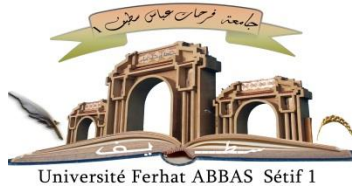


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Electronique

Par

KESMIA Abderrezzak

THÈME

**Propriétés Optiques d'Echantillons Multicouches par la
Spectroscopie Photoacoustique**

Soutenue le **02 / 03 / 2021** devant le jury :

KRIM Fateh	Prof.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Prof.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
KARMED Hocine	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUDINE Boubekur	Prof.	Univ. Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
ZAABAT Mourad	Prof.	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi	Examineur
GUERMAT Noubeil	MCA	Univ. M ^{ed} Boudiaf M'sila	Examineur



Laboratoire :

***C*roissance et *C*aractérisation de *N*ouveaux *S*emiconducteurs**

(*lee**N**S*)**



DÉDICACE

A ma femme et à mon fils,

A ma mère et à mon père,

A mes beaux-parents,

A ma grande famille.





REMERCIEMENTS



Allah merci de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés au laboratoire de recherche : **Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs** - Université de Sétif 1 sous la direction de Monsieur Ahmed ZOUAOUI, Prof. à *l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1*. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Toute ma gratitude et mes chaleureux remerciements au Prof. Ameer ZEGADI de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, en sa qualité de directeur de thèse, pour avoir dirigé ce travail avec une grande patience et un esprit d'équipe et aussi pour sa disponibilité, ses conseils, son amabilité et sa fraternité jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur Fateh KRIM, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.

Je remercie aussi Monsieur Hocine KARMED, Maître de Conférences A à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, Monsieur Boubekour BOUDINE, Professeur à l'Université de Constantine 1, Monsieur Mourad ZAABAT, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi et Monsieur Noubel GUERMAT, Maître de Conférences A à l'Université M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examinateurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je ne dois pas oublier de remercier le staff de l'Université de Salford (Royaume-Uni) pour leur aide précieuse.

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier tous les enseignants du département d'électronique.



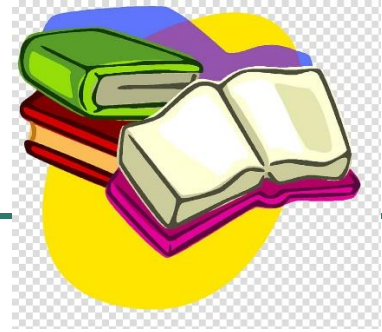
Résumé



Dans cette thèse, une relation mathématique pour le signal photoacoustique normalisé d'amplitude a été dérivée afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption optique de n'importe quelle couche d'échantillons multicouches. Le modèle actuel, contrairement à ceux rapportés dans la littérature qui sont généralement pour des cas spécifiques selon des propriétés optiques de l'échantillon, prend en considération les paramètres géométriques de l'échantillon, ceux de la cellule photoacoustique, les réflexions thermiques ainsi que les multiples réflexions de la lumière aux différentes interfaces. Un programme informatique a été développé pour extraire la distribution spectrale du coefficient d'absorption de la couche spécifique. Afin d'évaluer les performances du présent modèle, on présente les résultats obtenus de trois applications expérimentales particulières, qui incluent le cas d'un échantillon monocouche de verre transparent, d'un monocristal solide et mince de CuInSe_2 et celui d'un échantillon à trois couches.

Mots-Clés : Spectroscopie de photoacoustique ; Multicouche ; Propriétés optiques ; Coefficient d'absorption ; CuInSe_2 ; Verre crown.

Abstract



Thesis title: Optical Properties of Multilayer Samples by Photoacoustic Spectroscopy.

In this thesis, a mathematical relationship for the normalized photoacoustic amplitude signal was derived aiming at the determination of the optical absorption coefficient spectrum of any layer of multilayer samples. The current model, unlike those reported in the literature which are generally for specific cases depending on the optical properties of the sample, takes into account the geometric parameters of the sample, those of the photoacoustic cell, thermal reflections as well as multiple reflections of light at different interfaces. A computer program has been developed to extract the spectral distribution of the absorption coefficient of the specific layer. In order to evaluate the performance of this model, we present the results obtained from three particular experimental applications, which include the case of a single-layer sample of transparent glass, of a solid and thin single crystal of CuInSe_2 and that of a sample composed of three layers.

Keywords: Photoacoustic spectroscopy; Multilayer; Optical properties; Absorption coefficient; CuInSe_2 ; Crown glass.

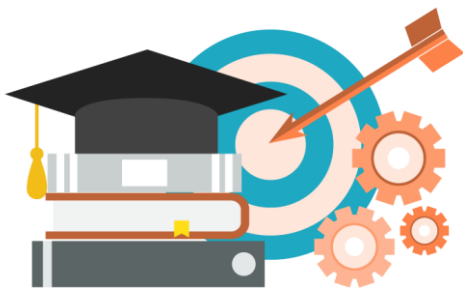


ملخص

عنوان الرسالة: الخصائص البصرية للعينات متعددة الطبقات بواسطة التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي.

في هذه الرسالة، تم تطوير علاقة نظرية رياضية لإشارة السعة الضوئية-الصوتية الطبيعية لتحديد طيف معامل الامتصاص البصري لأي طبقة من العينات متعددة الطبقات. النموذج الحالي، على عكس تلك الواردة في الأعمال السابقة والتي تتعلق بشكل عام بحالات محددة اعتمادًا على الخصائص البصرية للعينات، يأخذ في الاعتبار المعلمات الهندسية للعينات، وتلك الخاصة بالخلية الضوئية، والانعكاسات الحرارية وكذلك انعكاسات متعددة للضوء في واجهات مختلفة. تم تطوير برنامج كمبيوتر لاستخراج التوزيع الطيفي لمعامل الامتصاص للطبقة المحددة. من أجل تقييم أداء هذا النموذج، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من ثلاث تطبيقات تجريبية معينة، والتي تشمل حالة عينة أحادية الطبقة من الزجاج الشفاف، وبلورة مفردة صلبة ورقيقة من CuInSe_2 وعينة بها ثلاث طبقات.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي، متعددة الطبقات، الخصائص البصرية، معامل الامتصاص، CuInSe_2 ، زجاج كراون.



LISTE DES ACRONYMES

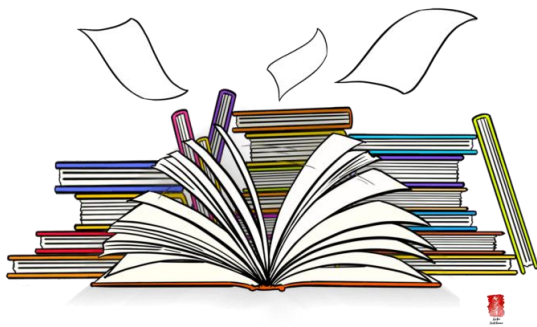




Liste des Acronymes



SPA	: Spectroscopie de Photoacoustique
PA	: Photoacoustique
OA	: Optoacoustique
CIS	: CuInSe ₂
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂
P_g	: Amplitude de la pression complexe Q
q	: Amplitude du signal PA normalisé
η	: Efficacité de conversion de la lumière en chaleur.
ρ_i	: Densité du matériau
ω	: Fréquence angulaire de modulation du faisceau lumineux
f	: Fréquence de modulation
I	: Flux de la lumière modulé
I_0	: Flux de la lumière incidente
a	: Paramètre cristallin de la maille
L_s	: Epaisseur de l'échantillon
L_b	: Epaisseur du matériau de fond
L_g	: Longueur de la colonne du gaz
λ	: Longueur d'ondes
ψ	: Phase.
P	: Pression
P_0	: Pression ambiante
Q	: Pression complexe
μ	: Mobilité
s	: Vitesse de recombinaison de surface
L	: Longueur de diffusion
τ	: Durée de vie des porteurs
D	: Coefficient de diffusion
α	: Coefficient d'absorption
n	: Indice de réfraction
k	: coefficient d'extinction
R_{ij}	: Réflectivité.
T_{ij}	: Transmissivité.
R_1	: Réflectivité à l'interface échantillon-gaz.
R_2	: Réflectivité à l'interface échantillon-matériau de fond.
C_i	: Chaleur spécifique
κ_i	: Conductivité thermique
β_i	: Diffusivité thermique
a_i	: Coefficient de diffusion thermique
μ_i	: Longueur de diffusion thermique.
E	: Energie
E_g	: Gap
$h\nu$	: Energie de photon
T	: Température
θ	: Température périodique à l'interface gaz-échantillon



LISTE DES FIGURES





Liste des Figures



Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I-1	Spectromètre de photoacoustique.	10
I-2	La chambre cylindrique de l'échantillon.	13
I-3	La distribution spatiale de la dépendance temporelle de la température dans la colonne du gaz ($L_s=1 \mu\text{m}$, $f=112 \text{ Hz}$ et $\alpha=10 \text{ cm}^{-1}$).	16
I-4	Influence des paramètres de transport sur (a) amplitude et (b) la phase du signal PA détecté.	18
I-5	Comparaison entre les modèles RG et SS en termes de (a) amplitude et (b) la phase.	19
I-6	La cellule PA montrant l'effet des multiples réflexions.	20
I-7	La dépendance de l'amplitude du signal PA sur la fréquence de modulation sans et avec les réflexions, pour deux valeurs de α .	22
I-8	Le comportement de l'amplitude du signal PA par rapport à α à différentes fréquences de modulation (échantillon : CuInSe_2).	22
I-9	La dépendance du signal PA normalisé d'amplitude sur le coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.	25
I-10	La dépendance du signal PA normalisé d'amplitude sur la fréquence de modulation pour différentes valeurs de α d'un échantillon de CuInSe_2 .	26
I-11	Comparaison entre les deux modèles RG de base et de celui de Fuji et al. (avec et sans réflexions) pour deux valeurs de α .	27
I-12	Dépendance de q sur α en considérant les deux cas (sans et avec les réflexions) aux fréquences $f=30 \text{ Hz}$ et $f=10^4 \text{ Hz}$.	28
I-13	Cellule PA pour un échantillon composé de deux couches.	29

Chapitre II

II-1	Maille unitaire de CIS.	35
II-2	Diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe_2 [8].	36
II-3	Coefficient d'absorption de quelques matériaux absorbeurs utilisés dans la fabrication de cellules solaires [11].	39
II-4	Phénomène de transition vitreuse.	47





Chapitre III

III-1	Cellule PA montrant l'effet des réflexions.	57
III-2	Schéma de la cellule photoacoustique contenant un échantillon à multiple couches.	63
III-3	Dépendance de l'amplitude photoacoustique du coefficient d'absorption (α_3) de la troisième couche.	66
III-4	Dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé sur le coefficient d'absorption (α_N) pour un échantillon multicouche.	71
III-5	Dépendance fonctionnelle de la différence entre les signaux PA normalisés d'amplitude avec et sans prise en compte des réflexions sur le coefficient d'absorption de la couche 3.	72
III-6	L'effet de l'épaisseur de la couche 3 d'un échantillon à trois-couches sur la différence entre les signaux PA normalisés d'amplitude avec et sans prise en compte des réflexions.	73
III-7	Dépendance du coefficient d'absorption sur l'amplitude du signal PA normalisé pour différentes épaisseurs d'un échantillon monocouche.	74

Chapitre IV

IV-1	Interface du logiciel de simulation : choix direct des paramètres généraux préconfigurés.	83
IV-2	Choix du nombre et propriétés des couches.	84
IV-3	Interface de simulation offrant le choix de fréquences (échantillon à 2 couches).	85
IV-4	Interface de simulation pour le choix du coefficient d'absorption.	86
IV-5	Image de l'interface de simulation offerte pour l'extraction du coefficient d'absorption.	87
IV-6	Mesure spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé à partir d'un échantillon optiquement transparent (verre).	88
IV-7	Distribution spectrale du coefficient d'absorption de l'échantillon optiquement transparent (verre).	89
IV-8	Mesure spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé à partir d'un échantillon mince de CuInSe ₂ monocristallin.	90



