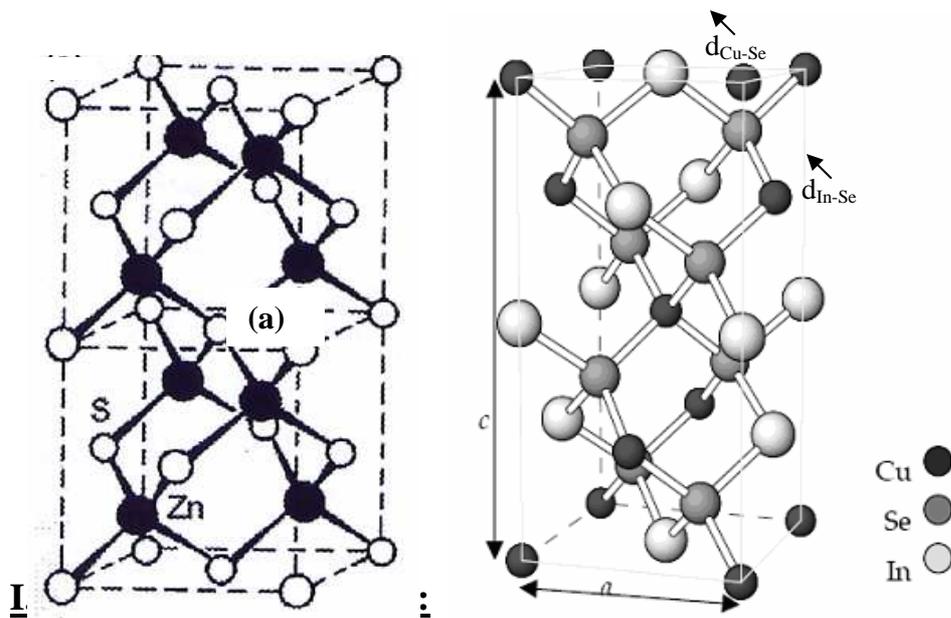


Figure (I-1) : Diagramme de phase pseudo-binaire de CuInSe₂ [6]



Plusieurs techniques de croissance des cristaux chalcopyrites ont été étudiées. Toutes
Figure (I-2) : (a). maille élémentaire de ZnS, (b). Maille élémentaire de CuInSe₂

Le processus doit être tenir le lingot massif de CuInSe₂ doit résister à des températures supérieures à celle de fusion de ce composé. Pour cela d'étanches ampoules doivent être utilisées [10-11]. La technique de croissance de lingot la plus répandue et ayant plus de réussite est celle de Bridgman à translation verticale [13].

I.4. Le choix de la méthode de croissance du cristal:

Le choix de la technique de croissance dépend de plusieurs facteurs que nous pouvons résumer ici [10] :

- La dissociation de la vapeur de pression aux températures de croissance.
- Le point de fusion du composé.
- La réaction chimique du composé et ses éléments constituants.
- Le point par lequel la composition peut dévier de la stoechiométrie et reste monophasée
- La présence ou l'absence des transformations de phases.

I.4.1. Synthèse directe à partir des composés binaires :

Pour réduire le risque d'explosion qui peut être causé par la haute pression de la vapeur de Se on utilise quelques composés binaires comme Cu₂Se/In₂Se₃ au lieu des composés constituants de CuInSe₂ [5].

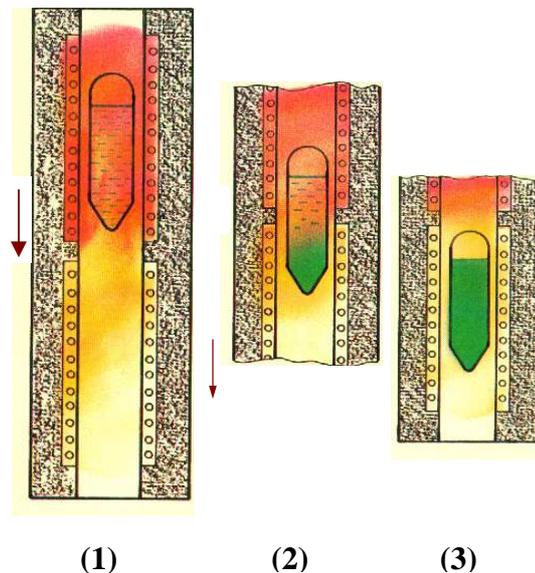
I.4.2. Méthode de croissance de Bridgman à translation verticale :

Cette technique consiste à utiliser les éléments de base Cu, In, et Se de grande pureté (99,999%) avec des proportions appropriées pour une composition stoechiométrique (la proportion atomique de ces éléments est de 1 :1 :2, respectivement) [8]. Les éléments sont introduits dans une ampoule en quartz, celle-ci est scellée sous pression atteignant l'ordre de 10^{-6} torr [14- 15].

Il est à noter qu'avant d'introduire les éléments dans l'ampoule, certains laboratoires de recherche font un revêtement des parois de l'ampoule composé d'une couche de nitrite de bore afin d'éviter le collage du lingot aux parois de l'ampoule après la croissance [13-16].

L'ampoule scellée, est ensuite introduite dans un four à gradient de températures (Figure I-3). Au début, elle est chauffée lentement jusqu'à la température de 300°C [16-17]. Après, l'ampoule est poussée à un pas beaucoup plus rapide dans la zone chaude du four (zone supérieure) où la température dépasse 1100°C . Le mélange est maintenu à cette température 24 heures en subissant des agitations mécaniques fréquentes afin d'assurer son homogénéité. Après quoi, on fait redescendre l'ampoule, vers le bas du four à une vitesse de 5 mm/h et un gradient de température de 70°C jusqu'à la zone inférieure du four où la température est de 700°C [15].

L'ampoule subit ensuite un refroidissement lent contrôlé jusqu'à la température ambiante. On fait ressortir l'ampoule du four et on retire le lingot de l'ampoule. Généralement, il est de bonne qualité (sans fissures, ni bulles d'air et ne collant pas aux parois de l'ampoule) [8-15]. Une image d'un lingot obtenu par cette technique est illustrée dans la figure (I-4).



- 1-Zone chaude du four (1100°C).
- 2,3- Refroidissement du mélange.

Figure (I-3) : Four de Bridgman.

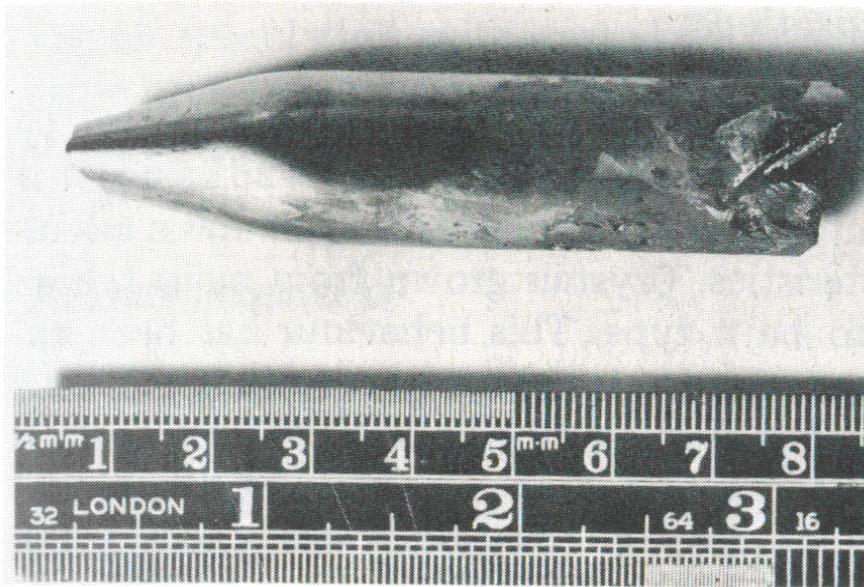


Figure (I-4) : Image d'un lingot obtenu en utilisant la technique de croissance de Bridgman à translation verticale

I.5. Croissance de couches minces :

Une variété de méthodes d'élaboration de couches minces de CuInSe_2 a été utilisée. Parmi ces méthodes nous citons : la technique d'évaporation à trois sources, le recuit par laser, l'évaporation flash, la sélénisation, la pulvérisation par pyrolyse et la pulvérisation cathodique.

La technique la plus efficace d'élaboration des couches minces de CIS est l'évaporation utilisant trois sources [3].

I.5.1. Pulvérisation cathodique (Sputtering):

La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés [18]. Une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat sur lequel croît une couche mince. Dans la technique de pulvérisation cathodique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiels entre deux électrodes. Le gaz utilisé pour la création du plasma est appelé gaz plasmagène ou gaz de décharge. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent on utilise l'argon pour les raisons suivantes [20] :

- Faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma).
- Masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches).
- Très faible réactivité chimique.
- Faible coût.

Le schéma de la figure (I-5) montre le principe de pulvérisation cathodique.

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface [18].

I.5.2. Evaporation Flash :

L'évaporation dite flash est une technique qui permet de déposer des couches minces composées de matériaux ayant des pressions de vapeur différentes, voir très différentes. L'originalité de cette technique est qu'elle ne fait appel qu'à une seule source chaude, mais chauffée au-delà de la température d'évaporation du matériau le moins volatile [21].

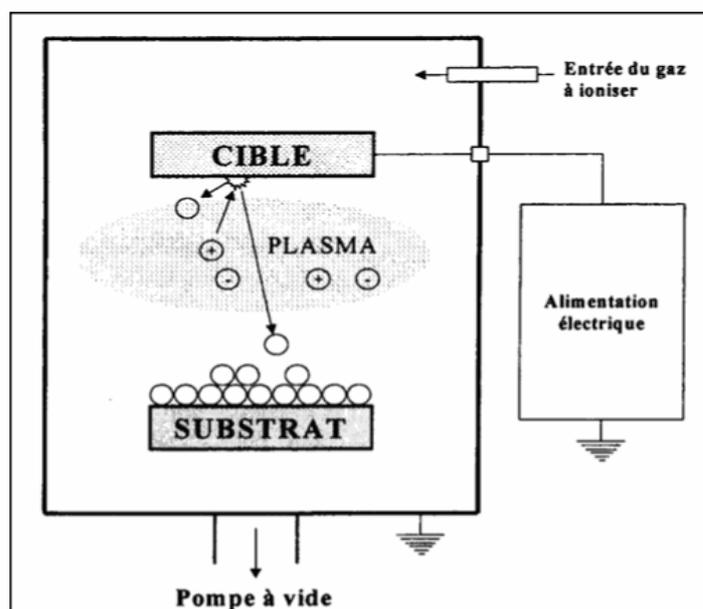


Figure (I-5) : Principe de la pulvérisation

Le principe de l'évaporation flash consiste à laisser tomber, de façon continue, de la poudre du matériau composé à évaporer sur une source d'évaporation chauffée à une haute température de façon à obtenir une évaporation complète des composants [21- 22].

L'évaporation flash de poudre à partir d'une surface d'évaporation plane entraîne, quasiment toujours, une éjection de particules solides provenant de l'évaporation incomplète des grains originaux. On peut y remédier :

- En utilisant des poudres plus fines pour qu'elles s'évaporent complètement au contact avec la source ;
- En utilisant un creuset chauffé comme source d'évaporation ;
- En utilisant une partie de l'espace source d'évaporation/substrat d'un cône en feuille de tungstène ou de tantale chauffé à la même température que la source d'évaporation.

I.5.3. Technique d'évaporation à trois sources :

Chacun des éléments à évaporer (Cu, In et Se) est porté dans un creuset réfractaire pour subir un chauffage de telle manière que le flux de Se doit être le double de celui de (Cu+In), pour obtenir une structure stoechiométrique du film [3]. La température de substrat est environ 200 à 400°C [19-24]. Le taux d'évaporation est de l'ordre de 1.5 nm s⁻¹ [23- 25]. Lorsque la température du matériau est assez élevée sa pression de vapeur devient suffisamment élevée pour pouvoir construire rapidement une couche de quelque 10³ Å sur le substrat.

Ce procédé donne de bons résultats, mais il est complexe à mettre en œuvre. Il faut disposer de trois balances à quartz pour mesurer avec précision la vitesse d'évaporation de chaque source. La distance entre les sources et le substrat doit être d'au moins 30 cm pour avoir un bon mélange des vapeurs avant le dépôt. Il est recommandé d'incliner légèrement les sources d'évaporation pour que les axes soient dirigés vers le même point du substrat [26].

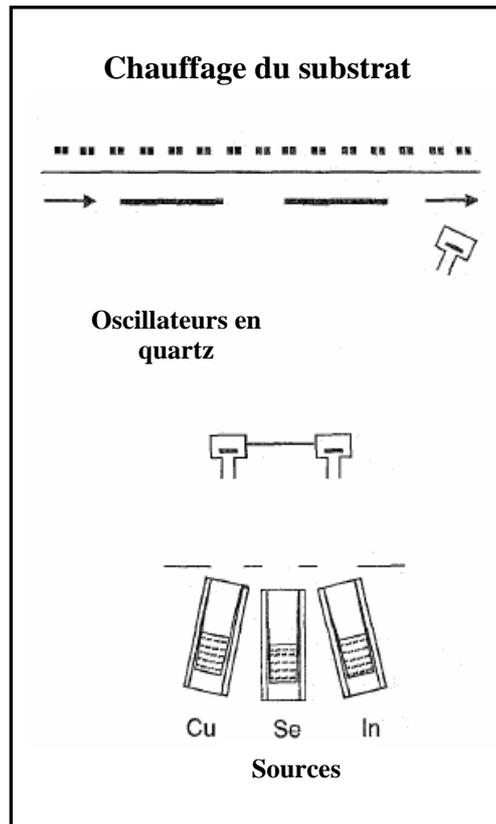


Figure (I-6) : Principe d'évaporation à trois sources.