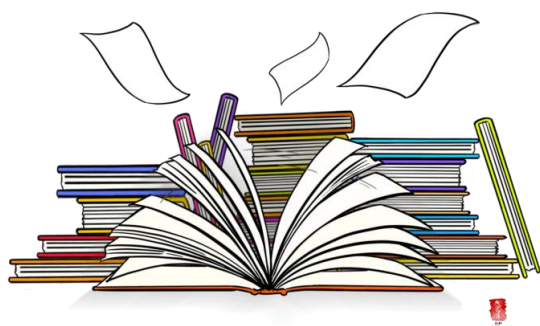


Liste des Figures



IV-9	Distribution spectrale du coefficient d'absorption résolue de mesure PA correspondante d'un échantillon monocouche mince de CuInSe_2 .	91
IV-10	Vue 3-D de SRIM-2013 du profil des implants de 1 MeV H^+ dans CuInSe_2 .	93
IV-11	Géométrie de la cellule photoacoustique représentant un échantillon à trois couches.	93
IV-12	Courbes comparatives de la réponse normalisée d'amplitude du signal PA mesurée avant et après l'introduction de 1 MeV d'ions H^+ dans le monocouche monocristallin de CuInSe_2 .	94
IV-13	Distribution spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir des spectres photoacoustique en utilisant le modèle PA à proximité du bord fondamental.	95





LISTE DES TABLEAUX





LISTE DES TABLEAUX



Tableau	Titre	Page
Chapitre II		
II-1	Energie de formation et nature des défauts intrinsèques [19].	44





SOMMAIRE





	Page
Dédicace	
Remerciements	
Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii
Liste des acronymes	iv
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	x
Sommaire	xii
Introduction Générale	1
Références	5
Chapitre I	L'Effet Photoacoustique dans les Semiconducteurs
	7
I.1 Introduction	8
I.2 Historique	8
I.3 Principe de la SPA	9
I.4 Instrumentation	9
I.5 Les applications de la SPA	11
I.6 Modèle de Rosencwaig et Gersho (RG)	12
I.6.1 Les équations du flux de chaleur	12
I.6.2 Signal photoacoustique	14
I.6.3 Calcul de coefficient d'absorption	15
I.7 Modèle de Sablikov et Sandomirskii : Modèle SS	16
I.7.1 Réponse photacoustique	16
I.7.2 Influence des paramètres de transport sur signal PA	18
I.7.3 Comparaison entre RG et SS	18
I.8 Effets des réflexions	19
I.8.1 Dérivation de la densité de chaleur	20
I.8.2 Production du signal PA	21
I.8.3 Comparaison au modèle RG	21
I.8.4 Dérivation du signal PA normalisé d'amplitude	23
I.8.5 Détermination du coefficient d'absorption	27
I.9 Théorie de l'effet PA d'un échantillon à double couches	28
I.10 Conclusion	30
Références	31





Chapitre II	Généralités sur le CuInSe₂ et le Verre	33
II.1	Propriétés physiques de CuInSe ₂	34
II.1.1	Introduction	34
II.1.2	Structure cristalline	34
II.1.3	Diagramme de phase de CuInSe ₂	35
II.1.4	Fabrication du cristal	36
II.1.4.1	Synthèse directe des composés binaires	37
II.1.4.2	Technique de Bridgman à translation verticale (TVB)	37
II.1.4.3	Méthodes de dépôt en couches minces	38
II.1.5	Propriétés de CuInSe ₂	38
II.1.5.1	Propriétés optiques	39
II.1.5.2	Propriétés électriques de CuInSe ₂	41
II.1.5.3	Propriétés mécaniques	41
II.1.5.4	Propriétés thermiques	41
II.1.6	Etude des défauts chimiques	42
II.2	Généralités sur le verre	45
II.2.1	Introduction	45
II.2.2	Définition du verre	45
II.2.3	Transition vitreuse	46
II.2.4	Conditions de la formation vitreuse	47
II.2.5	Les grandes familles de verres	48
II.2.5.1	Les verres d'oxydes	48
II.2.5.2	Les verres de chalcogénures	48
II.2.5.3	Les verres de fluorures	49
II.2.5.4	Les verres d'halogénures	49
II.2.5.5	Les verres de chlorure	49
II.2.5.6	Les verres métalliques	49
II.3	Conclusion	50
	Références	51
Chapitre III	Etude de l'Effet Photoacoustique dans des Echantillons à Multiples Couches	54
III.1	Introduction	55
III.2	Modèle monocouche	56
III.2.1	Dérivation de la densité de chaleur	56
III.2.2	Equations du flux de chaleur	59
III.2.3	Distribution de température	60
III.3	Le modèle multicouche	62
III.3.1	Expression de l'intensité de la lumière absorbée	62
III.3.2	Signal PA d'amplitude	64
III.4	Signal PA normalisée d'amplitude	67





III.5	Cas spéciaux	67
III.5.1	Couches thermiquement mince	67
III.5.2	Couches thermiquement épaisse	68
III.5.3	Couche thermiquement mince avec substrat optiquement transparent et thermiquement épais	69
III.5.4	Couche thermiquement épaisse avec substrat optiquement transparent et thermiquement épais	69
III.5.5	Couche thermiquement mince avec substrat thermiquement épais	69
III.5.6	Couches optiquement transparentes	70
III.6	Résultats de modélisation	70
III.7	Conclusion	75
	Références	76

Chapitre IV Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches 78

IV.1	Introduction	79
IV.2	Méthodes et matériaux	80
IV.3	Méthode d'extraction du coefficient d'absorption	81
IV.4	Logiciel de simulation et sa plateforme	82
IV.4.1	Paramètres généraux	82
IV.4.2	Simulation en fonction de la fréquence	84
IV.4.3	Simulation en fonction du coefficient d'absorption	85
IV.4.4	Extraction du coefficient d'absorption	86
IV.5	Application à un échantillon optiquement transparent	87
IV.6	Application à un échantillon optiquement opaque	90
IV.7	Application à un échantillon implanté	92
IV.7.1	Simulation SRIM	92
IV.7.2	Mesures des spectres PA	94
IV.8	Conclusion	95
	Références	97

Conclusion Générale 100

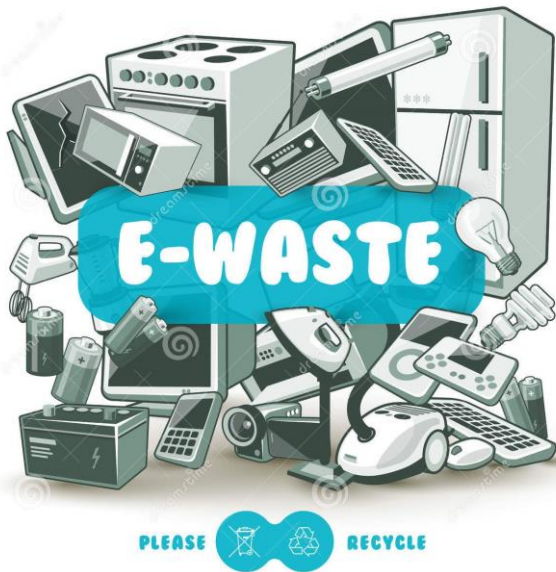
Annexes 103

Annexe N°1 : Constantes Physiques 104

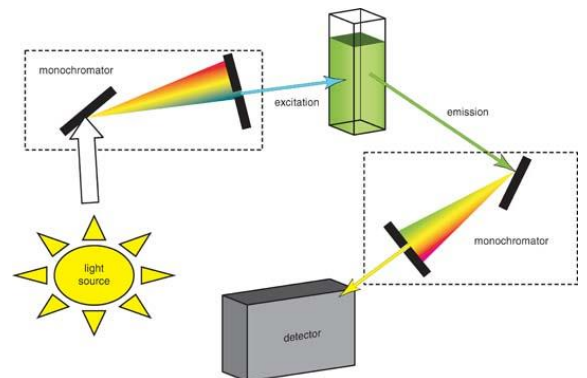
Annexe N°2 : Production Scientifique 106

Annexe N°3 : Article 108





INTRODUCTION GENERALE





Introduction Générale



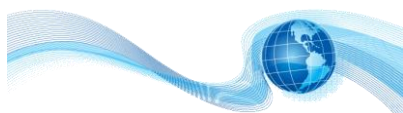
La spectroscopie photoacoustique (SPA) est devenue un outil essentiel dans la détection et l'analyse des propriétés optiques, thermiques et acoustiques des matériaux dans divers domaines de recherche [1-7]. La technique est non-destructive, très sensible, ne nécessite pas de contacts métalliques sur la surface de l'échantillon et offre le potentiel d'analyse en profondeur [8-9, 10-12]. Ces avantages ont conduit au fait que de plus en plus de chercheurs préfèrent la SPA aux techniques conventionnelles [13-16].

En général, après une absorption optique, il existe quatre mécanismes de dé-excitation possibles : par émission radiative (luminescence), par effet photoélectrique, par réactions chimiques (processus photochimiques), et par excitation phononique (production de chaleur). Parmi ces quatre mécanismes, le dernier est le plus efficace car une bonne partie de l'énergie absorbée est pratiquement dissipée sous forme de chaleur. Le mécanisme de l'effet photoacoustique (EPA) est basé sur la chaleur générée à la surface de l'échantillon suite à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique modulé à une certaine profondeur dans l'échantillon [17].

La première étude théorique d'un échantillon condensé a été publiée par Parker [18]. Ceci a été suivi par celui de Rosencwaig et Gersho [17], étiqueté RG. Au fait, c'est ce modèle qui est actuellement le plus utilisé dans l'interprétation de données expérimentales.

Plusieurs publications par la suite ont vu le jour dans lesquelles l'étude du cas des semiconducteurs composés d'une seule couche [19-24] a été développée. Dans tous ces travaux, les multiples réflexions internes de la lumière incidente sur l'échantillon ont été négligées lors de l'établissement de leurs relations. Même, Neumann [25] ou Malinski [26] dans leurs travaux n'ont considéré les réflexions internes de la lumière que pour le cas des échantillons composés d'une seule couche.

Il n'existe pas dans la littérature des travaux qui donne la relation entre le coefficient d'absorption et la réponse PA normalisée pour le cas d'échantillons multicouches en tenant compte des effets des réflexions internes aux interfaces de différentes couches.





Introduction Générale



En raison de l'intérêt croissant pour l'analyse et le diagnostic des structures de couches minces multicouches, il est important de remédier à cette situation. Dans ce travail, des relations mathématiques sont dérivées donnant des expressions pour les signaux PA d'amplitude et le signal PA normalisée pour le cas d'échantillons multicouches en tenant compte des effets des réflexions internes de la lumière aux interfaces des différentes couches de l'échantillon solide.

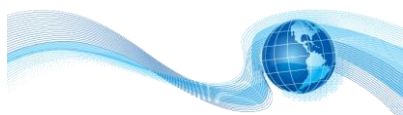
Le composé CuInSe_2 , dit CIS, et ses alliages $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{y-1})_2$ (CIGS) font actuellement l'objet d'un développement rigoureux et de programmes d'étude qui sont simulés par leur potentiel dans des applications de dispositifs photovoltaïques. Les importantes applications du CIS se trouvent limitées par plusieurs problématiques dont la plus importante est la non-compréhension de sa structure de défauts cristallins. Plusieurs études ont été faites en utilisant différentes techniques de caractérisation pour l'étude des propriétés complexes de ce composé. La SPA permet l'obtention directe des informations sur le processus d'absorption non-radiative, lequel est souvent associé à la structure des bandes et aux défauts responsables des mécanismes de pertes d'énergie.

A ce jour, seuls quelques travaux théoriques ont été publiés [27-29] dans lesquels, à partir des mesures de techniques spectroscopiques, on serait capable de séparer les propriétés des couches implantées avec des ions de celle du substrat. La technique SPA offre l'avantage de pouvoir séparer la contribution de l'absorption de la couche implantée qui est de quelques centaines de nanomètres de celle du substrat dont l'épaisseur est de quelques micromètres, et même plus.

Dans ce travail, l'implantation d'ions d'hydrogène dans le CuInSe_2 a été étudiée par la méthode SPA à l'aide d'un nouveau modèle théorique PA destiné aux échantillons multicouches. Ce modèle a été développé en tenant compte des réflexions de la lumière et de la chaleur générée aux interfaces des couches de l'échantillon multicouche.

Cette thèse comprend quatre chapitres et elle est organisée comme suit :

Dans le premier chapitre, on décrit en détail la méthode spectroscopique de photoacoustique. On rappelle quelques modèles théoriques sur l'effet photoacoustique dans les échantillons solides. Parmi ces modèles, on cite le modèle de base de Rosencwaig et Gersho





Introduction Générale



(RG), modèle de Sablikov et Sandomirskii (SS), le modèle des couches minces, et le modèle à deux couches.

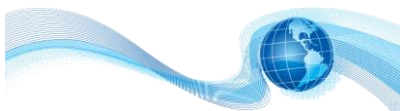
Dans le deuxième chapitre, on a revu les propriétés physiques du semiconducteur ternaire CuInSe_2 et du verre. Ces deux matériaux ont été utilisés extensivement dans les parties de simulation et de modélisation du modèle présent.

Dans le troisième chapitre, on décrit les étapes entreprises pour développer notre modèle théorique destiné pour l'étude de l'effet photoacoustique dans les échantillons à multiple couches, en prenant en considération les réflexions de la lumière aux interfaces de chaque couche constituant l'échantillon solide.

Dans le dernier chapitre, le présent modèle ainsi développé est appliqué dans trois cas habituellement rencontrés expérimentalement :

- ➔ 1^{ier} cas : nous présentons les résultats d'une seule couche transparente,
- ➔ 2^{ième} cas : une couche solide mince,
- ➔ 3^{ième} cas : un échantillon à trois couches.

Une synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.



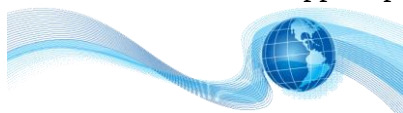


Introduction Générale



Références

- [1] P.S. Deviprasadh, W. Madhuri, A.S. Verma, B.K. Sarkar, *Int. J. Thermophys.* 37 (2016) 50.
- [2] A. Badawi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 7899.
- [3] D.T. Dias, V.C. Bedeschi, A. Ferreira da Silva, O. Nakamura, M.V. Castro Meira, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond and Related Materials* 48 (2014) 1.
- [4] Z. El-Qahtani, A. Badawi, K. Easawi, N. Al-Hosiny, S. Abdallah, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 20 (2014) 68.
- [5] L. Chrobak, M. Maliński, J. Zakrzewski, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 38 (2015) 87.
- [6] C.F. Ramirez-Gutierrez, J.D. Castaño-Yepes, M.E. Rodriguez-García, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 185103.
- [7] M.M.D. Ramos, J.A. Ferreira, M.I.C. Ferreira, M.P. dos Santos, *Vac.* 39 (1989) 731.
- [8] D. Almond, P. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman, London, 1996.
- [9] S. Abdallah, N. Al-Hosiny, A. Badawi, *J. Nanomater* 2012 (2012) 6.
- [10] M. Malinski, L. Chrobak, *Opto. Electron. Rev.* 19 (2011) 46.
- [11] F.Z. Satour, A. Zegadi, *Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia (Spain), 6 – 9 Sept, pp. 3418–3421, 2010.*
- [12] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, *J. Lumin.* 132 (2012) 305.
- [13] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, Wiley, New York, 1981.
- [14] D. Bicanic (Ed.), *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*, Springer, Doorwerth, 1991.
- [15] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2238.
- [16] F.Z. Satour, A. Zegadi, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436.
- [17] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [18] J.G. Parker, *Appl. Opt.* 12 (1973) 2974.

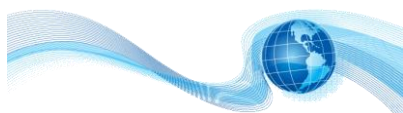




Introduction Générale



- [19] F.A. McDonald, G.C. Wetsel, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2313.
- [20] N.C. Fernelius, J. Appl. Phys. 51 (1980) 650.
- [21] A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7138.
- [22] J. Brunn, P. Grosse, R. Wynands, Appl. Phys. B 47 (1988) 343.
- [23] F.Z. Satour, A. Zegadi, J. Lum. 132 (2012) 1688.
- [24] H. Hu, X. Wang, X. Xu, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3953.
- [25] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 73.
- [26] M. Maliński, Opto–Electron. Rev. 18 (2010) 190.
- [27] F.Z. Satour, *Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne^+ et de Xe^+ dans $CuInSe_2$* , Thèse Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2012.
- [28] L. Luciani, M. Marinelli, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, S. Martellucci, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2745.
- [29] U. Zammit, M. Marinelli, F. Scudieri, S. Martellucci, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 830.



Chapitre I



Effet Photoacoustique dans les Semiconducteurs





I.1 Introduction

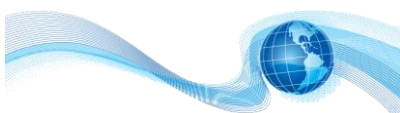
La technique de la spectroscopie de photoacoustique (SPA) a témoigné un développement très important dans plusieurs directions lors de ces dernières années. Cette technique offre aux chercheurs des informations sur le spectre d'absorption de n'importe quel échantillon quel que soit sa forme physique (solide, liquide, gel, gaz...) [1]. Elle est unique en son genre dans l'étude du canal de dé-excitations non-radiatifs. C'est une technique qui n'exige pas de contacts, donc elle est non-destructive. En plus, elle offre la possibilité d'analyse du profil en profondeur des échantillons [2].

Le terme photoacoustique (PA) ou bien optoacoustique (OA) implique la génération des ondes acoustiques ou autres effets thermoélastiques par n'importe quel type de radiation énergétique y compris la radiation électromagnétique allant des fréquences radios aux rayons X, des sources d'électrons, ions, protons, et autres particules [3]. Le but de ce chapitre est de présenter l'aspect théorique de cette technique, son instrumentation et quelques de ses applications.

I.2 Historique

En 1880, Alexander Graham Bell [4] a découvert qu'un son pouvait être entendu à partir d'un échantillon solide dans une cellule scellée éclairée par la lumière solaire interrompue périodiquement. Cette curiosité est devenue connue sous le nom d'effet opto-thermique (plus tard renommé effet photoacoustique pour éviter la confusion avec l'effet thermo-optique).

Au cours des années qui ont suivi sa découverte initiale, les interprétations théoriques de l'effet dans les solides étaient en cours. Bell a initialement supposé que l'effet était dû à l'expulsion et à la re-adsorption du gaz à la surface de l'échantillon [5]. Un an plus tard, Rayleigh [6] a proposé que l'effet était dû à la dilatation thermique de l'échantillon. Finalement, Preece [7] a émis l'hypothèse que la génération du son était, en fait, le résultat de l'expansion du gaz à l'intérieur de la cellule.





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



A ce stade, l'intérêt pour l'effet PA s'est dissipé car aucune application pratique ne s'est révélée. Il est devenu un travail académique et est resté largement inactif pendant environ 50 ans. L'effet PA a fait un retour dans les années 1930 dans le cadre d'analyses gazeuses, dans lesquelles l'effet s'expliquait relativement facilement. Une compréhension de l'effet sur les solides est restée difficile à atteindre.

Dans les années 1960, l'analyse PA des solides a connu une renaissance grâce aux progrès de la technologie laser. En conséquence, Rosencwaig et Gersho [8] se sont basés sur le modèle du *piston thermique* de Preece, pour expliquer l'effet PA et sa relation avec la spectroscopie d'absorption (dénommée par la suite théorie RG). Cette publication de 1975, qui expose un modèle unidimensionnel basé sur les ondes à diffusion thermique, a fourni les bases de la compréhension moderne de l'effet PA.

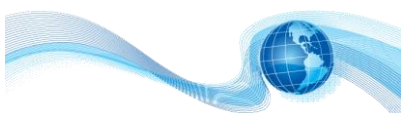
D'autres ont impliqué des écarts conceptuels assez radicaux par rapport à la théorie RG, comme les travaux de McDonald et al. dans leur théorie du «modèle composite» [9], et leurs extensions de cette théorie à 3 dimensions [10]. Pour des échantillons semiconducteurs, plusieurs modèles théoriques tenant compte de l'effet de la durée de vie des porteurs de charge, du coefficient de diffusion et de la transition non-radiative sur le signal PA ont été proposés et dont le plus complet est celui de Sablikov et Sandomirskii [11].

I.3 Principe de la SPA

Le principe de base de cette technique est le suivant : la lumière absorbée par un échantillon enfermé dans une cellule résulte en une expansion et une relaxation du gaz qui entoure l'échantillon qui se traduit par une libération de chaleur. Cette source de chaleur provoque les variations périodiques de la température et de la pression de la couche surfacique de l'échantillon. Ces changements en pression et en température peuvent être détectés par soit un mécanisme thermique ou acoustique [12].

I.4 Instrumentation

La figure (I-1) montre le schéma bloc d'un spectromètre de photoacoustique. Celui-ci est constitué essentiellement de :





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



- 1- Une source de radiation périodique dans la gamme spectrale d'intérêt ;
- 2- Une cellule contenant l'échantillon ;
- 3- Un détecteur du signal PA ;
- 4- Dispositif pour le traitement du signal.

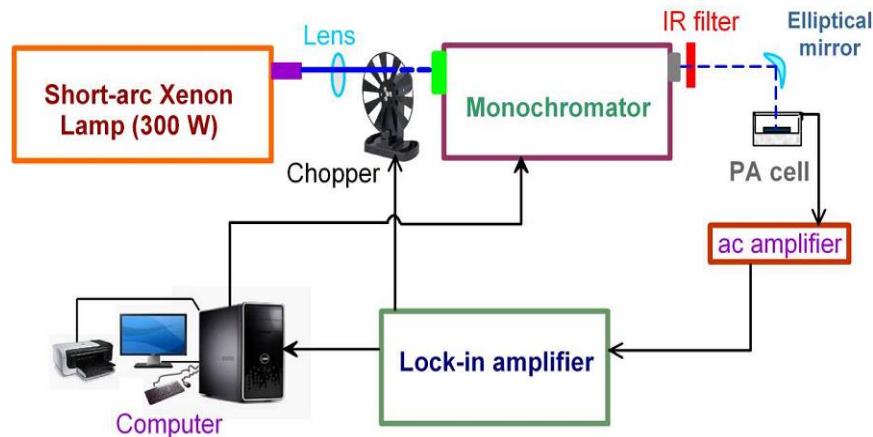
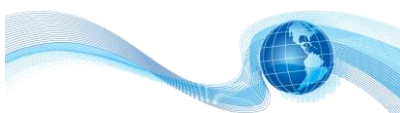


Figure (I-1) : Spectromètre de photoacoustique.

La source de radiation énergétique 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'onde, puis il est focalisé dans la cellule sur l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente. Le microphone détecte le signal photoacoustique généré par l'échantillon, ce signal est amplifié par l'amplificateur à verrouillage (Lock-in amplifieur) et envoyé vers un ordinateur.

Généralement dans les montages des spectromètres PA on utilise des sources lasers en régime continu où à impulsion où la combinaison lampe-monochromateur. Mais il est possible d'utiliser des sources de radiation électromagnétique dont les fréquences varient des rayons radio jusqu'aux rayons X. 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.