I.6. Caractéristiques de CuInSe₂ :

Les propriétés du composé CuInSe₂ ont été intensément étudiées en utilisant divers techniques de caractérisation : électriques, optiques, mécaniques, chimiques, etc

I.6.1. Propriétés électriques :

D'après des études théoriques et des mesures expérimentales récentes sur les monocristaux de CuInSe₂, la bande interdite est trouvée égale à 1.02 eV. Les concentrations des porteurs p varient dans la gamme de 5.10^{15} à 5.10^{17} cm⁻³ à la température ambiante [5].

Dans les mesures électriques, trois niveaux donneurs (8 ± 2 , 80 ± 5 et 189 meV) au moins ont été observés dans CuInSe₂ de type n qui ont été affectés aux défauts : In_{Cu}, V_{Se} et In_i, respectivement [27]. Ces valeurs sont presque les mêmes que celles obtenues dans les mesures optiques.

Dans le cas de p-CIS, les échantillons convertis du type n au type p par l'adoucissement avec un excès de pression de sélénium ont un niveau de compensation six fois plus élevé, cela a été expliqué par le fait que les états donneurs et accepteurs sont générés

durant le processus d'adoucissement dans l'atmosphère de Se [5]. Les autres niveaux de défauts observés dans le type p sont V_{Cu} (12 et 40 meV), V_{In} ou Cu_{In} (65 à 98 meV) [27].

La mobilité des électrons a été trouvée à une température ambiante d'environ 140 à $700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les échantillons de type n, et de 4 à $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le type p [28].

I.6.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques représentent les sources principales d'information sur la structure de bande et l'énergie des niveaux des défauts chimiques dans l'étude des matériaux. Celles-ci ont été étudiées par électro-reflectance, transmission-réflexion optique, l'absorption, la luminescence, la photoluminescence, la spectroscopie de photoacoustique, la photoconductivité,..... [29]

Maintenant, il est bien établi que le $CuInSe_2$ est un semiconducteur à gap direct [3-6]. Plusieurs études de l'absorption optique ont montré que le coefficient d'absorption suit la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (I-1)$$

où E_g est l'énergie de gap, A est une constante et $h\nu$ est l'énergie de photon.

I.6.3. Propriétés mécaniques :

Une étude faite par Neumann a permis d'avoir une valeur de $3,2 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ pour la micro-dureté dans la direction «112» [5]. Une autre étude prenant en considération la composition élémentaire et le type de la conductivité électrique sur la micro-dureté du CIS monocristallin a donné les valeurs de $(2,33 \pm 0,006) \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ et $(3,37 \pm 0,009) \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ pour le type n et p, respectivement. Des estimations théoriques basées sur des méthodes semi-empiriques donnent des valeurs de $1,57 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ et $1,38 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ [27]. Ces valeurs sont au-dessous de la plus petite valeur expérimentale rapportée pour les matériaux polycristallins ($1,81 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$).

La constante élastique du CIS n'a pas été déterminée directement, elle est estimée d'être $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ mN}^{-1}$ [27].

La vitesse longitudinale du son vaut $3,93 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$; elle a été mesurée dans un matériau polycristallin. Une estimation théorique donne la valeur de $2,18 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ [5].

I.6.4. Propriétés thermiques :

Ces propriétés ont été étudiées par plusieurs chercheurs. Il existe deux expressions thermiques qui sont en principe indépendantes dont la première est parallèle à l'axe c, et l'autre perpendiculaire à cet axe.

La valeur estimée de la conductivité thermique est de $0,086 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à la température ambiante [27]. Le tableau (I-1) résume quelques propriétés de CuInSe_2 .

Paramètre	
Formule	CuInSe_2
Poids moléculaire	336.286 g
Groupe spatial	$I\bar{4}2d-D_{2d}^{12}$
Couleur	Grise
Densité	5.77 g.cm^{-3}
E_g (Température ambiante)	1.02 eV
Point de fusion	987°C
Symétrie	Chalcopyrite
Paramètres de la maille	$a=5.784 \text{ \AA}$
	$c=11.616 \text{ \AA}$
	$c/a=2.008$
Coefficient d'expansion thermique (Température ambiante)	$\alpha^a=8.3182 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\alpha^c=7.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\alpha^1=8.1755 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique (Température ambiante)	$0.086 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Chaleur spécifique (Température ambiante)	$0.2944 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Température de Debye	221.9 K
Micro-dureté (face : 112)	$3.2 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$
Compressibilité	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
	$n=2.96$

Indice de réfraction complexe ($\lambda=632.8$)	$k=0.53$
	Basse fréquence 13.6
Constante diélectrique	Haute fréquence 8.1
Vitesse longitudinale de son	$3.43 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$
Concentration de porteurs (Température ambiante)	$10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
	Electrons : $140 - 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Mobilité (Température ambiante)	Trous : $4 - 60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

I.7. Défa **Tableau (I-1) : Propriétés de CuInSe₂**

Une structure cristalline est vue comme une répétition de motifs identiques à l'infini, répartis selon le matériau. En fait, il faut savoir que les matériaux sont souvent composés d'imperfections, dus aux mauvais arrangements des atomes dans la structure. Ces imperfections altèrent les propriétés du matériau lui-même selon le type de défauts : ponctuel, linéaire, surfacique et volumique [30].

Les défauts ponctuels concernent les lacunes, la présence d'un atome du réseau entre les atomes (défauts interstitiels), la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau (solution solide interstitielle), et la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau (solution solide de substitution). La production de ces défauts ponctuels se fait par trempe, par écrouissage, par irradiation ou implantation [31].

I.7.1. Défauts ponctuels dans CuInSe₂ :

a- Lacune :

C'est le défaut le plus simple, qui est un atome ou un ion manquant. Les lacunes de CuInSe₂ sont notés comme suit : V_{Se} , V_{Cu} , V_{In} [32].

b- Interstitiel :

Si un atome quitte sa position d'équilibre pour se placer en position interstitielle (place normalement non occupée par un atome) on l'appelle défaut interstitiel. Dans le matériau CuInSe₂ les interstitiels sont : Cu_i , In_i , Se_i [32].

c- Anti-site :

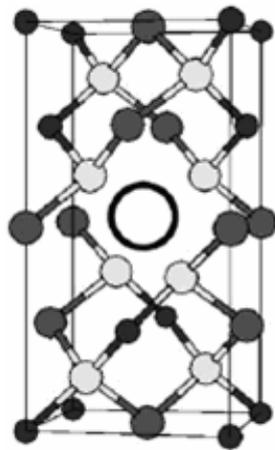
Si un atome quitte sa position d'équilibre pour se placer en position normalement occupée par un atome on l'appelle anti-site. La notation des antisites est : Cu_{In} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{In} , Se_{Cu} , Cu_{Se} [32].

d- Association de défauts :

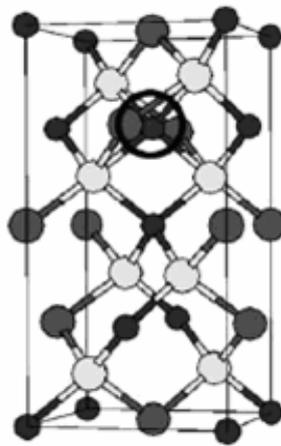
Les défauts peuvent s'associer. Le cas le plus fréquent est l'association de défauts de charges relatives opposées, sous l'effet de la force électrostatique. Ces associations forment des paires de défauts dans CuInSe_2 comme le défaut de Frenkel.

Un défaut de Frenkel est l'association d'une espèce cristalline interstitielle et de la lacune associée. Dans le cas d'un cristal ionique [33].

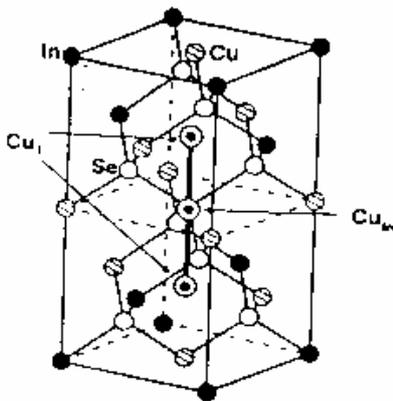
La figure (I-7) présente les différents défauts observés dans le matériau CuInSe_2 :



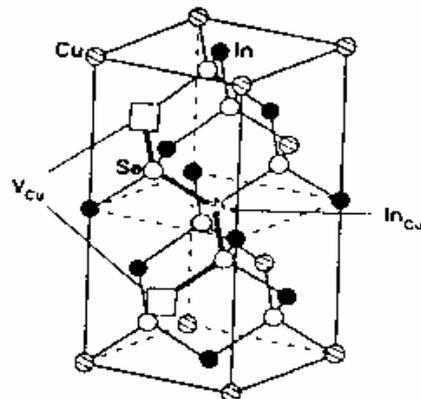
Lacune



Interstitiel



Pair de défauts ($\text{Cu}_i + \text{Cu}_{\text{In}}$)



Pair de défauts ($\text{V}_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$)

I.7.2. Rôle de défauts dans les semiconducteurs :

Figure (I-7) : Différents types de défauts observés dans CuInSe_2 . type de niveau d'énergie des défauts qu'ils introduisent dans la bande interdite, sur les concentrations avec

lesquelles on les introduit dans l'échantillon. Le rôle le plus important des donneurs et des accepteurs superficiels est le contrôle du type de la conductivité de l'échantillon [5].

D'autre part, les défauts de niveaux d'énergie profonds jouent des rôles totalement différents. Ils contribuent de façon négligeable à la concentration des porteurs de courant.

Par contre, leur fonction dans la plupart des cas est de réagir comme des catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ceci est accompli en leur fournissant un niveau quelque part au centre de la bande interdite. Puisque pour qu'une recombinaison d'un électron avec un trou puisse avoir lieu une quantité d'énergie égale à l'énergie de gap doit être dissipée en petites fractions.

Les défauts chimiques dans les ternaires ont été le sujet de plusieurs études, cependant, il existe une différence considérable dans les opinions et les interprétations faites par différents groupes de recherche, et cela est dû aux raisons suivantes [34] :

- L'existence d'un très grand nombre de défauts intrinsèques dont leurs énergies de formation n'est pas encore connue.
- Le rôle de donneurs et accepteurs affectés à l'anion vacant dépend de l'usage de modèles de liaison : covalent ou ionique ;
- La possibilité d'existence de défauts en dépendance des états de charge ;
- La présence de contaminants comme le fer dans les cristaux non dopés qui rend l'interprétation très difficile.

I.7.3. Théorie des défauts chimiques dans CuInSe_2 :

Le composé CuInSe_2 est amphotérique, son type de conductivité et sa densité de porteurs varient avec la composition [6]. Les premières analyses des défauts chimiques dans les ternaires ont été publiées par Groenink et Janse, en développant un modèle pour des composés presque stoechiométriques concernant deux cations et un anion de type $\text{Cu}_a\text{In}_b\text{Se}_c$ avec $a=1$, $b=1$ et $c=2$ [6]. Ils ont déterminé les conditions pour l'existence de paires de défauts majoritaires en termes de la composition actuelle du composé, et qui peut être décrite par deux paramètres Δx et Δy : la déviation de la molécularité et la déviation de la valence stoechiométrique [34 ,35]. Δx et Δy sont définis comme :

$$\Delta x = \frac{|Cu|}{|In|} - 1 \quad (\text{I-2})$$

$$\Delta y = \frac{2|Se|}{|Cu| + 3|In|} - 1 \quad (I-3)$$

avec $|Cu|$, $|In|$ et $|Se|$ sont les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon respectivement. L'analyse de Δx et Δy donne les différentes conditions pour l'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles en un échantillon de $CuInSe_2$.

Les paramètres Δx et Δy peuvent être exprimés en termes de concentration fractionnelle des défauts par molécule de réseau par les relations suivantes : [35]

$$\Delta x = \sum_{l=0}^1 |A_i^{(1-l)}| - \sum_{l=0}^3 |B_i^{(3-m)}| - \sum_{l=0}^1 |V_A^{(1-l)}| + \sum_{m=0}^3 |V_B^{(3-m)}| + 2 \sum_{p=0}^2 |A_B^{(2-p)}| - 2 \sum_{q=0}^2 |B_A^{(2-q)}|. \quad (I-4)$$

$$\Delta y = -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^2 |V_C^{(2-n)}| + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^2 |C_i^{(2-n)}| - \frac{1}{2} \sum_{q=0}^2 |B_A^{(2-q)}| + \frac{1}{2} \sum_{p=0}^2 |A_B^{(2-p)}| - \frac{1}{4} \sum_{l=0}^1 |A_i^{(1-l)}| + \frac{1}{4} \sum_{l=0}^1 |V_A^{(1-l)}| - \dots$$

$$\frac{3}{4} \sum_{m=0}^3 |B_i^{(3-m)}| + \frac{3}{4} \sum_{m=0}^3 |V_B^{(3-m)}| \dots \dots \dots (I-5)$$

Par ailleurs, selon le modèle développé par Neumann [36] 13 défauts sont possibles. V_{Se} peut être un donneur ou un accepteur selon les arguments de Neumann. Ce nombre de défauts majoritaires augmente à 81 si l'on considère les états de charge des différents éléments en dépendance des paramètres Δx et Δy selon Rincon et Wasim [35]. (Voir les tableaux I-3 et I-4)

Selon les études qui ont été faites par S.B. Zhang et ses coéquipiers [37] sur la formation de paires de défauts, les défauts $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^+)$ ont une faible énergie de formation, ceci est dû à la facilité de formation des lacunes de Cu (V_{Cu}) et l'interaction attractive entre V_{Cu}^- et In_{Cu}^{2+} . Il est prédit que ces paires de défauts sont électriquement inactifs et ne produisent pas une déformation significative du cristal : V_{Cu} produit une expansion et In_{Cu} une compression, donc l'un compense l'autre. De même pour le défaut $2Cu_i + Cu_{In}$, la différence dans l'énergie de formation de ces composés est due à l'interaction électronique.