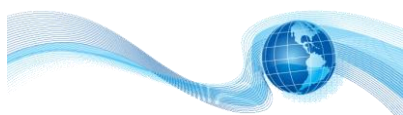


La cellule PA est un récipient pour l'échantillon et pour le microphone ou le transducteur [13]. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone (pour une absorption de la lumière constante) dépend de la taille de la cellule et en général l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites [14]. Les cellules peuvent être classées en deux groupes différents : des cellules conçues pour des échantillons gazeux et autres pour des échantillons condensés. Pour le premier cas, le microphone est le plus utilisé pour la détection. En ce qui concerne le deuxième cas, le microphone et le capteur piézo-électrique sont couramment utilisés pour la détection.

I.5 Applications de la SPA

Les applications de la spectroscopie de photoacoustique sont nombreuses et dans des domaines différents, tels que la physique, la médecine, la chimie, l'électronique et la biologie [13]. Parmi ces applications on peut citer :

- Détermination de la longueur de diffusion des porteurs, la durée de vie des porteurs et la vitesse de recombinaison de surface [11].
- Elle a un très fort potentiel comme une technique spectroscopique non seulement dans l'étude des propriétés optiques en volume, mais aussi dans les études de surface et des études de dé-excitation [15].
- La méthode peut être utilisée pour mesurer le spectre de transmission des semiconducteurs $T(\lambda)$ [10,16].
- Détermination de la hauteur de gap des semiconducteurs.
- Caractérisation des cellules solaires et dispositifs.
- Il a été établi que les coefficients d'absorption des semiconducteurs est compris dans une très large gamme d'environ (1 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1}) et peut être déterminée avec une fiabilité suffisante en utilisant cette méthode [17].
- L'étude a démontré le potentiel de la technique SPA dans l'analyse des propriétés optiques des couches minces [18].
- Détermination du rendement quantique de luminescence des semiconducteurs [19].
- En médecine et en biologie cette technique peut être utilisée dans l'analyse des tissus calcifiés (dents) et les ongles et l'identification des bactéries [20].





I.6 Modèle de Rosencwaig et Gersho (RG)

Selon le modèle de Rosencwaig et Gersho [6], la source principale du signal acoustique dans une cellule photoacoustique est produite par le flux de chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement chauffé par la lumière modulée. Seule une couche fine du gaz remplissant la cellule (2 mm pour une fréquence de 100 Hz, le gaz étant de l'air) est située à l'interface gaz- échantillon. Son principe de fonctionnement peut être vu comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détectée par le microphone [15]. Le processus photoacoustique, qui commence par la création de la chaleur et se termine lorsque le signal de pression arrive au détecteur acoustique, peut être décrit en se basant sur les formalismes de la thermodynamique [21].

I.6.1 Les équations du flux de chaleur

En considérant le cas d'une cellule de forme cylindrique, la figure (I-2), ayant un diamètre (D) et une longueur L . On suppose que la longueur L est petite par rapport à la longueur d'onde du signal acoustique et le microphone doit avoir une sensibilité capable de détecter la pression produite dans la cellule [15].

L'échantillon est de forme cylindrique de diamètre D et d'épaisseur L_s . Celui-ci a sa face frontale exposée au gaz, et sa face arrière est tenue contre un matériau de fond de conductivité électrique négligeable. On définit les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i en $[cal/cm.sec.^{\circ}C]$.

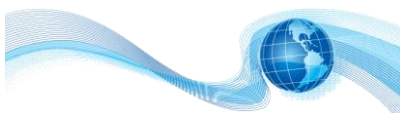
ρ_i : la densité du matériau en $[g/cm^3]$.

C_i : la chaleur spécifique en $[cal/g.^{\circ}C]$.

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i c_i}$: la diffusivité thermique en $[cm^2/sec]$.

$a_i = \left(\frac{\omega}{2\beta_i} \right)^{1/2}$: le coefficient de diffusion thermique en $[cm^{-1}]$.

$\mu_i = 1/a_i$: la longueur de diffusion thermique $[cm]$.





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



i : peut prendre les indices : s , g , ou b , qui représente, respectivement, l'échantillon, le gaz, ou le matériau de fond.

ω : est la fréquence angulaire de modulation de la lumière incidente [rad / sec].

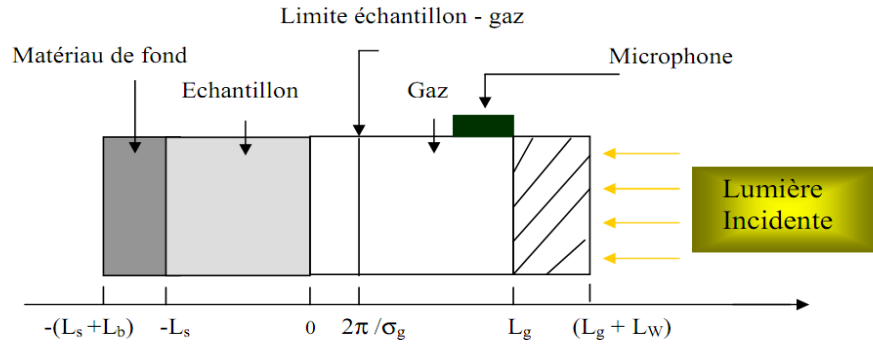


Figure (I-2) : La chambre cylindrique de l'échantillon.

La source de la lumière incidente est monochromatique, modulée sinusoïdalement, de longueur d'ondes λ et d'intensité [15] :

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

où I_0 est le flux de la lumière monochromatique incidente en [W/cm^2]. La densité de chaleur produite en tout point x due à la lumière absorbée par l'échantillon est donnée par [15] :

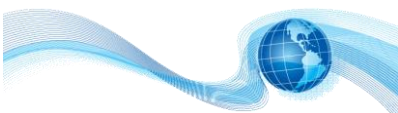
$$\frac{1}{2} \alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) \quad (I-2)$$

avec α le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) à la longueur d'onde λ .

Les équations de diffusion thermique dans l'échantillon, le matériau de fond et le gaz sont données par [15] :

$$\frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \varphi_s}{\partial t} - A \exp(\alpha x) [1 + \exp(j\omega t)] , \text{ pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (I-3)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \varphi_b}{\partial t}, \quad \text{pour } -L_s - L_b \leq x \leq -L_s \quad (I-4)$$





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



$$\frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \varphi_g}{\partial t}, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (\text{I-5})$$

où $A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2\kappa_s}$, ϕ est la température dans la cellule et η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée, à la longueur d'ondes λ , est convertie en chaleur. Pour la plupart des solides η est presque égale à 1 à la température ambiante.

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

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right) \quad (\text{I-6})$$

$$\text{où : } \left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \\ \sigma_s &= (1+j)a_s \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-7})$$

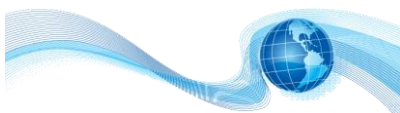
I.6.2 Signal photoacoustique

La variation physique de la température dans le gaz est donnée par :

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{I-8})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ .

Dans la simulation du modèle RG, on a supposé que les échantillons soient thermiquement épais et optiquement opaques. La figure (I-3) illustre la distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface d'un échantillon solide de CuInSe_2 . La cellule est fabriquée de Plexiglass et le gaz est de l'air. Les paramètres thermiques de quelques matériaux utilisés dans les simulations sont donnés dans l'annexe N°1.





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



Nous remarquons que la température s'atténue rapidement envers zéro avec l'augmentation de la distance x . De ce fait, Rosencwaig et Gersho ont défini une couche fine du gaz d'une épaisseur $2\pi\mu_g$ qui répond thermiquement aux variations de la température périodique à la surface de l'échantillon.

La température spatiale moyenne du gaz à l'intérieur de la couche limite en fonction du temps peut être déterminée en évaluant l'équation (I-9) [15] :

$$\overline{\phi_{ac}}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad (I-9)$$

Le déplacement du piston du gaz dû aux échauffements périodiques peut être estimé par l'utilisation de la loi du gaz idéal. Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond adiabatiquement à l'action du piston, l'amplitude complexe du signal PA est donnée par [15] :

$$Q = \frac{jP_0\theta}{\sqrt{2}L_g a_g T_0} \quad (I-10)$$

$$Q = Q_1 + jQ_2 = P_g \exp(-j\psi) \quad (I-11)$$

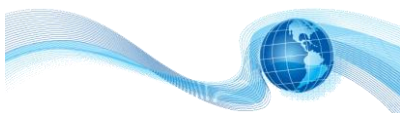
avec Q_1 et Q_2 sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et ψ sont, respectivement, l'amplitude et la phase de Q .

I.6.3 Calcul de coefficient d'absorption

La spectroscopie de photoacoustique offre la possibilité de déterminer le coefficient d'absorption d'un échantillon [17]. Pour un échantillon optiquement opaque et thermiquement épais, le coefficient d'absorption optique suit la relation suivante [12,22-23] :

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (I-12)$$

où q est le signal PA normalisé d'amplitude que l'on mesure.



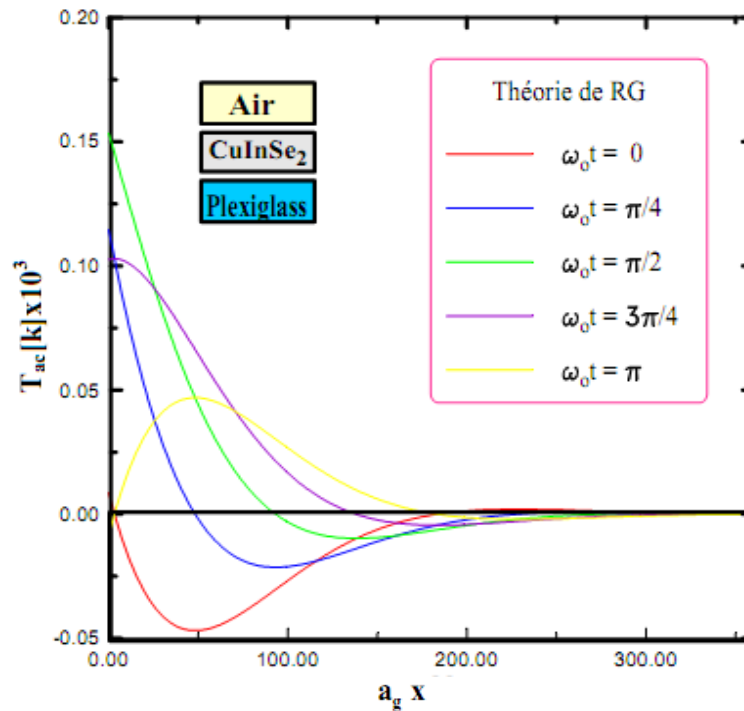


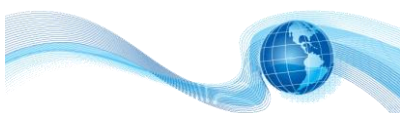
Figure (I-3) : La distribution spatiale de la dépendance temporelle de la température dans la colonne du gaz ($L_s=1 \mu\text{m}$, $f=112 \text{ Hz}$ et $\alpha=10 \text{ cm}^{-1}$).

I.7 Modèle de Sablikov et Sandomirskii : Modèle SS

Ce modèle est considéré comme étant le plus complet pour l'étude de l'effet PA dans les échantillons semiconducteurs. Il prend en considération la génération des électrons libres et de trous ainsi que leurs recombinaisons. L'influence des paramètres de transport sur le signal PA a été étudiée au début par Bandeira et al. [24] et Miranda [25]. Cependant, le complément apporté par Sablikov et Sandomirskii [11] est considéré comme le plus proche à décrire l'effet PA dans les semiconducteurs.