Parmi les techniques utilisées dans l'analyse des défauts chimiques dans $CuInSe_2$ nous trouvons les mesures électriques, la luminescence, la photoconductivité, la spectroscopie

photoacoustique et la technique DLTS (Deep Levles Transient Spectroscopy). Les tableaux (I-2) et (I-3) résumant les estimations numériques des énergies d'activations de donneurs et accepteurs, selon la littérature, qui ont été observés dans CuInSe₂ de type n et de type p.

E_{Di} [meV]: Défaut de type donneur,

E_{Ai} [meV]: Défaut de type accepteur

Technique utilisée	E_{D1}	E_{D2}	E_{D3}	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}	E_{A5}	Référence
		228					120	[38]
Photoacoustique		229					117	[5]
		220					118	[55]
	10		220					[35]

			232	38		154		[48]
				40				[40]
					85			[42]
	35	72			100	150		[49]
Photoluminescence		55		30	85	130		[50]
		70		40	80			[17]
		60		40	80			[43]
	43			17		162		[51]
						230	453	[52]
DLTS			16-	87-	166-			[53]
			39	92	191			

Tableau (I-3) : Défauts observés dans CuInSe₂ de type p

I.7.4. Energie de formation de défauts :

D'après les études récentes de C. Domain et ses coéquipiers [32] sur les défauts intrinsèques dans CuInSe₂, l'énergie de formation d'un défaut est donnée par la relation :

$$\Delta E(X_y) = E(\text{CuInSe}_2 + X_y) - E(\text{CuInSe}_2) + n_{\text{Cu}} u_{\text{Cu}}^0 + n_{\text{In}} u_{\text{In}}^0 + n_{\text{Se}} u_{\text{Se}}^0 \quad (\text{I-6})$$

où E est l'énergie totale de la maille, u_i le potentiel chimique, u^0 état de référence du potentiel chimique et n_i est le nombre d'atomes de type i.

Le tableau (I-4) illustre la comparaison entre les différentes énergies de formation des défauts dans CuInSe₂ selon Domain et ses coéquipiers [32] et celles publiées dans la littérature

		Energie de formation des défauts en eV selon la littérature				
Type de défaut		[32]	[32]	[47]	[42]	[54]
	V _{Cu}	0.47	0.46	0.75	3.2	2.6

Lacunes	V_{In}	2.38	2.26	1.88	2.4	2.4
	V_{Se}	2.21	1.93	2.21	2.2	2.8
Antisites	Cu_{In}	1.14	1.11	1.47	1.9	1.5
	In_{Cu}	3.55	3.27	0.82	1.6	1.4
	In_{Se}					
	Se_{Cu}					
	Se_{Cu}					
	Cu_{Se}					
Interstitiels	$Cu_i(O)$	2.80	2.64			4.4
	$Cu_i(T)$	2.87	2.78			4.4
	$In_i(O)$	6.15	5.95			9.1
	$In_i(T)$	5.89	5.55			9.1
Pairs de défauts	$2V_{Cu}+In_{Cu}$	0.17	0.14	0.65		
	$2Cu_i(O) +Cu_{In}$	2.57	2.46	0.89		
	$2Cu_i(T) +Cu_{In}$	2.19	2.01			
	$Cu_{In}+In_{Cu}$	0.44	0.39	0.2		

Tableau (I-4) : Energie de formation et activité des défauts intrinsèques dans $CuInSe_2$

I.8.Conclusion :

Nous avons essayé de rassembler les informations disponibles dans la littérature sur le matériau semiconducteur $CuInSe_2$. Nous espérons d'avoir réussi à donner une description complète des propriétés physiques et des défauts intrinsèques de ce matériau.

Chapitre II : Théories de l'effet photoacoustique **dans les solides**

II.1. Introduction :

La spectroscopie photoacoustique est une technique spectroscopique largement répandue. Elle est basée sur la conversion de l'énergie lumineuse en chaleur et utilisée pour la détermination du spectre d'absorption optique des solides, poudres, gels et liquides [56,57].

L'intérêt de cette technique réside dans son utilisation dans les systèmes de dé-excitation non radiative avec des degrés de sensibilité variables, et dans sa capacité d'analyser de profils [58]. En plus, cette technique est non destructive, sans contacts et permet la mesure en temps réel [58].

II.2. Historique :

L'effet photoacoustique, dit aussi l'effet optoacoustique, a été découvert en 1880 par Alexander Graham Bell [56], en premier dans les solides et puis dans les gaz ; lorsque il présenta son travail sur le photophone devant l'association américaine pour le progrès de la science [59]. Son instrument consistait en un miroir à activation sonore, une cellule au sélénium et un récepteur téléphonique électrique. La lumière incidente du soleil est modulée en intensité par le miroir à activation sonore, puis focalisée sur la cellule de sélénium. Cette dernière est incorporée dans un circuit électrique conventionnel téléphonique. Puisque la résistance électrique du sélénium varie avec l'intensité de la lumière, le faisceau lumineux sonore modulé résultait en une restitution de la parole téléphonique [59,60].

Après l'annonce de cette découverte, les expériences sur cet effet cessèrent rapidement, et ont été abandonnées pour plus de 50 ans à cause du manque de l'instrumentation; comme les sources de lumière convenables, les microphones et les instruments électroniques. C'est en 1938 suite à l'introduction par Viengerov d'un système photoacoustique basé sur une source infrarouge [59] qu'un nouvel élan a été donné à cette technique.

Ce premier spectromètre infrarouge reçut le nom de spectrophone. Un certain nombre de publications sur des études concernant les spectrophones par plusieurs chercheurs était apparu après le travail de Viengerov.

En 1960, et après l'invention du laser, un développement explosif a été achevé par l'utilisation des sources laser dans les spectromètres PA et le développement réel débuta en 1970 [57].

L'analyse des gaz était devenue l'application la plus utilisée de la photoacoustique, et le premier modèle théorique a été manifestement présenté par Kaiser.

En ce qui concerne les effets photoacoustiques dans les échantillons solides, la première application a été faite par Hey et Gollnick, seul le résumé de son travail a été publié à cause de la mort soudaine de Hey. En 1971 Hashbargen et Robin avaient publié les spectres

photoacoustiques de plusieurs échantillons solides. Sous leurs influences, Alan Rosencwaig a été le plus grand promoteur des spectres photoacoustiques de différents échantillons solides organiques et non organiques [57].

Malgré les progrès considérables explorés durant ces dernières années ; la théorie moderne du signal PA dans les échantillons non gazeux n'est pas encore complète. La première théorie quantitative a été formulée par Parker en 1973. Quelques années plus tard, une autre théorie plus générale a été formulée par Rosencwaig et Gersho. Cette théorie appelée théorie RG montre que dans un système PA de type gaz microphone, le signal dépend de la génération d'une perturbation de pression acoustique à l'interface gaz échantillon et du transport de cette perturbation à travers le gaz jusqu'au microphone [58,59].

Pendant ces dernières années, plusieurs améliorations au modèle RG ont été apportées. On cite le modèle de Mc Donald et Wetsel, appelé théorie MW dans lequel ils ont inclus les contributions des vibrations thermiques induites au signal dans l'échantillon. Et les modèles de Miranda et celui de Sablikov et Sandomirskii qui décrivent l'effet PA dans les semiconducteurs [61].

II.3. Définition :

L'effet photoacoustique est essentiellement une conversion d'une onde lumineuse modulée en une émission périodique d'énergie thermique qui produit une onde de pression (onde acoustique) détectable par un microphone ou un transducteur piézoélectrique [62].

L'échantillon renfermé dans la cellule photoacoustique est éclairé par une lumière modulée à une fréquence généralement comprise entre 10 et 10000 Hz. Une partie de l'énergie absorbée est réémise sous forme de chaleur (qui est modulée à la même fréquence que celle de la lumière d'excitation) une mince couche de gaz (air) est ainsi chauffée périodiquement et soumise à un processus d'expansion/contraction périodique [63]. Cela crée une onde acoustique qui peut être détectée par un petit microphone sensible. Le signal acoustique brut est alors amplifié puis enregistré en fonction de la fréquence de modulation du faisceau lumineux incident [64].

II.4. Spectromètre photoacoustique :

Le montage de la figure (II-1) montre un spectromètre photoacoustique. Celui-ci est constitué essentiellement de :

- Une source de radiation périodique dans la gamme spectrale d'intérêt.

- Une cellule contenant l'échantillon.
- Un détecteur du signal PA.
- Un équipement pour le traitement du signal.

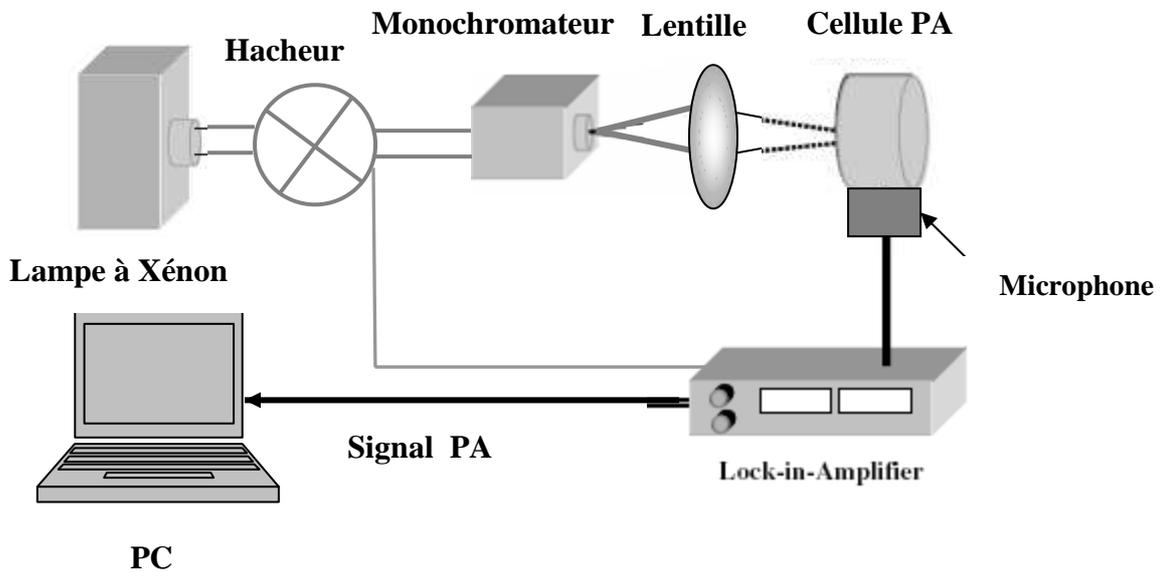


Figure (II-1) : Schéma du spectromètre photoacoustique

II.4.1.Principe de fonctionnement :

Une lampe au xénon de forte puissance, émet un rayonnement blanc. Ce rayonnement est d'abord modulé par un hacheur. Le faisceau de lumière modulée entre dans un monochromateur qui, à sa sortie, ne laisse passer qu'une seule longueur d'ondes, puis il est focalisé dans la cellule de l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente. Le microphone détecte le signal photoacoustique généré par l'échantillon, ce signal est amplifié et envoyé vers un ordinateur.

II.4.2. Sources de radiations :

Généralement dans les montages des spectromètres PA on utilise des sources lasers en régime continu ou pulsionnel ou la combinaison lampe- monochromateur [60]. Mais il est possible d'utiliser des sources de radiations électromagnétiques dont les fréquences varient des rayons radio jusqu'aux rayons X [5].

II.4.3.Les modulateurs :

Il existe plusieurs techniques de modulation qui peuvent être utilisées en SPA. Parmi les techniques de modulation les plus utilisées sont la modulation en amplitude et en fréquence [60].

II.4.4. La cellule photoacoustique :

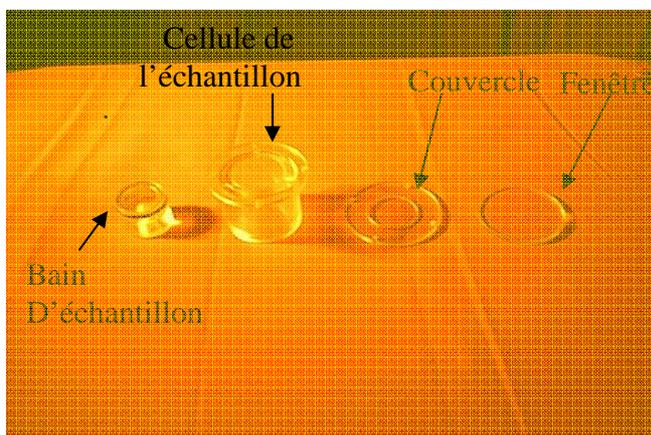
La cellule d'un spectromètre PA est la chambre contenant l'échantillon à étudier et le microphone ou le transducteur [65].

Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone dépend de la taille de la cellule et en général l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites [66].

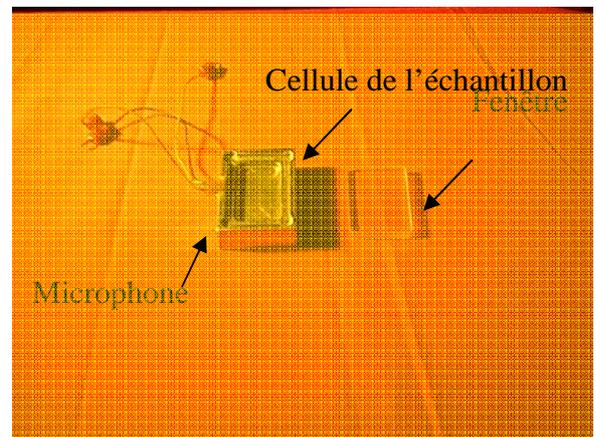
Différentes formes de la cellule PA ont été citées dans la littérature. Ces cellules peuvent être classées selon l'échantillon à étudier en deux groupes différents : des cellules conçues pour des échantillons gazeux et autres pour des échantillons solides. Pour le premier cas, le microphone est le plus utilisé pour la détection. En ce qui concerne le deuxième cas on utilise soit un microphone ou un capteur piézo-électrique ou bien les deux simultanément [58]. La méthode de détection du microphone est indirecte puisque elle repose sur le couplage thermique partant de l'échantillon vers la colonne du gaz, tandis que la détection à base d'un capteur piézo-électrique est directe. Cette dernière offre une plus grande gamme de fréquences de modulation [60].

Plusieurs cellules de différentes formes et de différents matériaux ont été réalisées.

Dans ce chapitre nous donnons l'exemple de deux cellules PA qui ont été utilisées par A. Zegadi et ses coéquipiers, (Figure II-2) dont la première cellule qui a l'avantage d'avoir un volume de gaz variable, permet d'analyser des échantillons de différentes formes et dimensions.



Cellule (1)



Cellule (2)

Figure (II-2) : Types de cellules photoacoustiques

II.5. Applications :

La technique photoacoustique est utilisée en plusieurs domaines : électronique, physique, chimie, biologie et médecine.

La SPA est utilisée dans les mesures de tous les types de matériaux opaques, contrairement aux méthodes conventionnelles [58]. Elle s'applique aussi aux matériaux dispersant de lumière (couches minces, poudre, solide amorphe) [5].

La sensibilité de détection de cette technique est très élevée. Le minimum d'absorption mesurable des solides est de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} . La sensibilité de la détection à base de laser est maintenant avancée aux mesures d'absorption approchant 10^{-10} cm^{-1} . Tandis que les techniques conventionnelles de mesure d'absorption telles que les méthodes de réflexion ne peuvent être utilisées que dans des mesures d'absorption inférieures à 10^{-3} [57].

II.6. Théorie de l'effet photoacoustique dans les solides :

II.6.1. Modèle de Rosencwaig et Gersho (modèle RG) :

La source du signal acoustique est la chaleur. Elle est créée par l'énergie de la lumière absorbée par l'échantillon. Le processus entier ; commençant par la création de la chaleur et terminant lorsque le signal de pression arrive au détecteur acoustique ; peut être décrit en utilisant le formalisme de la thermodynamique [67].

Le modèle de Rosencwaig et Gersho [59] est jusqu'à présent le plus utilisé dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

II.6.1.a. Les équations du flux de chaleur :

La lumière absorbée par le solide est convertie en chaleur par les processus de dé-excitation non-radiative dans le solide. Dans cette théorie, Rosencwaig et Gersho ont formulé un modèle unidimensionnel du flux de chaleur dans la cellule résultant de l'énergie de la lumière absorbée [59].

La figure (II-3) représente le schéma de la cellule photoacoustique considérée de forme cylindrique de diamètre D et de longueur L . L'échantillon est considéré ayant la forme

d'un disque de diamètre D et de longueur L_s . L'épaisseur de la colonne de gaz est L_g . Il est supposé que le matériau de fond est de conductivité thermique négligeable.

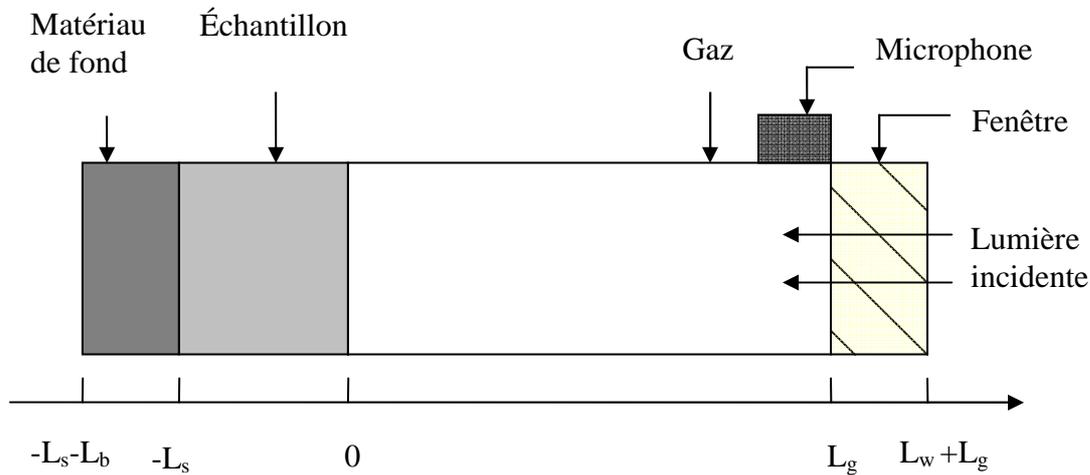


Figure (II-3) : La cellule photoacoustique

L'onde qui, de longueur d'onde λ , est incidente sur l'échantillon est modulée sinusoidalement et d'intensité :

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (\text{II-1})$$

avec :

I_0 [W/cm²] est l'intensité du flux de lumière monochromatique.

ω [rad/s] est la fréquence angulaire de la lumière incidente.

α [cm⁻¹] est le coefficient d'absorption de l'échantillon solide à la longueur d'onde λ .

La densité de chaleur produite à un point quelconque x due à la lumière absorbée en ce point est alors donnée par :

$$\frac{1}{2} \alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) \quad (\text{II-2})$$

L'équation de diffusion thermique dans le solide en tenant compte de la distribution de la source de chaleur peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A e^{(\alpha x)} [1 + e^{(j\alpha x)}] \quad \text{pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{II-3})$$

avec,

$$A = \frac{\alpha_0 \eta}{2k_s}, \quad (\text{II-4})$$

Nous définissons les paramètres suivants :

k_i [W/mK] : la conductivité thermique du matériau.

ρ_i [kg/m³] : la densité du matériau.

c_i [j/kg K] : la chaleur spécifique du matériau.

β_i [cm²/s] : la diffusivité thermique du matériau, qui s'exprime sous la forme suivante :

$$\beta_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i} \quad (\text{II-5})$$

a_i [cm⁻¹] : le coefficient de diffusion thermique du matériau, donné par l'expression :

$$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_i}} \quad (\text{II-6})$$

μ_i [cm] : la longueur de diffusion thermique du matériau.

$$\mu_i = \frac{1}{a_i} \quad (\text{II-7})$$

i peut prendre les indices s, g, b pour le solide, le gaz et le matériau de fond, respectivement. ϕ est la température et η est l'efficacité pour laquelle la lumière absorbée à la longueur d'ondes λ est convertie en chaleur (η est presque égale à 1 pour la plupart des solides).

Pour le matériau de fond et la colonne de gaz, les équations de diffusion thermique sont données par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{pour } -L_s - L_b \leq x \leq -L_s. \quad (\text{II-8})$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g. \quad (\text{II-9})$$

La température actuelle dans la cellule photoacoustique est donnée par :

$$T(x,t) = \text{Real} [\phi(x, t)] + T_0 \quad (\text{II-10})$$

où T_0 est la température ambiante.

La solution ayant un intérêt physique est la partie réelle de la solution des équations (II-3), (II-8) et (II-9). Elle représente la température dans la cellule. Mathématiquement, c'est une fonction spatio-temporelle.

A partir de la condition de continuité de température et du flux de chaleur aux limites $x=0$ et $x=-L_s$ on peut obtenir les solutions des équations (II-3), (II-8) et (II-9) sachant que la température aux limites de la cellule $x=-L_s-L_b$ et $x=-L_g$ est égale à la température ambiante.

II.6.1.b. Distribution de la température dans la cellule :

La solution générale pour $\phi(x, t)$ dans la cellule est :

1-pour le matériau de fond :

$$\phi_b(x, t) = \left(\frac{1}{L_b} \right) (x + L_s + L_b) W_0 + W e^{[\sigma_b(x+L_s) + j\omega t]} \quad \text{pour } -L_s - L_b \leq x \leq -L_s \quad (\text{II-11})$$

2. pour le solide :

$$\phi_s(x, t) = e_1 + e_2 x + d e^{(\alpha x)} + [U e^{(\sigma_s x)} + V e^{(-\sigma_s x)} - E e^{(\alpha x)}] e^{(j\omega t)} \quad \text{pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (\text{II-12})$$

3 -pour le gaz :

$$\phi_g(x, t) = \left(1 - \frac{x}{L_g} \right) \theta_0 + \theta e^{(-\sigma_g x + j\omega t)} \quad \text{Pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{II-13})$$

où W , U , V , E et θ sont des constantes complexes, e_1 , e_2 , d , W_0 et θ_0 sont des constantes réelles et $\sigma_i = (1 + j)\alpha_i$.

Les quantités d et E sont déterminées en forçant l'équation (II-12) dans l'équation (II-3) :

$$d = -\frac{A}{\alpha^2} ; \quad (\text{II-14})$$

$$E = \frac{A}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\alpha I_0}{2k_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \quad (\text{II-15})$$

A partir de la condition de continuité de la température et du flux de chaleur aux interfaces de l'échantillon, on peut déduire les conditions aux limites suivantes :

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (\text{II-16})$$

$$\phi_b(-L_s, t) = \phi_s(-L_s, t) \quad (\text{II-17})$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g(0, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x} \quad (\text{II-18})$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b(-L_s, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(-L_s, t)}{\partial x} \quad (\text{II-19})$$

Des équations (II-16, 17, 18, 19) on obtient:

$$\theta_0 = e_1 + d \quad (\text{II-20})$$

$$W_0 = e_1 - e_2 L_s + d e^{(-\alpha L_s)} \quad (\text{II-21})$$

$$\frac{-k_g \theta_0}{L_g} = k_s (e_2 + d \alpha) \quad (\text{II-22})$$

$$\frac{k_b W}{L_b} = k_s (e_2 + d \alpha e^{(-\alpha L_s)}) \quad (\text{II-23})$$

Donc nous pouvons déterminer les coefficients e_1, e_2, W_0 et θ_0 qui sont indépendants du temps. En appliquant les équations (II-16, 17, 18, 19) à la composante sinusoïdale de la solution on obtient :

$$\theta = U + V - E \quad (\text{II-24})$$

$$W = U e^{(-\sigma_s L_s)} + V e^{(\sigma_s L_s)} - E e^{(-\alpha L_s)} \quad (\text{II-25})$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \alpha E \quad (\text{II-26})$$

$$k_b \sigma_b W = U e^{(-\sigma_s L_s)} - k_s \sigma_s V e^{(\sigma_s L_s)} - k_s \alpha E e^{(-\alpha L_s)} \quad (\text{II-27})$$

L'ensemble de ces équations avec l'expression de E dans l'équation (II-15) déterminent les coefficients U, V, W et θ .

Les solutions des équations (II-20, 21, 22,23) et (II-24, 25, 26,27) permettent d'évaluer la distribution de la température à partir de l'équation (II-13), dans la cellule en terme de paramètres optiques, thermiques et géométriques du système.

La solution explicite pour θ , l'amplitude complexe de la température périodique à la limite échantillon gaz ($x=0$) est donnée par :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2k_s(\alpha^2 - \delta_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{(\sigma_s L_s)} - (r+1)(b-1)e^{(-\sigma_s L_s)} + 2(b-r)e^{(-\alpha L_s)}}{(g+1)(b+1)e^{(\sigma_s L_s)} - (g-1)(b-1)e^{(-\sigma_s L_s)}} \right\} \quad (\text{II-28})$$

où :

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad (\text{II-29})$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad (\text{II-30})$$

$$r = (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \quad (\text{II-31})$$

L'équation 28 peut être évaluée pour des valeurs spécifiques donnant un nombre complexe d'où les parties réelle et imaginaire θ_1 et θ_2 , déterminent les composantes en phase et en quadrature de la variation de la température périodique à la surface ($x=0$).

à $x=0$ on a :

$$T(0,t) = T_0 + \theta_0 + \theta_1 \cos(\omega t) - \theta_2 \sin(\omega t) \quad (\text{II-32})$$

où θ_0 est l'augmentation en température due à la composante transitoire de la chaleur absorbée.

II.6.1.c. Production du signal acoustique :

La source principale du signal acoustique provient du flux de chaleur périodique passant du solide vers le gaz qui l'entoure [59]. Le processus de diffusion produit une variation périodique de la température dans le gaz, et celui-ci est donné par la composante sinusoïdale de l'équation (II-13) :

$$\phi_{ac}(x,t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (\text{II-33})$$

En prenant la partie réelle de l'équation (II-33), on en déduit la variation physique de la température dans la colonne de gaz :

$$T_{ac}(x,t) = e^{(-a_g x)} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{II-34})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de l'équation (II-28).