I.7.1 Réponse photoacoustique

On considère un échantillon semiconducteur bipolaire de forte conductivité. La concentration des porteurs (ΔP_s) à l'état de déséquilibre est décrite par l'équation suivante [11] :





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



$$\frac{\partial \Delta P_s}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \Delta P_s}{\partial x^2} = -\frac{\Delta P_s}{\tau} + \alpha \frac{I_0}{E_0} e^{\alpha x} \quad (I-13)$$

où

D : coefficient de diffusion des porteurs [$cm^2 V^{-1} sec^{-1}$].

τ : la durée de vie des porteurs [sec].

E_0 : énergie de photon incident [eV].

La fonction de la source de chaleur est déterminée non seulement par l'intensité de la lumière, mais également par les caractéristiques du transport. La température à la surface de l'échantillon ΔT selon Sablikov et Sandomirskii [11] est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{\kappa_s \sigma_s} \left[W_s + \frac{W_1}{\alpha + \sigma_s} \exp(-\alpha d_0) + \frac{W_2}{\beta + \sigma_s} \right] \quad (I-14)$$

où :

$$W_s = I_0 \left[1 - \exp(-\alpha d_0) - \frac{E_g}{E_0} \frac{\beta}{\beta + sD^{-1}} + \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha(\beta + sD^{-1}) + \beta^2}{(\alpha + \beta)(\beta + sD^{-1})} \exp(-\alpha d_0) \right] \quad (I-15)$$

$$W_1 = \alpha I_0 \left[1 - \frac{E_g}{E_0} \left(1 + \frac{1}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)} \right) \right] \quad (I-16)$$

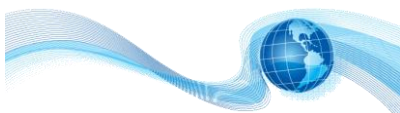
$$W_2 = I_0 \frac{E_g}{E_0} \frac{\alpha^2 - \beta^2 + (\beta^2 + \alpha sD^{-1}) \exp(-\alpha d_0)}{L^2(\alpha^2 - \beta^2)(\beta + sD^{-1})} \quad (I-17)$$

$$\beta = \frac{(1 + j\omega\tau)^{1/2}}{L} \quad (I-18)$$

E_g est le gap du semiconducteur et $L = \sqrt{D\tau}$ est la longueur de diffusion des porteurs, s est la vitesse de recombinaison de surface et d_0 est l'épaisseur d'une couche d'échantillon.

Le modèle de piston acoustique de RG est utilisé pour déterminer l'amplitude complexe du signal PA qui est de la forme [11] :

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \Delta T(\omega) e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad (I-19)$$





I.7.2 Influence des paramètres de transport sur signal PA

La figure (I-4) montre l'influence de la durée de vie des porteurs τ sur l'amplitude (a) et la phase (b) du signal PA. En ce qui concerne les paramètres de l'échantillon on a supposé ceux du CuInSe_2 . La configuration de la cellule est indiquée sur la figure. La figure (I-4a) montre une influence négligeable de la durée de vie des porteurs sur l'amplitude du signal PA. Par contre, il est clair que la phase du signal PA, la figure (I-4b), est sensible à la durée de vie des porteurs.

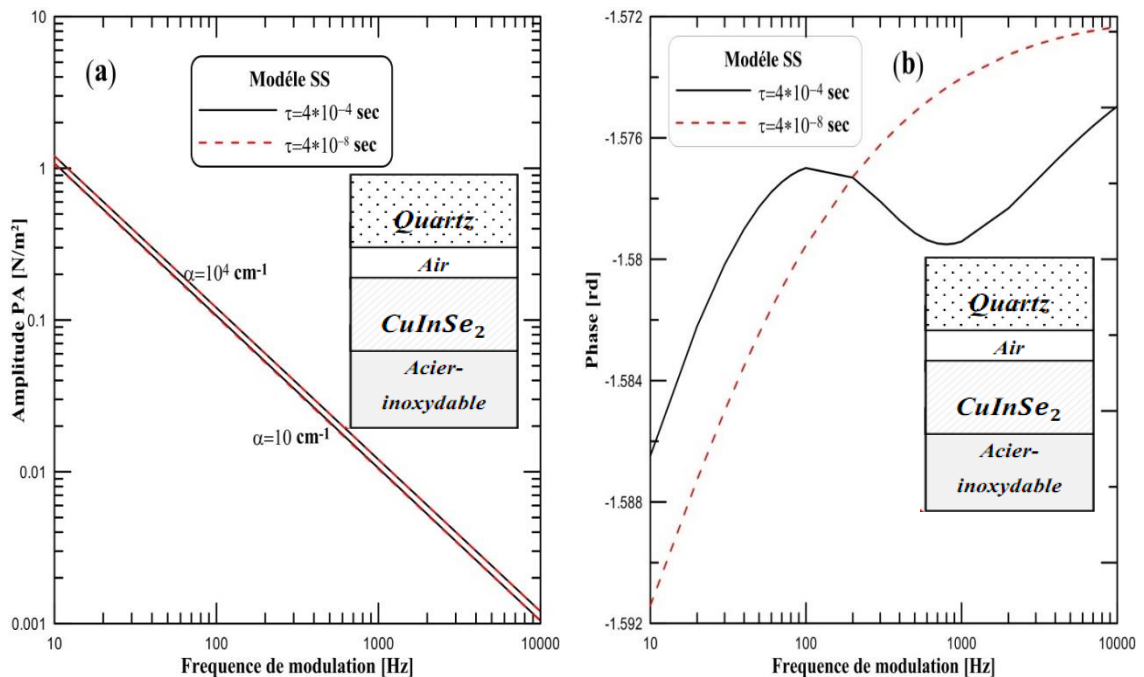
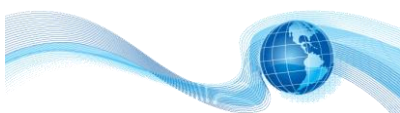


Figure (I-4) : Influence des paramètres de transport sur (a) amplitude et (b) la phase du signal PA détecté.

I.7.3 Comparaison entre RG et SS

Afin d'analyser les effets des paramètres de transport apportés dans l'extension de Sablikov et Sandomirskii par rapport au modèle RG, nous avons simulé les deux réponses pour en faire une comparaison. On a comparé tout d'abord les résultats de la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption que l'on montre dans la figure (I-5a) et puis par rapport à la phase du signal PA que l'on montre dans la figure (I-5b).



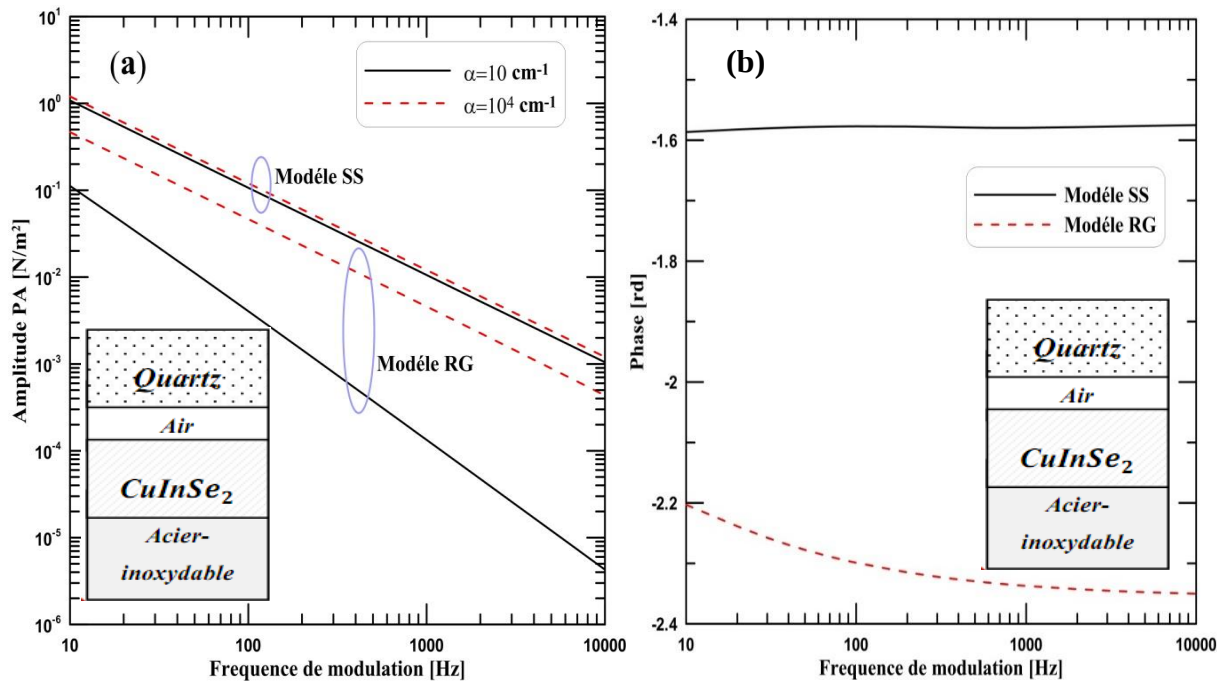


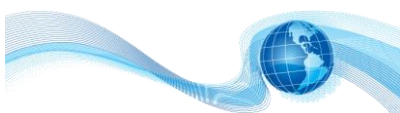
Figure (I-5) : Comparaison entre les modèles RG et SS en termes de (a) amplitude et (b) la phase.

On remarque que pour de faibles coefficients d'absorption, la différence en amplitude du signal PA entre les deux modèles devient importante en augmentant la fréquence de modulation. Par contre, pour des coefficients d'absorption élevés, les deux modèles ont la même tendance. Les courbes de la phase du signal PA montrent clairement l'influence des paramètres de transport sur la réponse PA.

I.8 Effets des réflexions

Le modèle RG qui a été proposé pour les échantillons solides, ne prend pas en considération l'effet des multiples réflexions de la lumière se propageant aux interfaces échantillon - matériau de fond et échantillon-gaz. Dans cette partie, on étudie un modèle qui tient compte de ces effets et qui a été développé par Fuji et al. [26].

L'influence des paramètres de transport sur l'amplitude du signal PA dans le modèle SS est très faible en comparaison avec celui prédit par le modèle RG, alors que ce n'est pas le cas





en ce qui concerne la phase du signal PA. Ici, on s'intéresse à l'amplitude du signal PA, et par conséquent le modèle RG est suffisant pour analyser l'amplitude du signal PA en tenant compte des multiples réflexions.

I.8.1 Dérivation de la densité de chaleur

Le modèle est basé sur une cellule unidimensionnelle, mais cette fois-ci on tient compte des multiples réflexions de la lumière aux interfaces $x = 0$ et $x = -L_s$ comme il est montré dans la figure (I-6). R et R_b représentent, respectivement, les réflectivités de l'échantillon et matériau de fond. En considérant la même configuration de la cellule de la figure (I-2) et en suivant la même procédure comme dans le cas du modèle RG, la solution de l'équation de diffusion thermique pour un échantillon solide, en prenant en considération les multiples réflexions, donne l'expression de la température à la surface de l'échantillon suivante [26,17] :

$$\theta = \frac{A}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s}} \frac{1}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[(r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + \right. \\ \left. + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} - A_1 \left\{ (r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s} \right\} \right] \quad (I-20)$$

où $A_1 = R_b \exp(-2\alpha L_s)$, et $A = \eta \frac{(1-R)I_0\alpha}{2\kappa_s [1 - RR_b \exp(-2\alpha L_s)]}$

s , g et b représentent, respectivement, l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

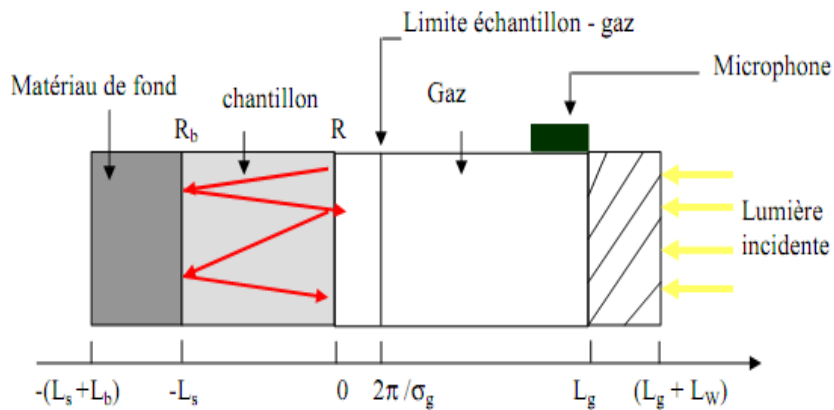
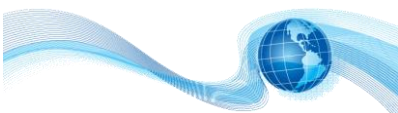


Figure (I-6) : La cellule PA montrant l'effet des multiples réflexions.