La figure (II-4) illustre la dépendance temporelle de la température le long de la distance x dans la colonne de gaz pour un échantillon solide qui est le semiconducteur ternaire CuInSe_2 , la cellule est réalisée en acier inoxydable et le gaz est de l'air.

-Remarques :

Nous remarquons que la température s'atténue rapidement envers zéro avec l'augmentation de la distance x . La dépendance est totalement amortie à une distance de l'ordre de la longueur de diffusion thermique du gaz $2\pi\mu_g$. Nous pouvons définir une couche limite dont l'épaisseur $2\pi\mu_g$ où le changement de température puisse avoir lieu.

La température spatiale moyenne du gaz à l'intérieur de cette couche limite en fonction du temps peut être déterminée en évaluant :

$$\phi_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad (\text{II-35})$$

D'après l'équation (33), et en utilisant l'approximation $\exp(-2\pi) \ll 1$ on aura :

$$\phi_{ac}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (\text{II-36})$$

A cause des échauffements périodiques de cette couche limite, celle-ci va se dilater puis se contracter périodiquement, et donc on peut penser à un piston acoustique agissant sur le reste de la colonne du gaz. Ce déplacement du piston du gaz dû aux échauffements périodiques peut être estimé simplement par l'utilisation de la loi du gaz idéal :

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\phi_{ac}(t)}{\Phi} = \frac{\theta\mu_g}{\Phi\sqrt{2}} e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (\text{II-37})$$

avec

$$\Phi = T_0 + \theta \quad (\text{II-38})$$

Si nous supposons que le reste de la colonne de gaz réagit aux actions du piston adiabatique, alors la pression acoustique dans la cellule due au déplacement du piston de gaz est dérivée à partir de la loi du gaz adiabatique.

$$PV^\gamma = \text{Constante.}$$

où P est la pression, V est le volume du gaz dans la cellule, et γ est le rapport des capacités de chaleur spécifique. Alors l'augmentation de la pression est :

$$\delta P(t) = \frac{\mathcal{P}_0}{V_0} \delta V = \frac{\mathcal{P}_0}{L_g} \delta x(t) \quad (\text{II-39})$$

où P_0 est la pression ambiante, V_0 est le volume ambiant, et δV est l'augmentation dans le volume. Donc d'après l'équation (II-37) :

$$\delta p(t) = \frac{\mathcal{P}_0}{L_g} \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}\Phi} e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (\text{II-40})$$

$$\delta P(t) = Q e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (\text{II-41})$$

où :

$$Q = \frac{\mathcal{P}_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g \Phi} \quad (\text{II-42})$$

La variation physique de la pression $\Delta P(t)$ est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II-43})$$

Ce qui peut être écrite sous la forme :

$$\Delta P(t) = P_g \cos\left(\omega t - \varphi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{II-44})$$

avec : Q_1 est la partie réelle de Q , Q_2 est la partie imaginaire de Q , P_g est l'amplitude du signal photoacoustique, et φ est sa phase.

Finalement en remplaçant θ par son expression de l'équation (II-28), nous obtenons l'expression de la pression, que nous avons utilisé pour déterminer l'amplitude et la phase du signal photoacoustique :

$$Q = \frac{\mathcal{P}_0 \alpha l_0}{2\sqrt{2} k_s L_g a_g \Phi (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{(\sigma_s L_s)} - (r+1)(b-1)e^{(-\sigma_s L_s)} + 2(b-r)e^{(-\alpha L_s)}}{(g+1)(b+1)e^{(\sigma_s L_s)} - (g-1)(b-1)e^{(-\sigma_s L_s)}} \right\} \dots \dots \dots (\text{II-45})$$

II.6.2. Discussion :

Nous avons développé un ensemble de programmes en utilisant Borland C++ (version 5.02) pour tracer des courbes qui donnent la variation du signal PA en fonction de la fréquence de modulation et du coefficient d'absorption.

Dans cette étude nous avons utilisé la cellule photoacoustique réalisée par Zegadi et ses co-équipiers [5] (type 2) dont le matériau de fond de celle-ci est de l'acier inoxydable, la fenêtre est fabriquée en quartz et le gaz à remplir dans la cellule est de l'air.

Le figure (II-5) montre la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs de α . Nous remarquons qu'il y'a une dépendance linéaire entre l'amplitude du signal photoacoustique et la fréquence de modulation. L'amplitude est vue de décroître avec l'augmentation en fréquence, et plus α est grand l'amplitude du signal photoacoustique devient plus importante.

La variation de la phase du signal photoacoustique en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption est illustrée dans les courbes des

figures (II-6) et (II-7), il est évident que la variation de la phase ne suit pas la même allure que celle de l'amplitude (en ce qui concerne la linéarité).

Les figures (II-8) et (II-9) représentent les courbes donnant la variation de l'amplitude et de la phase, en fonction du coefficient d'absorption pour deux valeurs de la fréquence de modulation, respectivement. Nous observons que les courbes de l'amplitude présentent deux régions distinctes, dont la première région (de $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à $\alpha \approx 800 \text{ cm}^{-1}$) présente une variation linéaire de l'amplitude en fonction du coefficient d'absorption et la deuxième région (de $\alpha \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$) appelée région de saturation où la variation de l'amplitude est très faible. De même la variation de la phase présente des régions distinctes, mais la région de linéarité est plus étendue que celle de l'amplitude.

II.7. Modèle de Mc Donald et Wetsel (modèle MW) :

La lumière absorbée périodiquement par l'échantillon ne provoque pas seulement une variation de température comme il a été assumé par Rosencwaig et Gersho mais elle provoque aussi une variation de la pression. C'est à dire avec la température il existe aussi une onde acoustique dans le gaz. La contribution de la pression du signal de gaz devient remarquable avec la décroissance de l'absorption optique dans le solide [61].

II.7.1. Théorie :

Nous considérons un traitement unidimensionnel des processus acoustique et thermique dans la cellule PA de la figure (II-3), assurant l'absorption du faisceau de lumière modulé et qui donne essentiellement une source instantanée d'énergie thermique. Ceci exige l'utilisation des équations couplées pour le déplacement de l'onde acoustique, et la diffusion thermique dans l'échantillon et le gaz en tenant compte des conditions aux limites. Aucune diffusion thermique n'est considérée dans la fenêtre et aussi dans le matériau de fond, en plus il faut que le gaz et le matériau de fond n'absorbent pas de lumière [61].

Le système d'équations différentielles qui couplent les processus thermique et acoustique est le suivant :

$$\nabla^2 p - \frac{\rho_0}{B} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\rho_0 \beta_T \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2} \quad (\text{II-46})$$

$$k\nabla^2\tau - \frac{k}{\beta} \frac{\partial\tau}{\partial t} + S = -T_0\beta_r \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{II-47})$$

Les 12 coefficients ($A_g, B_g, A_s, B_s, \dots$) dans les équations (21), (22), et (27)-(29) de l'annexe 1 sont déterminés en imposant huit conditions aux limites sur la continuité de la température et du flux de chaleur.

$$\tau_\omega = 0 \quad \text{à } x = L_\omega + L_g \quad (\text{II-48})$$

$$\tau_\omega = \tau_g \quad \text{à } x = L_g \quad (\text{II-49})$$

$$\tau_b = 0 \quad \text{à } x = -L_s - L_b \quad (\text{II-50})$$

$$k_w \frac{\partial\tau_w}{\partial x} = k_g \frac{\partial\tau_g}{\partial x} \quad \text{à } x = L_g \quad (\text{II-51})$$

$$\tau_g = \tau_s \quad \text{à } x = 0 \quad (\text{II-52})$$

$$k_g \frac{\partial\tau_g}{\partial x} = k_s \frac{\partial\tau_s}{\partial x} \quad \text{à } x = 0 \quad (\text{II-53})$$

$$\tau_s = \tau_b \quad \text{à } x = -L_s \quad (\text{II-54})$$

$$k_s \frac{\partial\tau_s}{\partial x} = k_b \frac{\partial\tau_b}{\partial x} \quad \text{à } x = -L_s \quad (\text{II-55})$$

D'autres conditions aux limites en découlent de la continuité de la vitesse du mouvement aux

interfaces entre les différents milieux, $v = \left(\frac{j}{\omega\rho_0} \right) \frac{\partial P}{\partial x}$,

$$v_g = 0 \quad \text{à } x = L_g, \quad (\text{II-56})$$

$$v_g = v_s \quad \text{à } x = 0, \quad (\text{II-57})$$

$$v_s = 0 \quad \text{à } x = -L_s \quad (\text{II-58})$$

et de la continuité de la pression,

$$p_g = p_s \quad \text{à } x = 0$$

Les équations (II-48) et (II-50) permettent l'élimination immédiate des coefficients D_w et C_b , en laissant un ensemble de dix équations non-homogènes (voir l'annexe2). Ces

équations peuvent être résolus algébriquement, mais le calcul est très compliqué et volumineux. La solution numérique par les techniques de matrices est plus rapide et plus efficace.

II.7.2. Comparaison avec le modèle RG:

La figure (II-10) illustre le comportement de l'amplitude du signal PA selon le modèle MW et celui de RG, en fonction de la fréquence de modulation pour trois valeurs du coefficient d'absorption. Il faut noter que l'échantillon étudié est une solution d'eau coloré permettant la facilité de variation du coefficient d'absorption. Nous remarquons que pour de faibles coefficients d'absorption l'effet de couplage acoustique dans l'échantillon est important. Cet effet accroît avec l'augmentation dans la fréquence.

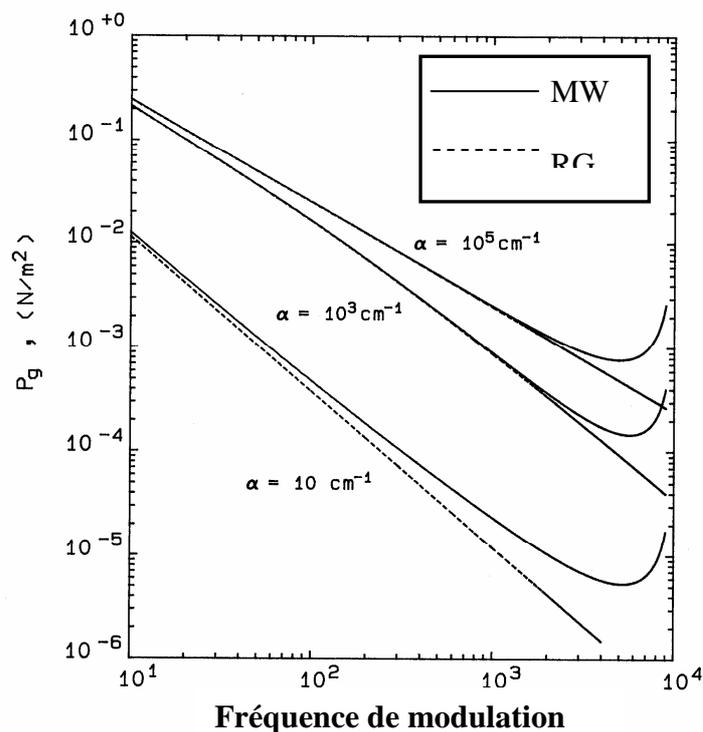


Figure (II-10) : Variation de l'amplitude du signal photoacoustique en fonction de la fréquence de modulation.

Mc Donald et Wetsel ont dérivé une expression plus simple pour des échantillons thermiquement épais afin d'illustrer la différence entre les deux modèles :

$$P_g = \frac{-j}{\omega} \frac{\mathcal{P}_0}{2L_g \rho_s C_s} \frac{\alpha I_0}{\sigma_g T_0 (g+1)(r+1)} \left\{ 1 + \frac{\sigma_g \beta_T T_0 (g+1)(r+1)}{\alpha} (1 - e^{-\alpha L_s}) \right\} \quad (\text{II-59})$$

Le premier terme de cette expression est le même que celui obtenu dans le modèle RG, alors que, le second décrit l'influence de l'expansion thermique.

II.8. Effet photoacoustique dans les semiconducteurs :

La théorie de l'effet PA dans les semiconducteurs est développée dans la région d'absorption fondamentale en prenant en considération la génération d'électrons libres et de trous et de leurs diffusion et recombinaison [69].

Les mesures photoacoustiques permettent de déterminer : la longueur de diffusion des porteurs, la vitesse de recombinaison surfacique, la durée de vie des porteurs, le coefficient d'absorption, etc... [70].

Parmi les modèles qui ont traités l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs nous citons le modèle de Miranda et ses co-équipiers [71] qui ont apporté une extension au modèle RG pour inclure l'effet photoacoustique dans les échantillons semiconducteurs en prenant en considération les deux caractéristiques importantes qui ont été négligées dans les théories précédentes portant sur le comportement des porteurs sous excitation à variation temporelle, à savoir, la diffusion de porteurs et leur recombinaison [69]. Mais ce modèle n'est pas parfaitement complet, le modèle qui est considéré comme étant le plus complet, est celui de Sablikov et Sandomirskii.

II.8.1. Modèle de Sablikov et Sandomirskii (modèle SS):

L'échantillon étudié dans ce modèle est supposé être un semiconducteur bipolaire, de haute conductivité [70]. Nous supposons qu'à l'interface entre cette couche et un volume quasi- neutre que le flux de porteurs est décrit par la vitesse de recombinaison de surface.