I.8.2 Production du signal PA

Comme dans le modèle RG, l'expression de la variation de la pression est :

$$\partial P(t) = Q \exp \left[j \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (I-21)$$

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (I-22)$$

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

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) - Q_2 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \quad (I-23)$$

$$\Delta P(t) = P_g \cos \left(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4} \right) \quad (I-24)$$

Q peut être écrite sous la forme :

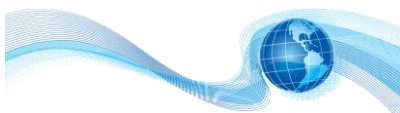
$$Q = Q_1 + j Q_2 = P_g \exp(-j \psi) \quad (I-25)$$

avec Q_1 et Q_2 les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et ψ sont, respectivement, l'amplitude et la phase de Q .

I.8.3 Comparaison au modèle RG

Après avoir dérivé l'expression de la pression générée dans la cellule photoacoustique par un échantillon solide en tenant compte des multiples réflexions qui puissent avoir lieu aux interfaces gaz-échantillon et échantillon-matériau de fond, on discute ici l'extension ainsi apportée au modèle RG. Pour l'échantillon, on a utilisé les paramètres du ($CuInSe_2$). On a supposé une épaisseur d'échantillon $L_s = 1$ mm et une longueur de colonne de gaz de $L_g = 3$ mm. La configuration de la cellule et les paramètres de simulation sont indiqués sur la figure.

La figure (I-7) montre une comparaison entre le modèle RG (sans réflexions) et son extension (avec les réflexions). L'amplitude du signal PA est simulée en fonction de la fréquence de modulation f pour deux valeurs de α . En tenant compte des multiples réflexions, on remarque une amélioration dans l'amplitude du signal PA.





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans Les semiconducteurs

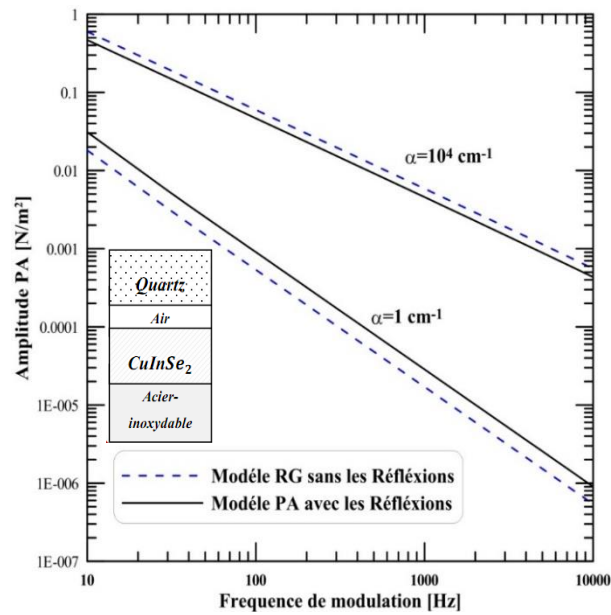


Figure (I-7) : La dépendance de l'amplitude du signal PA sur la fréquence de modulation sans et avec les réflexions, pour deux valeurs de α .

La figure (I-8) montre la variation de l'amplitude du signal PA par rapport au coefficient d'absorption α pour les deux cas : sans les réflexions et avec les réflexions pour deux valeurs de la fréquence de modulation.

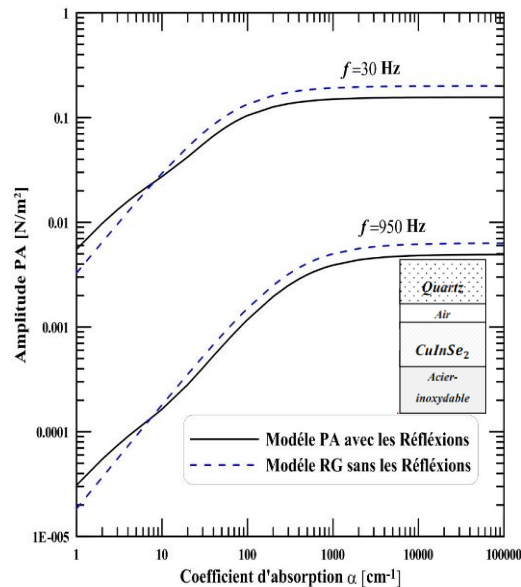
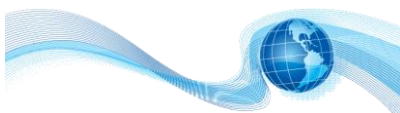


Figure (I-8) : Le comportement de l'amplitude du signal PA par rapport à α à différentes fréquences de modulation (échantillon : CuInSe₂).





L'amélioration apportée dans l'amplitude en tenant compte des réflexions est plutôt claire dans la zone de transparence de l'échantillon (faibles absorptions). On doit aussi noter qu'à des coefficients d'absorption très hauts, l'amplitude du signal PA ne se sature pas aussi rapidement que dans le cas du modèle RG (sans réflexions).

I.8.4 Dérivation du signal PA normalisé d'amplitude

L'équation (I-20) peut être simplifiée afin qu'on puisse déterminer le signal normalisé, q , et ainsi le coefficient d'absorption optique. Afin de donner une forme plus simple à cette équation, on introduit les fonctions suivantes $f(\alpha)$, $g(\alpha)$, et $h(\alpha)$ qui sont données par :

$$f(\alpha) = (r-1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b-r)e^{-\alpha L_s} \quad (\text{I-26})$$

$$g(\alpha) = [(r+1)(b+1)e^{\sigma_s L_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_s} - 2(b+r)e^{\alpha L_s}]e^{-2\alpha L_s} \quad (\text{I-27})$$

$$h(\alpha) = (b+1)(g+1)e^{\sigma_s L_s} - (b-1)(g-1)e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{I-28})$$

Sans perdre de généralités, deux suppositions additionnelles peuvent être faites afin de simplifier les relations (I-26), (I-27) et (I-28). Premièrement, lorsque le gaz est l'air à la pression et à la température ambiantes, il est souvent trouvé que $g \ll 1$. Ensuite, le matériau de fond peut être toujours choisi à remplir la condition $b \approx 1$. Donc, au lieu de la relation (I-20), on aura:

$$\theta = A \left\{ \frac{1}{\alpha^2 - \sigma_s^2} [F(\alpha) - R_b G(\alpha)] \right\} \quad (\text{I-29})$$

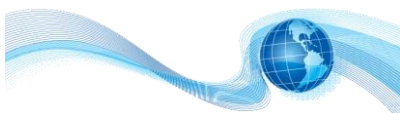
où $F(\alpha)$ et $G(\alpha)$ sont donnés par les relations suivantes:

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

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

$$r = \left(\frac{1-j}{2} \right) \alpha \mu_s$$

$$\sigma_s = \frac{1+j}{\mu_s}$$





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



μ_s est la longueur de diffusion thermique qui est donnée en termes de κ_s , C_s et ρ_s , qui sont, respectivement, la conductivité thermique, la capacité de chaleur spécifique et la densité de l'échantillon. On rappelle que μ_s est donnée par la relation :

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\kappa_s}{\omega\rho_s C_s}}$$

où ω est la fréquence angulaire de modulation.

Maintenant, en posant $x = \alpha\mu_s$ et $y = L_s / \mu_s$ la relation (I-29) devient :

$$\theta = \frac{A\mu_s^2}{2} \left\{ \frac{F_1(\alpha) + jF_2(\alpha)}{(x^2 + 2x + 2)} - R_b e^{-xy} \frac{G_1(\alpha) + jG_2(\alpha)}{(x^2 - 2x + 2)} \right\} \quad (I-30)$$

où

$$F_1(\alpha) = x(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)}) + (x+2)\sin(y)e^{-y(x+1)} \quad (I-31)$$

$$F_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y(1+x)} - (x+2)(1 - \cos(y)e^{-y(x+1)}) \quad (I-32)$$

$$G_1(\alpha) = x(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y}) + (x-2)\sin(y)e^{-y} \quad (I-33)$$

$$G_2(\alpha) = x\sin(y)e^{-y} - (x-2)(e^{-xy} - \cos(y)e^{-y}) \quad (I-34)$$

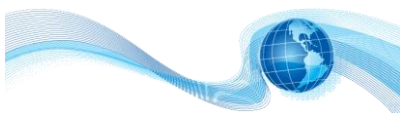
Finalement, on calcule l'amplitude $Q = (QQ^*)^{1/2}$ du signal photoacoustique, et puis on le normalise à l'amplitude $|Q_0|$ qui correspond à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha \gg (1/\mu_s)$). L'amplitude normalisée résultante, $q = |Q|/|Q_0|$, du signal photoacoustique est donnée par :

$$q = q_0 \frac{\sqrt{a}}{C} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} \quad (I-35)$$

où

$$q_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2 + 2x + 2}} \quad (I-36)$$

$$a = 1 + e^{-2y(x+1)} - 2\cos(y)e^{-y(x+1)} \quad (I-37)$$





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



$$C = 1 - RR_b e^{-2xy} \quad (\text{I-38})$$

$$B = \frac{(x^2 + 2x + 2)}{a(x^2 - 2x + 2)} e^{-2xy} \{e^{-2y} + e^{-2xy} - 2e^{-y(x+1)} \cos(y)\} \quad (\text{I-39})$$

$$A = \frac{e^{-y(x+1)}}{a(x^2 - 2x + 2)} \{ (x^2 - 2)(1 + e^{-2xy}) \cos(y) + 2x(1 - e^{-2xy}) \sin(y) - 2(x^2 - 2)e^{-xy} \cosh(y) \} \quad (\text{I-40})$$

L'équation (I-35) est indépendante des paramètres du système photoacoustique.

La figure (I-9) montre la dépendance du signal PA normalisé d'amplitude sur le coefficient d'absorption optique α à différentes valeurs de la fréquence de modulation. Cette figure indique que lorsque le coefficient d'absorption est très grand, le signal normalisé se sature (atteignant la valeur de $q \cong 1$). L'amélioration dans la détection du signal PA augmente avec la diminution de la fréquence de modulation et elle est plutôt claire dans la région intermédiaire de l'absorption (dans la gamme de 10 à 10^{+3} cm^{-1}). Le signal normalisé se sature plus rapidement pour les basses fréquences de modulation.

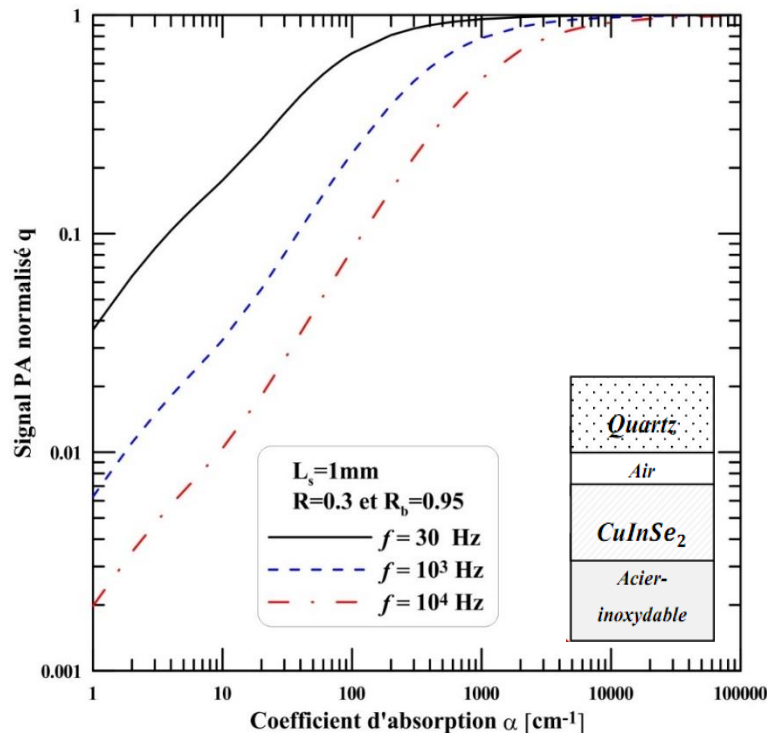
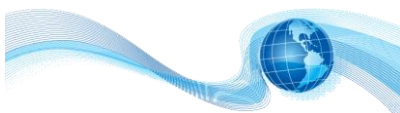


Figure (I-9) : La dépendance du signal PA normalisé d'amplitude sur le coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation.





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



La figure (I-10) montre des courbes comparatives de la variation de l'amplitude du signal PA normalisé en fonction de la fréquence de modulation f d'un échantillon de CuInSe_2 . Les signaux PA sont obtenus en considérant différentes cellules ayant différents matériaux de fond (Acier-inoxydable ou Plexiglass). Il est clair de cette figure que l'utilisation d'un matériau de fond très réfléchissant fait augmenter l'effet des multiples réflexions et donc améliore l'amplitude du signal PA normalisé de manière significative.

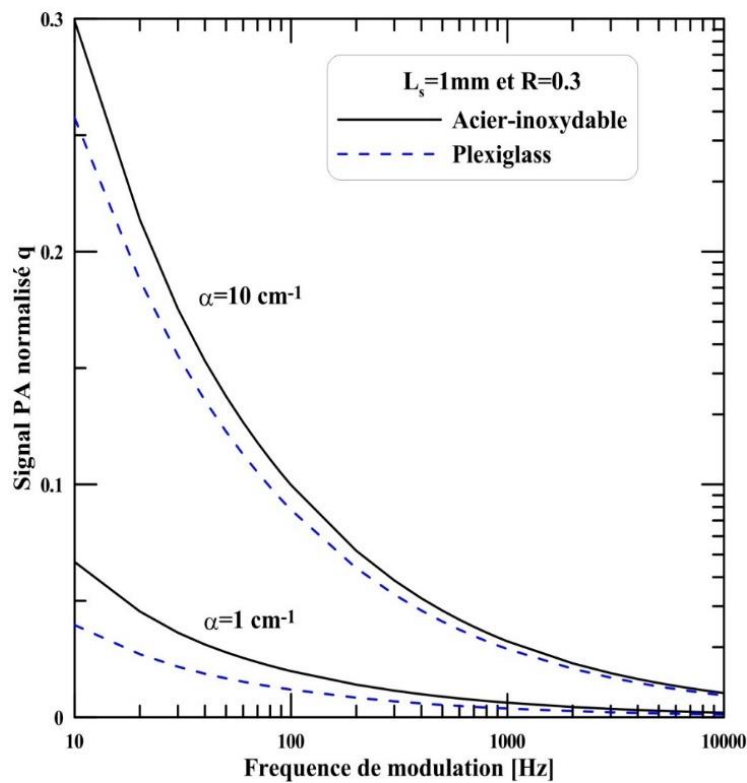
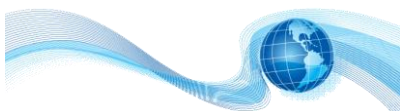


Figure (I-10) : La dépendance du signal PA normalisé d'amplitude sur la fréquence de modulation pour différentes valeurs de α d'un échantillon de CuInSe_2 .

La figure (I-11) illustre une comparaison entre le modèle de base de RG et son extension de Fuji et al. (sans et avec les réflexions) concernant la dépendance de q sur la fréquence de modulation. Il est clair qu'il y a une amélioration dans l'amplitude du signal PA lorsque les réflexions sont prises en considération surtout dans la gamme de basses fréquences.



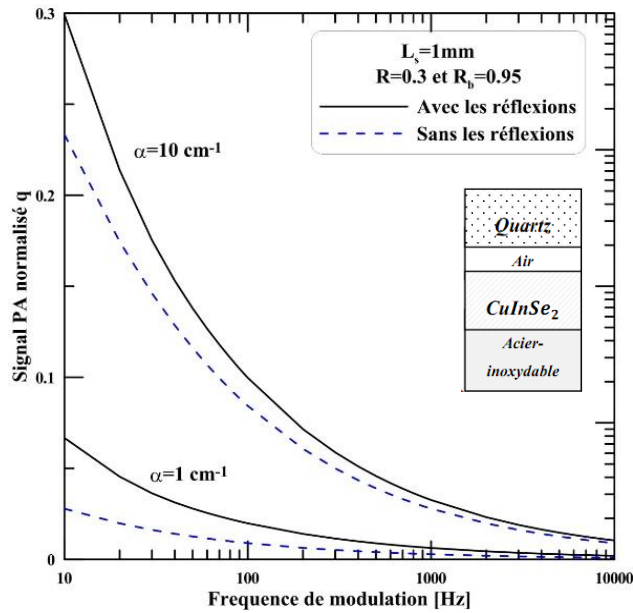


Figure (I-11) : Comparaison entre les deux modèles RG de base et de celui de Fuji et al. (avec et sans réflexions) pour deux valeurs de α .

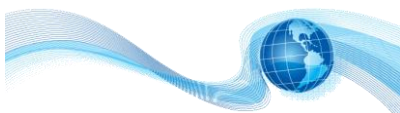
La figure (I-12) montre la différence entre les deux modèles (sans et avec les réflexions) concernant la dépendance de q sur le coefficient d'absorption. L'effet des réflexions est important dans le cas où l'échantillon est presque transparent, et ceci ne peut être négligé puisqu'il donne une meilleure résolution dans la détermination du spectre d'absorption d'un échantillon, en particulier les matériaux optiques transparents).

I.8.5 Détermination du coefficient d'absorption

Afin de pouvoir déterminer le spectre d'absorption d'un échantillon à partir d'un spectre PA, on doit résoudre l'équation suivante pour chaque longueur d'onde :

$$q - q_0 \frac{\sqrt{a}}{1 - RR_b e^{-2xy}} \sqrt{1 + 2AR_b + BR_b^2} = 0 \quad (\text{I-41})$$

Ceci nécessite le développement d'un programme utilisant les méthodes numériques afin de résoudre cette équation.



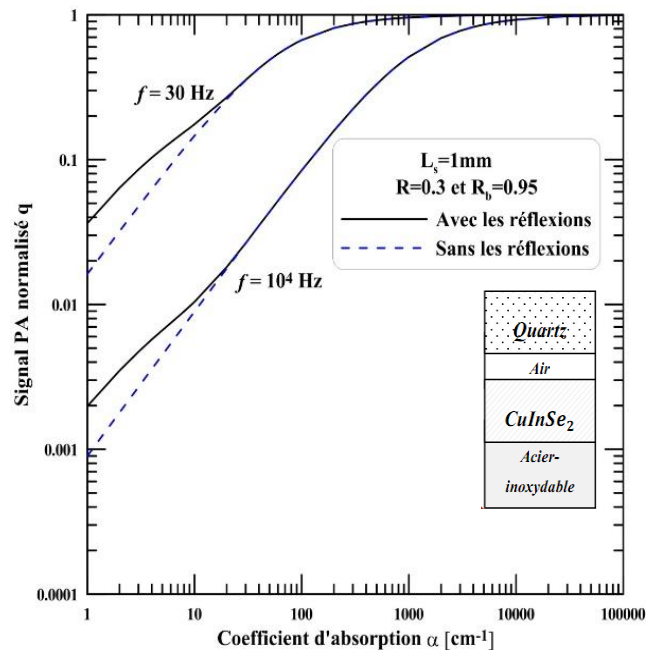
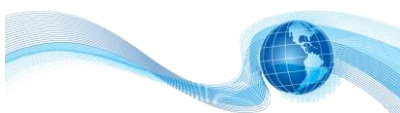


Figure (I-12) : Dépendance de q sur α en considérant les deux cas (sans et avec les réflexions) aux fréquences $f = 30$ Hz et $f = 10^4$ Hz.

I.9 Théorie de l'effet PA d'un échantillon à double couches

La diversité dans les formes et les propriétés de l'échantillon ont conduit au développement de plusieurs modèles pour l'étude de l'effet PA. Les premiers modèles qui ont été développés afin d'étudier les échantillons à plus d'une seule couche sont les modèles à deux couches qui présentent la base pour le développement de ceux à multiples couches. Afromowitz et al. [27] ont présenté une théorie où l'échantillon est considéré comme étant thermiquement homogène et optiquement non homogène. Parfois des échantillons présentent des caractéristiques qui doivent être interprétées par un modèle à double couches. L'étude du comportement de la phase du signal PA vis-à-vis de l'épaisseur de la couche superficielle d'un échantillon composé de deux couches a été étudiée par Morita [28]. Fujii et al. [26] ont développé une théorie pour un échantillon composé de deux couches qu'ils ont étendu au cas d'échantillons à multiple-couches afin d'étudier l'effet des interférences. L'utilisation d'une cellule photoacoustique ouverte par Mansanars et al. [29] leur a permis de déterminer la





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



diffusivité thermique d'un échantillon composé de deux couches. Satour et Zegadi [30-34] ont dérivé une relation théorique pour l'amplitude du signal photoacoustique normalisé spécifiquement applicable dans l'analyse des propriétés optiques des solides à double couches. Cette relation permet l'extraction uniquement du coefficient d'absorption de n'importe quelle couche en supposant connaître l'autre.

C'est un modèle unidimensionnel du flux de chaleur dans une cellule PA contenant un matériau de fond, la colonne du gaz et un échantillon composé de deux couches, la figure (I-13).

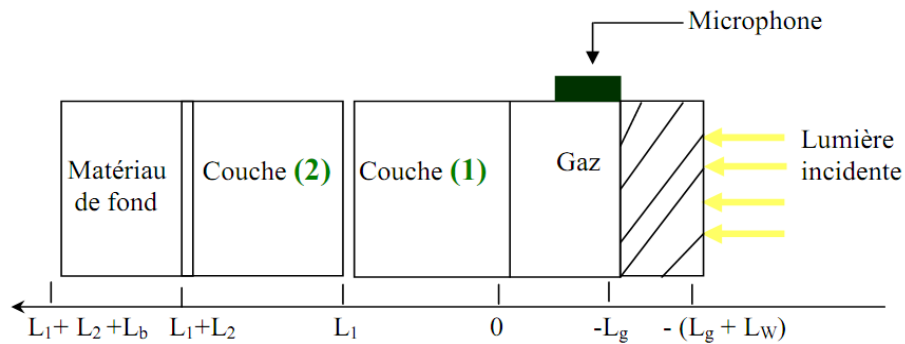


Figure (I-13) : Cellule PA pour un échantillon composé de deux couches.

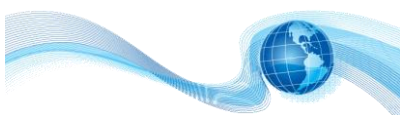
La première couche, dont la face frontale est exposée au gaz, a un coefficient d'absorption α_1 et une épaisseur L_1 et la deuxième dont la face arrière est plaquée contre le matériau de fond a un coefficient d'absorption α_2 et une épaisseur L_2 .