La concentration des porteurs à l'état de non équilibre dans l'échantillon est décrite par :

$$\frac{\partial \Delta(p)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 (\Delta p)}{\partial x^2} = -\frac{\Delta p}{t} + \alpha \frac{I_0}{E_0} e^{(-\alpha x)} \quad (\text{II-60})$$

II.8.1.a. Production du signal photoacoustique :

En considérant la même configuration de la cellule que celle de la figure (II-3), la solution à l'équation de diffusion thermique, pour un échantillon semiconducteur, donne l'expression de la température à la surface suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{k_s \xi} \left(W_s + \frac{W_1}{\alpha + \xi} e^{(-\alpha L_s)} + \frac{W_2}{\delta + \xi} \right) \quad (\text{II-61})$$

où :

$$W_1 = \alpha I_0 \left(1 - \frac{E_g}{E_0} \left(1 + \frac{1}{L^2 (\alpha^2 - \delta^2)} \right) \right) \quad (\text{II-62})$$

$$W_2 = I_0 \frac{E}{E_0} \frac{\alpha^2 - \delta^2 + (\delta^2 + \alpha s D^{-1}) e^{(-\alpha L_s)}}{L^2 (\alpha^2 - \delta^2) (\delta + s D^{-1})} \quad (\text{II-63})$$

$$W_s = I_0 \left(1 - e^{(-\alpha L_s)} \right) - \frac{E_g}{E_0} \frac{\delta}{\delta - s D^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha (\delta + s D^{-1}) + \delta^2}{(\alpha + \delta) (\delta + s D^{-1})} e^{(-\alpha L_s)} \quad (\text{II-64})$$

et:

$$\xi = (1 - j) \left(\frac{\omega}{2a_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-65})$$

Le modèle du piston acoustique de RG est ensuite utilisé pour déterminer la variation de pression dans le gaz :

$$P_g(t) = \frac{\mathcal{P}_0}{\sqrt{2}l_g a_g T_0} \Delta T e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (\text{II-66})$$

Conclusion générale

Le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), dit CIS, est le sujet d'un développement vigoureux et d'un programme d'étude stimulés par ses potentiels pour application dans les dispositifs photovoltaïques. Son progrès est ralenti par un manque de compréhension sur sa structure complexe des défauts intrinsèques.

L'objectif principal de ce mémoire était de développer une extension au modèle de base développé par Rosencwaig et Gersho, décrivant l'effet photoacoustique dans les solides, pour englober les spécificités d'un échantillon en poudre. Ce modèle sert à interpréter les mesures pratiques obtenues d'échantillons en poudre en utilisant la technique spectroscopique de photoacoustique. Cette poudre est généralement utilisée dans la préparation de couches

minces d'où on remarque l'importance des informations que l'on peut obtenir afin d'optimiser les dispositifs à base de ces couches minces.

Dans un premier temps, nous avons rassemblé un maximum d'informations sur les propriétés physiques du composé ternaire CuInSe_2 . Nous avons rappelé les modèles théoriques utilisés de nos jours pour interpréter la formation des défauts intrinsèques dans ce genre de composé.

En un deuxième temps, on a revu la majorité des modèles théoriques qui décrivent l'effet photoacoustique dans diverses formes d'échantillons (massifs, couches minces et poudres). Plusieurs logiciels ont été développés pour visualiser et optimiser la cellule photoacoustique de mesure.

Dans un troisième temps, nous avons développé des relations mathématiques qui expriment le signal photoacoustique normalisé d'amplitude en fonction du coefficient d'absorption de n'importe quelle forme d'échantillons (massifs, couches minces et poudres).

En un quatrième temps, nous avons développé des logiciels qui servent à extraire le coefficient d'absorption de n'importe quelle forme d'échantillons à partir de leurs mesures spectrales de l'amplitude du signal photoacoustique.

Bibliographie

- [1] S.Taunier, J. Sicx-Kurdi, P. P.Grand, A. Chomont, O. Ramdani, L. Parissi, P. Panheleux, N.Naghavi, C.Hubert, M.Ben-Farah, J.P.Fauvarque, J.Connolly, O.Roussel, P.Mogensen, E.Mahé, J.F.Guillemoles, D.Lincot, O. Kerrec, « $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ solar cells and modules by electrodeposition», Thin solid films, (2005), Vol. 480-481, p. 526-531.
- [2] J. Abu Shama, R. Noufi, S. Johnston, S. Ward and X. Wu « Improved performance in CuInSe_2 and surface modified CuGaSe_2 solar cells», Prog. Photovolt. Res. App, (2005), Vol.14, p. 229-302.

- [3] A. Rockett, R. W. Birkmire «CuInSe₂ for photovoltaic applications», J. App. Phys, (1991), Vol. 70, N.7, p. 81-96.
- [4] J. Abu Shama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, Raman Nathan and R. Noufi «Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells with improved performance », Prog. Photovolt. Res. App, (2004), Vol.12, p.39-44.
- [5] A. Zegadi, «Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystals», These de PhD, (1993), university of Salford (Grande Bretagne)
- [6] T.J. Anderson and B. J. Stanberry, «Processing of CuInSe₂ based solar cells; Characterization of deposition process in terms of chemical reaction analyses», NREL/SR, (2001), p. 520-30391, Université de Florida (UE)
- [7] L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, «Phase diagrams and structure of some semiconductors $A_2^I C^VI - B_2^{III} C^VI$ alloys», Soviet physics- doklady, (1967), Vol.12, N°.5, p. 503-506.
- [8] R. D.Tomlinson, « Growth and properties of single crystals of CuInSe₂», Materials Research Soc, (1988), Vol.12, p. 467-473.
- [9] Chang, C.H. J.W. Johnson, B.J. Stanberry, T.J Anderson, S.H.Wei, R.N.Battacharya, R.Duran and G Bunker, « Ternary and multiterinary compounds», J. App. Phys, (2000), Vol.86, p. 24-29.
- [10] Altaf abd el majeed Al Rahmani, « Photoconductivity studies of CuInSe₂ and CuInTe₂ single crystals», Thèse de MSc, Université de Salford (Grande Bretagne), (1989).
- [11] M. Jayachandran, M. J. Chockalingam, K. R. Murali and A .S. Lakshmanan, «CuInSe₂ for photovoltaics: a critical assessment », Materials Chemistry and Physics, (1993), Vol. 34, p.1-13.
- [12] B. Schumann, A. Tempel and G. Kühn, «Epitaxial layers of CuInSe₂», Solar Cells, (1986), Vol. 16, p. 43-63.
- [13] R. D. Tomlinson, «Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt growth techniques», Solar Cells, (1986), Vol. 16, p.17-26.
- [14] L. S. Yip, W. S. Weng, I .Shih and C. H. Champness, «Preparation of nonstoichiometric CuInSe₂ crystals by the Bridgman method», IEEE, (1990), p.768-771.
- [15] H. Du, C. H. Champness, I. Shih and T. Cheung, « Growth of Bridgman ingots of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ for solar cells», Thin Solid Films, (2005), Vol. 480-481, p. 42-45.

- [16] C. H. Champness, I. Shih Du, « Features of Bridgman grown CuInSe_2 », Thin Solid Films, (2003), Vol. 431-432, p.68-72.
- [17] I. Shih, C.H.Champness and A.Vahid Shahidi «Growth by directional freezing of CuInSe_2 and diffused homojunctions in bulk material» Solar Cells, (1986), Vol.16, P.27-41.
- [18] Yan.Mei. Jiang, « Pulvérisation cathodique assisté par ordinateur», Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paris Sud (France), (1992).
- [19] A. Zegadi, D. M. Bagnall, A. Belattar, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, «Photoacoustic spectroscopy of CuInSe_2 thin films», Thin Solid Films, (1993),Vol. 226, p. 248-253
- [20] C. Brigouleix, «Elaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique .Mise en œuvre de démonstrateurs sur substrat flexible», Thèse de Doctorat en Sciences, université Bordeaux (France), (2003).
- [21] Aimé Richardt et Isabelle Richardt, «Les évaporations sous vide», Edition INFINE, (2000).
- [22] 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», Thin Solid Films, (1995), Vol.268, p.144-151.
- [23] Ameer Zegadi, Abdelwaheb Zegadi, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A. E. Hill and R.D. Tomlinson, « Nonradiative defect states in CuInSe_2 thin films by photoacoustic spectroscopy», Cryst. Res.Technol, (1996), Vol.31, p.247-250.
- [24] E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, «The influence of annealing process on the structural, compositional and electro-optical properties of $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ », J. Materials Science: Materials in Electronics, (1996), Vol.7, p. 213-219.
- [25] E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, A. A. Dost, W. Ahmed, S. Leppävuori, J. Levoska, O. Kusmartseva, «Impact of annealing process on the properties of $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ thin films», Solar Energy Materials and Solar Cells, (1995), Vol.1186, p.1-13.
- [26] D. Haneman, «Properties and application of copper indium diselenide», CRC Critical reviews in Solid State and Materials Sciences, (1988), Vol.14, N°4, p.377-411.
- [27] Saburo Endo and Taizo Irie, « Preparation and some properties of CuInSe_2 single crystals», Solar Cells, (1986), Vol. 16, p.1-15.

- [28] F. Abou el Fotouh, H. Moutinho, A. Bakry, T. J. Coutts, L. L. Kazmerski, «Characterization of the defect levels in copper indium diselenide», *Solar Cells*, (1991), Vol. 30, p. 151-160
- [29] H. Neumann, «Optical properties and electronic band structure of CuInSe_2 », *Solar Cells*, (1986), Vol.16, p. 317-333.
- [30] Charles Kittel, « Physique de l'état solide», Dunod, 5^{ème} édition, (1983).
- [31] D. Caliste, «Simulation multiechelle de la diffusion des défauts dans les semiconducteurs Si et SiGe», Thèse de Doctorat, Université Josef Fourier ,(2005).
- [32] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, J.F. Guillemoles, «Ab initio calculation of intrinsic point defect in CuInSe_2 », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2003), Vol. 64, p. 1657-1663.
- [33] A. Vapaille, R. Castagné, « Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs», Dunod, paris, (1990).
- [34] J. A. Van Vechten, «simple theory of defects in ternary and multitermary semiconductors or what is wrong with binaries and can we fix it by going to ternaries», *Materials. Res. Society*, (1987), Vol. 48, p. 4236-431.
- [35] C. Rincon and S. M. Wasim, « Defect chemistry of $A^I B^III C_2^{VI}$ chalcopyrite semiconducting», *Material Research Society*, (1987), Vol. 48, p.443-451.
- [36] H. Neumann, « influence of intrinsic defect on the electrical properties of $A^I B^III C_2^{VI}$ compounds», *Crystal. Res and Technol*, (1983), Vol. 18, N°4, p. 483-490.
- [37] S.B. Zhang, Su. Huai Wei and Alex Zunger, «Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of deffect pairs», *Physical Review Letters*, (1997), Vol.78, N°21, p.4059-4062.
- [38] A. Zegadi, M. A. Slifkin, M. Djamin, R. D. Tomlinson and Neumann, «Photoacoustic spectroscopy of deep states in CuInSe_2 single crystals», *Solid State Communications*, (1992), Vol. 83, N.8, p. 587-591.
- [39] A. V. Postnikov, M. V. Yakushev, « Lattice dynamics and stability of CuInSe_2 », *Thin Solid Films*, (2004), Vol. 451-452, p.141-144.
- [40] Zhang, Wei Zunger and Katayama Yoshida, «Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrites semiconductors», *Phys. Rev*, (1998), Vol. 57. p. 9642-9657.
- [41] H. J. Möller, E. M. Rodak, «Investigation of the defect chemistry of CuInSe_2 Single crystals by DLTS measurements», 10^{ème} conférence européenne de l'énergie solaire photovoltaïque, (1991).

- [42] C. Rincon, C. Bellabarba, J Gonzalez and Sanchez Perez, «Optical properties and characterization of CuInSe₂», Solar Cells, (1986), Vol.16, p. 335-349.
- [43] A.V. Mudryia, V. F. Gremenoka, I. A. Victorova, V.B. Zaleskia, F. V. Kurdesova, V. I. Kovalevskia, M.V. Yakushev, R.W. Martin, «Optical characterisation of high-quality CuInSe₂ thin films synthesised by two-stage selenisation process», Thin Solid Films, (2003), Vol. 432. p. 193–196.
- [44] Chang, CH, SH. Wei, Sp. renkiel, J. W. Johnson, B.J .Stanberry, T. J .Anderson, S. B .Zhang, M. M. Al Jassim, G. Bunker, E. A. Payzant and R Duran, « II-VI compound semiconductor photovoltaic materials», Materials Research Society, (2001).
- [45] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Wada, R. Kimura, T. Nakada, «Anion vacancies in CuInSe₂ », Thin Solid Films, (2001), Vol.387, p. 129-134.
- [46] F. Abulfotouh, T .Wangensteen, R. Ahrenkiel and L. L. Kazmerski, «Optical properties and defect levels in a surface layer found on CuInSe₂ thin films», Solar Cells, (1999), Vol.87.p. 41-47.
- [47] J. E. Jaffe, A. Zunger, « Defect induced nonpolar to polar transition at the surface of CuInSe₂», Journal of Applied Physics and Chemistry of Solids, (2003), Vol. 64, p. 1547-1552.
- [48] A. Zegadi, R. D. Tomlinson, D. M. Bagnall, M. Djamin, M. A. Slifkin, A. E. Hill, and H. Neumann, «A photoacoustic study of CuInSe₂ and CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Compounds», 11th Photovoltaic Solar Energy Conference,(1992), p.787-790.
- [49] G. Dagan, F .Abu El Fotouh, D. J. Dunlary, R J Matson and David Cahen, « Defect level identification in CuInSe₂», Chem. Mater,(1990), Vol.2, N. 3, p. 286-293 .
- [50] S. Niki, A.Yamada, R. Hunger, P. J. Fons, K. Iwata, K.Matsubara, A.Nishio, H. Nakanishi, «Molecular beam epitaxial growth and characterization of CuInSe₂ and CuGaSe₂ for device applications», Journal of Crystal Growth, (2002), Vol.239, P. 1993-1999.
- [51] N. Rega, S. Siebentritt, I. E. Beckers, J. Beckmann, J. Albert, M. Lux-Steiner, «Defect spectra in epitaxial CuInSe₂ grown by MOVPE», Thin Solid Films, (2003), Vol. 431-432, p.186–189.
- [52] M. V. Yakushev, Y. Feofanov, R. W. Martin, R. D. Tomlinson, A.V. Mudryi, «Magneto photoluminescence study of radiative recombination in CuInSe₂ single crystals», Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2003), Vol.4, p.1-6.

- [53] R. K. Ahrenkiel, «The effect of deep states on the photovoltaic performance of CdZnS/CuInSe₂ thin film devices», *Solar Cells*, (1986), Vol.16, p. 549-565.
- [54] H. J. Möller, « structure and defect chemistry of grain boundaries in CuInSe₂», *Solar Cells*, (1991), Vol.31, p. 77-100.
- [55] A. Zegadi, A. Bouloufa, N. Mazouz, B. Barka, E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson, «Photoacoustic spectroscopy of CuInSe₂ and CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se₂ thin films», *PV in Europe – From PV Technology to Energy Solutions Conf. (Rome-Italie)*, (2002). p. 83-86.
- [56] M.V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas and L.C.M. Miranda, «Open photoacoustic cell spectroscopy », *Meas .Sci. Technol*, (1991), Vol.2, p.396-401.
- [57] J. P. Besson, «Photoacoustic spectroscopy for multigaz sensing using near infrared lasers», *Thèse de doctorat en science, école polytechnique fédérale de Lausanne* (2006).
- [58] A. Zegadi, M. A. Slifkin and R. D. Tomlinson, « A photoacoustic spectrometer for measuring subgap absorption spectra of semiconductors», *Rev. Sci. Instrum*, (1994), Vol. 65, N° 7, p. 2238-2243.
- [59] A. Rosencwaig and A. Gersho, «Theory of the photoacoustic effect with solids», *J. Appl. Phys*, (1976), Vol. 47, N° 1, p.64-69.
- [60] A. C. Tam, «Application of photoacoustic sensing technique», *Rev.Mod. Phys*, (1986), Vol. 58, N° 2, p.381-426.
- [61] F. Allan Mc Donald and Grover C.Wetsel, «Generalized theory of the photoacoustic effect», *J. Appl. Phys*, (1978), Vol. 49, N°4, p.2313-2322.
- [62] A. Pichler, Michler G. Sowa, «Blind phase projection as an effective means of recovering pure component spectra from phase modulated photoacoustic spectra», *Vibrational Spectroscopy*, (2005), Vol.5, p. 1-6.
- [63] K. T. R. Reddy, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, « Characterization of inorganic materials with photoacoustic spectrophotometry», *Optical materials*, (2001), Vol. 16, p. 87-91.
- [64] P. Korpium and Büchner, «On the thermodynamics of the photoacoustic effect of condensed matter in gas cells», *App. Phys*, (1983), Vol. 54, p. 121-129.
- [65] L. C. Aamodt, J. C. Murphy and J. G. Parker, «Size consideration in the design of cells for photoacoustic spectroscopy», *J. Appl. Phys*, (1977), Vol. 48, N°3, p.927-933.
- [66] S .Lamech, «Application en spectrométrie photoacoustique», *Mémoire d'ingénieur*, (2001), Université F. A (Sétif), Département d'électronique.

- [67] P. Korpiun, « Thermodynamic models of the photoacoustic effect», J. App. Phys, (1981), Vol.51, p. 40-51
- [68] J. G. Parker, « Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique», Applied Optics, (1973), Vol. 12, N° 12, p. 2974-2977
- [69] N. Oulmi, «Etude photoacoustique des semiconducteurs composés de deux couches: Application aux semiconducteurs implantés», Mémoire de Magister, (2002), Département d'électronique, Université F. A de Sétif.
- [70] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, « The photoacoustic effect in semiconductors», Stat. Sol, (1983), Vol. (b) 120, p. 471- 480
- [71] L .C. M. Miranda, « Theory of the photoacoustic effect in semiconductors; Influence of carrier diffusion and recombination», J. Appl. Optics, (1982), Vol.21, N°.16, p. 2923-2928.
- [72] Yasuhiro Fujii, Akihiro Moritani and Junkichi Nakai, «Photoacoustic spectroscopy theory for multi-layered samples and interference effect», J. App. Phys, (1981), Vol. 20, N°.2, p.361-367.
- [73] Yu Yokoyama, Teruo Hinoue, Kazuhiro Morita and Takashi Ohbayashi, «Application of thermal diffusion equation to spherical particle: Model in photoacoustic spectrometry of powdered samples», Analytical Sciences, (1989), Vol.5, p. 305-310.
- [74] N. Maazouz, « Etude photoacoustique des couches minces », Mémoire d'ingénieur, (2001), DOMP, Université F.A de Sétif.
- [75] H. Neumann, "On Measuring Impurity Absorption Spectra of Semiconductors by Photoacoustic Spectroscopy", Cryst. Res. Technol. (1993), Vol. 28, p. 73-82.
- [76] J.I. Pancove, "Optical processes in semiconductors", Dover, New York, (1971).
- [77] F.Z. Satour, "Application de la technique spectroscopique de photoacoustique par résolution de phase dans l'analyse d'un échantillon CuInSe₂ implanté avec Xe⁺", Mémoire de Magister, (2007), Département d'Electronique, Université F.A. de Sétif.
- [78] C. Rincon and C. Bellabarba, «Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge», Physical Review B, (1986), Vol. 33, p. 7160-7163.
- [79] C. Rincon and J. Gonzalez, «Residual optical absorption below the band gap in CuInSe₂», Physica Status Solidi (b), (1983), Vol.118, p. 21-23.
- [80] H. Neumann and R.D. Tomlinson, 'Relationship between Electrical Proprieties and Composition in CuInSe₂ Single crystal', Solar Cells, (1990), Vol. 28, p. 301.

Annexe A

Modèle de McDonald et Wetsel

Les équations de couplage du modèle MW :

Le système d'équations différentielles qui couplent les processus thermique et acoustique est le suivant :

$$\nabla^2 p - \frac{\rho_0}{B} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\rho_0 \beta_T \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2} \quad (1)$$

$$k\nabla^2\tau - \frac{k}{\beta} \frac{\partial\tau}{\partial t} + S = -T_0\beta_T \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2)$$

où :

ρ_0 : Densité du milieu

T_0 : Température

β_T : Module isothermique du substrat

La densité de chaleur en chaque point de l'échantillon est donné par :

$$H(x,t) = \alpha I_0 \exp(\alpha x) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(\omega t) \right) \quad (3)$$

Supposons que toute la lumière incidente est absorbée et convertie en chaleur, alors les équations 1 et 2 deviennent :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\rho_0 \omega^2}{B} p = \rho_0 \beta_T \omega^2 \tau \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} - j \frac{\omega}{\beta} \tau + A \exp(\alpha x) \exp(j\omega t) = -j \frac{T_0 \beta_T \omega}{k} p \quad (5)$$

où :

$$A = \frac{\alpha I_0}{2k}$$

En éliminant la dépendance temporelle, les solutions des équations 4 et 5 auront les formes suivantes :

$$p = P_A \exp(jkx) + P'_A \exp(\alpha x) \quad (6)$$

$$\tau = T_A \exp(jkx) + T'_A \exp(\alpha x) \quad (7)$$

La substitution de ces équations dans les équations 4 et 5 nous mène à quatre équations des facteurs d'amplitude :

$$(-k^2 + \frac{\rho_0 \omega^2}{B})P_A - \rho_0 \beta_T \omega^2 T_A = 0 \quad (8)$$

$$(-k^2 - \frac{j\omega}{\beta})T_A + (\frac{j\omega T_0 \beta_T}{k})P_A = 0 \quad (9)$$

$$(\alpha^2 + \frac{\rho_0 \omega^2}{B})P'_A - \rho_0 \beta_T \omega^2 T'_A = 0 \quad (10)$$

$$(\alpha^2 - \frac{j\omega}{\beta})T'_A + (\frac{j\omega T_0 \beta_T}{k})P'_A = -A \quad (11)$$

La combinaison des équations 8 et 9 donne une équation quadratique en k^2 , dont les solutions sont :

$$k^2 = -\frac{1}{2}(\frac{j\omega}{\beta} - \frac{\rho_0 \omega^2}{B}) \pm \left\{ \frac{1}{4}(\frac{j\omega}{\beta} - \frac{\rho_0 \omega^2}{B})^2 - j\omega^3 \rho_0 [\frac{T\beta_T}{k} - (B\beta)^{-1}] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$k_+^2 \equiv k_s^2 \approx \frac{\rho_0 \omega^2}{B} \quad (13)$$

$$-k_-^2 \equiv \sigma_s^2 \approx \frac{j\omega}{\beta} \quad (14)$$

$$d_{as} \equiv (\frac{P_A}{T_A})_a \approx \frac{k}{\beta \beta_T T_0} \quad (15)$$

$$k^2 = -\sigma_s^2 \quad (16)$$

$$d_{ts} \equiv \frac{P_A}{T_A} \approx -j\rho_0 \beta_T \beta \omega \quad (17)$$

Les équations 10 et 11 ont les solutions suivantes :

$$T'_A \approx -\frac{A}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \quad (18)$$

$$P'_A = d_\alpha T'_A \quad (19)$$

$$d_\alpha = \rho_0 \beta_T \omega^2 (\beta^2 + \frac{\rho_0 \omega^2}{B})^{-1} \quad (20)$$

La solution harmonique dans l'échantillon est donc :

$$\tau_s = A_s \exp(-jk_s x) + B_s \exp(jk_s x) + C_s \exp(-\sigma_s x) + D_s \exp(\sigma_s x) + T'_A \exp(\alpha x) \quad (21)$$

$$p_s = d_{as} [A_s \exp(-jk_s x) + B_s \exp(jk_s x)] + d_{ts} [C_s \exp(-\sigma_s x) + D_s \exp(\sigma_s x)] + d_\alpha T'_A \exp(\alpha x) \quad (22)$$

Sachant que le gaz doit obéir à la loi du gaz idéal, tel que $B=P_0$ et $\beta_T = T_0^{-1}$. Alors les deux solutions pour k^2 sont :

$$k_g^2 = \frac{\omega^2 \rho_g}{\gamma P_0} \quad (23)$$

γ : Rapport des capacité spécifique de chaleur

Pour le mode thermique :

$$\sigma_g^2 = \frac{j\omega}{\alpha_g}, \quad (24)$$

et :

$$d_{ag} \approx \frac{k_g}{\alpha_g} \quad (25)$$

$$d_{tg} \approx \frac{-j\omega \alpha_g \rho_g}{T_0} \quad (26)$$

La solution dans le gaz est :

$$\tau_g = A_g \exp(-jk_g x) + B_g \exp(jk_g x) + C_g \exp(-\sigma_g x) + D_g \exp(\sigma_g x) \quad (27)$$

$$p_g = d_{ag} [A_g \exp(-jk_g x) + B_g \exp(jk_g x)] + d_{tg} [C_g \exp(-\sigma_g x) + D_g \exp(\sigma_g x)] \quad (28)$$

La distribution de la température dans la fenêtre et le matériau de fond a la forme suivante :

$$\tau = C \exp(-\sigma x) + D \exp(\sigma x) \quad (29)$$

Les dix équations que donne leur solution les expressions de la température et de la pression dans la cellule PA :

$$A_g + B_g + C_g + D_g - A_s - B_s - C_s - D_s = T_A' \quad (30)$$

$$jK_g k_g A_g - jK_g k_g B_g + \sigma_g k_g D_g - jK_s k_s A_s + jK_s k_s B_s - \sigma_s k_s C_s + \sigma_s k_s D_s = -T_A' \alpha k_s \quad (31)$$

$$d_{ag} A_g + d_{ag} B_g + d_{tg} C_g + d_{tg} D_g - d_{as} A_s - d_{as} B_s - d_{ts} C_s - d_{ts} D_s = d_{\alpha} T_A' \quad (32)$$

$$jd_{ag} K_g \rho_s A_g - jd_{ag} K_g \rho_s B_g + d_{tg} \sigma_g \rho_s C_g - d_{tg} \sigma_g \rho_s D_g - jd_{as} K_s \rho_g A_s + jd_{as} K_s \rho_g B_s - d_{ts} \sigma_s \rho_g C_s + d_{ts} \sigma_s \rho_g D_s = \alpha d_{\alpha} \rho_g T_A' \quad (33)$$

$$\exp(-jK_g L_g) A_g + \exp(jK_g L_g) B_g + \exp(-\sigma_g L_g) C_g + \exp(\sigma_g L_g) D_g - 2C_w \operatorname{sh}(\sigma_w L_w) \exp(-\sigma_w (L_g + L_w)) = 0 \quad (34)$$

$$jk_g K_g \exp(-jK_g L_g) A_g - jk_g K_g \exp(jK_g L_g) B_g + \sigma_g k_g \exp(-\sigma_g L_g) C_g - \sigma_g k_g \exp(\sigma_g L_g) D_g - 2\sigma_w k_w \text{ch}(\sigma_w L_w) C_w \exp(-\sigma_w (L_g + L_w)) = 0 \quad (35)$$

$$jk_g d_{ag} \exp(-jK_g L_g) A_g - jk_g d_{ag} \exp(jK_g L_g) B_g + d_{ig} \sigma_g \exp(-\sigma_g L_g) C_g - d_{ig} \sigma_g \exp(\sigma_g L_g) D_g = 0 \quad (36)$$

$$\exp(jK_s L_s) A_s + \exp(-jK_s L_s) B_s + \exp(\sigma_s L_s) C_s + \exp(-\sigma_s L_s) D_s + 2sh(\sigma_b L_b) \exp(\sigma_b (L_s + L_w)) = -T_A' \exp(-\alpha L_s) \quad (37)$$

$$jk_s K_s \exp(jK_s L_s) A_s - jk_s K_s \exp(-jK_s L_s) B_s + \sigma_s k_s \exp(\sigma_s L_s) C_s - \sigma_s k_s \exp(-\sigma_s L_s) D_s - 2\sigma_b k_b sh(\sigma_b L_b) C_b \exp(\sigma_b (L_s + L_b)) = T_A' k_s \alpha \exp(-\alpha L_s) \quad (38)$$

$$jk_s d_{as} \exp(jK_s L_s) A_s - jk_s d_{as} \exp(-jK_s L_s) B_s + d_{is} \sigma_s \exp(\sigma_s L_s) C_s - d_{is} \sigma_s \exp(-\sigma_s L_s) D_s = \alpha d_{\alpha} T_A' \exp(-\alpha L_s) \quad (39)$$

Annexe B

Modèle de Sablikov et Sandomirskii

La concentration des porteurs à l'état de non équilibre, dans l'échantillon, est décrite par :

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} = -\frac{\Delta p}{\tau} + \alpha \frac{I_0}{E_0} e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Le flux de porteurs est décrit par la vélocité de recombinaison de surface :

$$-D \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \Big|_{x=w} = -s \Delta p(w) + \frac{I_0}{E_0} (1 - e^{-\alpha w}) \quad (2)$$

Donc la solution de l'équation (1) en prenant en considération la condition de l'équation (2) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta p(x) = \frac{I_0}{E_0 D (\beta + s/D)} \left(1 + \frac{\beta^2 + \alpha s D^{-1}}{\alpha^2 - \beta^2} \right) e^{\beta x} - \frac{I_0}{E_0 D} \frac{\alpha}{\alpha^2 - \beta^2} e^{-\alpha x} \quad (3)$$

où :

$$\beta = \frac{(1 - i\omega\tau)^{\frac{1}{2}}}{L} \quad (4)$$

L'énergie totale de la source de chaleur est donnée par :

$$W = W_1 e^{-\alpha x} + W_2 e^{-\beta x} \quad (5)$$

avec :

$$W_1 = \alpha I_0 \left\{ 1 - \frac{E_g}{E_0} \left[1 + \frac{1}{L^2 (\alpha^2 - \beta^2)} \right] \right\} \quad (6)$$

$$W_2 = I_0 \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha^2 - \beta^2 + (\beta^2 + \alpha s D^{-1}) e^{-\alpha x}}{L^2 (\alpha^2 - \beta^2) (\beta + s D^{-1})} \quad (7)$$

Dans le cas où $0 \leq x \leq w$ l'énergie totale de la source devient :

$$W_s = I_0 \left(1 - e^{(-\alpha L_s)} \right) - \frac{E_g}{E_0} \frac{\delta}{\delta - s D^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha (\delta + s D^{-1}) + \delta^2}{(\alpha + \delta) (\delta + s D^{-1})} e^{(-\alpha L_s)} \quad (8)$$

La distribution de la température est déterminée à partir de l'équation de diffusion thermique dans la région où $x \geq w$,

$$cQ \frac{\partial \Delta T}{\partial t} - x \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} = W \quad (9)$$

$$x \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \Big|_{x=w} - x_g \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -W_s \quad (10)$$

La solution de l'équation de diffusion thermique en appliquant la condition aux limites de l'équation nous donne l'expression de la température suivante:

$$\Delta T = \frac{1}{k_s \eta} \left(W_s + \frac{W_1}{\alpha + \eta} e^{(-\alpha L_s)} + \frac{W_2}{\delta + \eta} \right) \quad (11)$$

où :

$$\eta = (1 - j) \left(\frac{\omega}{2a_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Annexe C

Calcul de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé

1-Cas du Solide de CuInSe₂ :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 \kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \right\} \quad (1)$$

avec :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \frac{(1+j)}{\mu_s} \\ r &= \frac{(1-j)}{2} \alpha \mu_s \\ b &= \frac{k_b \mu_s}{k_s \mu_b} \\ g &= \frac{k_g \mu_s}{k_s \mu_g} \\ \alpha &= \frac{1}{\mu \alpha} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} (r-1) \quad (3)$$

$$\text{avec } r = \frac{(1-j)}{2} \alpha \mu_s, \quad \sigma_s = \frac{(1+j)}{\mu_s}$$

En remplaçant r et σ_s dans l'équation (4) on trouve :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 k_s (\alpha \mu_s)^2 - 2j^2} \frac{\mu_s^2}{1} [(\alpha \mu_s - 2) - j \alpha \mu_s] \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
((\alpha\mu_s)^4 + 4) &= (\alpha\mu_s)^4 + 4 + 4(\alpha\mu_s)^2 - 4(\alpha\mu_s)^2 \\
&= ((\alpha\mu_s)^2 + 2)^2 - (\alpha\mu_s)^2 \\
&= ((\alpha\mu_s)^2 + 2 + 2\alpha\mu_s)((\alpha\mu_s)^2 + 2 - 2\alpha\mu_s)
\end{aligned} \tag{5}$$

La multiplication de l'équation (4) par $((\alpha\mu_s)^2 + 2j)$ donne :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{4k_s} \frac{\mu_s^2}{(\alpha\mu_s)^2 + 4} \left[(\alpha\mu_s)((\alpha\mu_s)^2 - 2(\alpha\mu_s) + 2) - j(\alpha\mu_s + 2) [(\alpha\mu_s)^2 - 2\alpha\mu_s + 2] \right] \tag{6}$$

$$(\alpha\mu_s)^3 - 2\alpha\mu_s + 4 = (\alpha\mu_s + 2)((\alpha\mu_s)^2 - 2\alpha\mu_s + 2)$$

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{4k_s} \frac{\mu_s^2}{(\alpha\mu_s)^2 + 4} \left[(\alpha\mu_s)^2 - 2(\alpha\mu_s) + 2 \right] \left[\alpha\mu_s - j((\alpha\mu_s)^2 + 2) \right] \tag{7}$$

En remplaçant l'équation (5) dans l'équation (7) nous obtenons :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{4k_s} \frac{\mu_s^2}{(\alpha\mu_s)^2 + 2(\alpha\mu_s) + 2} ((\alpha\mu_s) - j(\alpha\mu_s + 2))$$

Donc, l'équation de θ est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2k_s} \frac{\mu_s^2}{\sqrt{(\alpha\mu_s)^2 + (\alpha\mu_s + 2)}} e^{-\arctan\left(\frac{\alpha\mu_s + 2}{\alpha\mu_s}\right)} \tag{8}$$

$$\Delta P(t) = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2L_g T_o}} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$

$$\Delta P(t) = \frac{\gamma P_o \mu_g}{\sqrt{2L_g T_o}} \frac{\alpha I_o}{2k_s} \mu_s^2 e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{\alpha\mu_s + 2}{\alpha\mu_s}\right))} \frac{1}{\sqrt{(\alpha\mu_s)^2 + (\alpha\mu_s + 2)^2}} \tag{9}$$

avec :

$$\mu_g = (2\alpha_g / \omega)^{1/2}$$

$$\mu_s = (2\alpha_s / \omega)^{1/2}$$

$$\mu_g \mu_s = \frac{2}{\omega} (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}$$

$$\Delta P(t) = \frac{A\alpha\mu_s}{\omega\sqrt{(\alpha\mu_s)^2 + (\alpha\mu_s + 2)^2}} e^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{\alpha\mu_s + 2}{\alpha\mu_s}\right)\right)} \quad (10)$$

où :

$$A = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)}{2L_g T_o k_s}$$

Cas des couches minces de CuInSe₂ :

$$\begin{aligned} \theta = & \frac{A}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \left\{ \frac{1}{\alpha^2 - \sigma_s^2} \left\{ (r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} \right. \right. \\ & + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} - A_1 \left\{ (r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s} \right\} \Big\} + \\ & \left. \frac{A_2}{\delta^2 + \sigma_s^2} \left\{ [(b+1)e^{\sigma_s L_s} + (b-1)e^{-\sigma_s L_s}] \cos(\delta L_s) + [(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (b-1)e^{-\sigma_s L_s}] \Gamma \sin(\delta L_s) - 2b \right\} \right. \end{aligned}$$

Pour simplifier cette équation on doit introduire les fonctions suivantes :

$$f(\alpha) = (r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s}$$

$$g(\alpha) = [(r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s}] e^{-2\alpha L_s}$$

$$h(\alpha) = \left\{ [(b+1)e^{\sigma_s L_s} + (b-1)e^{-\sigma_s L_s}] \cos(\delta L_s) + [(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (b-1)e^{-\sigma_s L_s}] \Gamma \sin(\delta L_s) - 2b \right\} e^{-\alpha L_s}$$

$$l(\alpha) = (b+1)(g+1)e^{\sigma_s L_s} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s L_s}$$

$$\theta = A \left\{ \frac{1}{\alpha^2 - \sigma_s^2} [F(\alpha) - R_b G(\alpha)] + \frac{2\sqrt{R_b}}{\delta^2 + \sigma_s^2} H(\alpha) \right\}$$

où $F(\alpha), G(\alpha)$ et $H(\alpha)$ sont données par les relations suivantes :

$$F(\alpha) = (r-1) \left(1 - e^{-\alpha L_s} e^{-\sigma_s L_s} \right)$$

$$G(\alpha) = (r+1) \left(1 - e^{\alpha L_s} e^{-\sigma_s L_s} \right) e^{-2\alpha L_s}$$

$$H(\alpha) = [\cos(\delta L_s) + \Gamma \sin(\delta L_s) - e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\alpha L_s}$$

avec :

$$r = \left(\frac{1-j}{2} \right) \alpha \mu_s, \quad \sigma_s = \frac{1+j}{\mu_s}, \quad \Gamma = \frac{\delta}{\sigma_s} = (1-j) \frac{\delta \mu_s}{2} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{4\pi n}{\lambda}$$

Si on pose $x = \alpha \mu_s$, $y = \frac{L_s}{\mu_s}$ et $z = \delta \mu_s$, la relation devient :

$$\theta = \frac{A \mu_s^2}{2} \left\{ \frac{F_1(\alpha) + jF_2(\alpha)}{(x^2 + 2x + 2)} - R_b e^{-xy} \frac{G_1(\alpha) + jG_2(\alpha)}{(x^2 - 2x + 2)} - 2\sqrt{R_b} e^{-xy} \frac{H_1(\alpha) + jH_2(\alpha)}{(z^4 + 4)} \right\}$$

$$F_1(\alpha) = x(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)}) + (x+2)\sin(y)e^{-y(x+1)}$$

$$F_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y(x+1)} - (x+2)(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)})$$

$$G_1(\alpha) = x(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y}) + (x-2)\sin(y)e^{-y}$$

$$G_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y} - (x-2)(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y})$$

$$H_1(\alpha) = z^3 \sin(yz) + 2z^2(\cos(yz) - e^{-y} \cos(y)) - 2z \sin(yz) + 4e^{-y} \sin(y)$$

$$H_2(\alpha) = -z^3 \sin(yz) + 2z^2 \sin(y)e^{-y} - 2z \sin(yz) - 4(\cos(yz) - e^{-y} \cos(y))$$

Annexe D

Paramètres des matériaux utilisés

Matériau	Conductivité thermique k [W/m K]	Densité ρ [kg/m³]	Capacité de chaleur spécifique C [J/kgK]
CuInSe₂	8.6	5770	294
Air	0.0258	1.19	1000
Acier inoxydable	13.8	7500	503

Abstract

The last decade has witnessed a rapid expansion of the sciences known as photoacoustic (PA) and photothermal (PT). These methods emerged as valuable tools for optical and thermal characterisation of a wide range of samples offering significant improvements in sensitivity and precision over traditional methods. CuInSe₂ (CIS) has become one of the most important semiconducting absorber materials for use in thin-film solar cells. The electrical properties of this material are largely determined by intrinsic defect populations. The control of these defects is important with respect to optimising the performance of devices based on this compound. PA is unique in the spectral measurement of powders. In this context we have first done a study on the physical properties of CuInSe₂ as well as a synthesis on the different theoretical models published which describe PA effect in solids, thin films and powders. After what, we have derived simplified mathematical relations of the PA signal for each sample type. In the experimental part, we have analysed PA spectral measurements taken of CuInSe₂ samples that have been prepared in different forms. We have noticed that the spectral PA behaviour is the same to some extent. Chemical intrinsic defects (shallow and deep) have been detected in the tail and at the edge of the absorption curve. A gap value of 1.01 eV has been determined in most samples. The results obtained here are in good agreement with the literature.

Keywords: CuInSe₂, Photoacoustic, Absorption, Chemical defects, Optical properties.