La solution de l'amplitude complexe (θ) de la température périodique à l'interface gaz-échantillon ($x=0$), est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{I_0}{2\kappa_1 C} \left[\frac{\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)} fn1(\alpha_1) + \frac{2\alpha_2}{(\alpha_2^2 - \sigma_2^2)} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \exp(-\alpha_1 L_1) fn2(\alpha_2) \right] \quad (I-42)$$

où

$$\begin{aligned} fn1(\alpha_1) = & (r_1 - 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1)\exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\ & + (r_1 - 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1)\exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (r_1 + 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1) \end{aligned}$$





Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



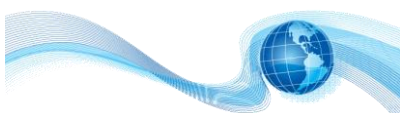
$$\begin{aligned}
 & -2\exp(-\alpha_1 L_1)[(r_1 - b_1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2) - (r_1 + b_1)(b_2 - 1)\exp(-\sigma_2 L_2)] \\
 f n 2(\alpha_2) &= (r_2 - 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2) - (r_2 + 1)(b_2 - 1)\exp(-\sigma_2 L_2) + 2(b_2 - r_2)\exp(-\alpha_2 L_2) \\
 C &= (g + 1)(b_1 + 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 + 1)(b_2 - 1)\exp[-(\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2)] \\
 &+ (g + 1)(b_1 - 1)(b_2 - 1)\exp(\sigma_1 L_1 - \sigma_2 L_2) - (g - 1)(b_1 - 1)(b_2 + 1)\exp(\sigma_2 L_2 - \sigma_1 L_1)
 \end{aligned}$$

I.10 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la technique spectroscopique de photoacoustique. En premier, on a rappelé son historique, son principe théorique de base derrière l'effet photoacoustique dans les échantillons solides, son instrumentation et de ses domaines d'application. Ensuite, on a revu les modèles théoriques, émanant d'échantillons composés d'une seule couche solide, qui sont utilisés de nos jours dans l'interprétation des mesures expérimentales. Des études comparatives entre les différents modèles par rapport au modèle de base développé par Rosencwaig et Gersho ont été présentées. Ces résultats ont été obtenus à travers des programmes informatiques que l'on a développé en utilisant le langage C++. Il a été montré clairement que, pour des échantillons solides et épais, le modèle de Rosencwaig et Gersho est suffisant pour interpréter les données expérimentales de l'amplitude du signal photoacoustique. Par contre, en ce qui concerne la phase du signal PA, le plus approprié est celui de Sablikov et de Sandomirskii.

L'effet des réflexions optique et thermique aux interfaces de l'échantillon dans une cellule photoacoustique a été analysé. Son importance dépend non seulement sur l'épaisseur de l'échantillon mais aussi sur ses propriétés optique et thermique. L'effet photoacoustique issu d'un échantillon à double couches a été brièvement revu.

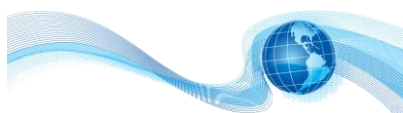
Finalement, on a revu le modèle théorique d'échantillons solides constitués de deux couches en tenant compte des réflexions thermique et optique à leurs différentes interfaces.





Références

- [1] A. Zegadi, *Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystals*, PhD Thesis, Université de Salford (Royaume-Uni), 1994.
- [2] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [3] A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 381.
- [4] A.G. Bell, *Am. J. Sci.* 20 (1880) 305.
- [5] A.G. Bell, *Philos. Mag.* 11 (1881) 510.
- [6] Rayleigh (Lord), *Nature* 23 (1881) 274.
- [7] W.H. Preece, *Proc. Roy. Soc. London*, 31 (1881) 506.
- [8] A. Rosencwaig and A. Gersho, *Science* 190 (1975) 556.
- [9] F.A. McDonald and G.C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2313.
- [10] F.A. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 123.
- [11] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* 120 (1983) 471.
- [12] M. Malinski and L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* 18 (2010) 190.
- [13] A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 381.
- [14] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2238.
- [15] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [16] M. Malinski and L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* 19 (2011) 46.
- [17] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 73.
- [18] K.T.R. Reddy, M.A. Slifkin and A.M. Weiss, *Opt. Mater.* 16 (2001) 87.
- [19] M. Malinski, L. Chrobak, J. Zakrzewski, and K. Strzalkowski, *Opto-Electron. Rev.* 19 (2011) 44.
- [20] H.K. Michaelian, *Photoacoustic Infrared Spectroscopy*, Vol. 159, Wiley, New Jersey, 2003.

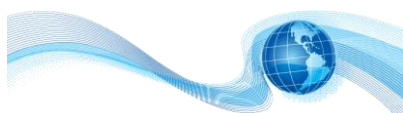




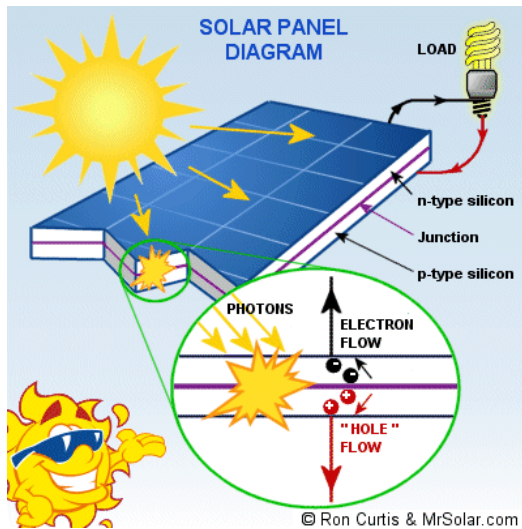
Chapitre I : Effet Photoacoustique dans les semiconducteurs



- [21] P. Korpiun, in *Photoacoustic Effect: Principles and Application*, E. Luscher, P. Korpiun, H.J. Coufal and R. Tilgner (Eds.), Vieweg, Braunschweig, (1984) pp. 40-51.
- [22] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) 83.
- [23] J. Fesquet, B. Girault and M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, *Appl. Opt.* 23 (1984) 2784.
- [24] N. Bandeira, H. Closs and C.C. Ghizoni, *J. Photoacoustics* 1 (1982) 275.
- [25] L.C. Miranda, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2923.
- [26] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) 361.
- [27] M.A. Afromowitz, P.S. Yeh and S. Yee, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 209.
- [28] M. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) 835.
- [29] A.M. Mansanares, A.C. Bento, H. Vargas, N.F. Leite and L.C.M. Miranda, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4477.
- [30] F.Z. Satour, *Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne^+ et de Xe^+ dans $CuInSe_2$* , Thèse Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2012.
- [31] F.Z. Satour and A. Zegadi, *J. Lum.* 132 (2012) 1688.
- [32] F.Z. Satour and A. Zegadi, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 436.
- [33] M. Rouha, *Etude de l'effet de l'implantation ionique dans $CuInSe_2$ et autres ternaires*, Thèse Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2014.
- [34] A. Zegadi, M. Rouha and F.Z. Satour, *Cryst. Res. Technol.* 50 (2015) 49.



Chapitre II



Généralités sur le CuInSe₂ et le Verre





II.1 Propriétés physiques de CuInSe_2

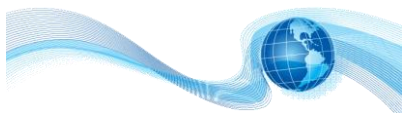
II.1.1 Introduction

Les composés ternaires chalcopyrites forment un large groupe de matériaux semiconducteurs avec des propriétés optiques, électriques et structurales différentes. Ces composés comme le disélénuire de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) sont des candidats prometteurs quant à leur utilisation dans les dispositifs d'optique non-linéaire et dans les dispositifs à jonction. Une variété de composants a été explorée tels que les diodes électroluminescentes (DEL), les photodétecteurs, les lasers et les cellules solaires [1]. Pour le moment, des cellules solaires en couches minces d'efficacité de rendement de conversion supérieur à 23% ont été déjà fabriquées en utilisant un alliage à base de CIS comme matériau absorbeur [2]. Le CIS a un coefficient d'absorption élevé de valeur de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui implique que 99% de photons entrants sont absorbés très proche à la surface du matériau, en conséquence, seulement 1 à 2 μm de ce matériau est exigé pour absorber efficacement les photons entrants [3]. Le CuInSe_2 peut être facilement converti en son type de conduction électrique (n ou p) et a un gap direct [4].

II.1.2 Structure cristalline

CIS appartient à la famille des composés I-III-VI₂, il est obtenu à partir des composés binaires II-VI et les matériaux tels que $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$. Ces composés ont été d'abord étudiés par Hahn et al. [5]. CIS cristallise dans la structure chalcopyrite, voir la figure (II-1), avec les paramètres $a = 5.789 \text{ \AA}$, $c = 11.62 \text{ \AA}$ et $c/a = 2.006$ à la température ambiante [5].

La structure chalcopyrite de la forme tétragonale est caractérisée par l'alternance des atomes de Cu et d'In. Chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et d'In, tandis que chaque atome de Cu ou d'In est entouré par quatre atomes de Se [6]. La longueur de la





liaison Cu-Se est de 2.43 Å et celle de In-Se est de 2.57 Å, ce qui donne une distorsion tétragonale de l'unité de 0.3% [6].

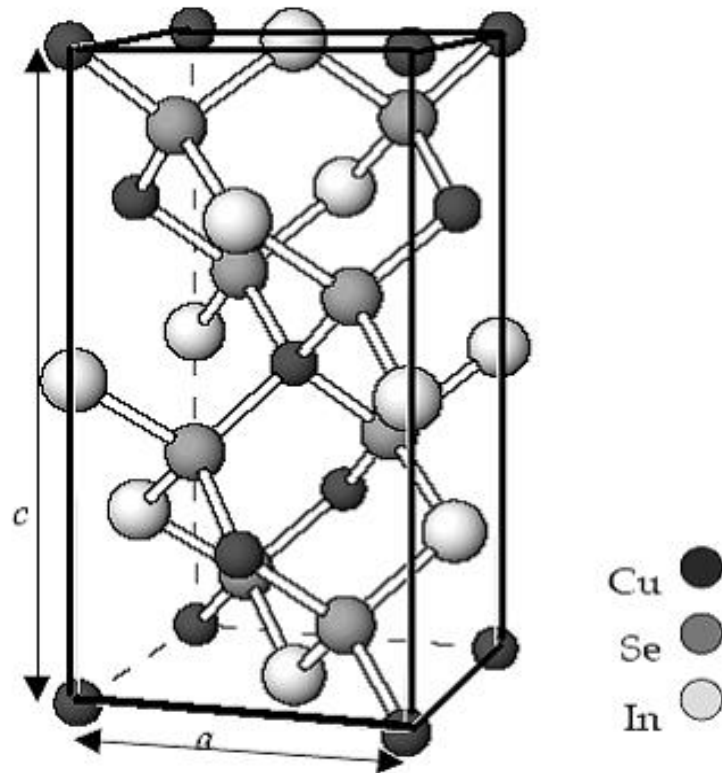
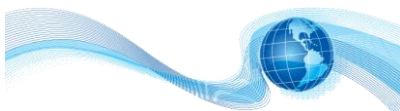


Figure (II-1) : Maille unitaire de CIS.

II.1.3 Diagramme de phase de CuInSe_2

Les diagrammes de phases du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par de nombreux auteurs. Le diagramme représente la relation entre la température et la composition du matériau. Ainsi la température provoque des changements des compositions induisant la formation de phases secondaires. Mais l'attention a été orientée vers le diagramme de phase des composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 développé par Palatnick [7], car il montre un intérêt particulier sur les phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. En effet le point





de fusion de CIS est de 987°C avec une transition de phase de l'état sphalérite (δ) au-dessus de 810°C à l'état chalcopirite (γ) au-dessous de 810°C . La figure (II-2) montre le diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe_2 .

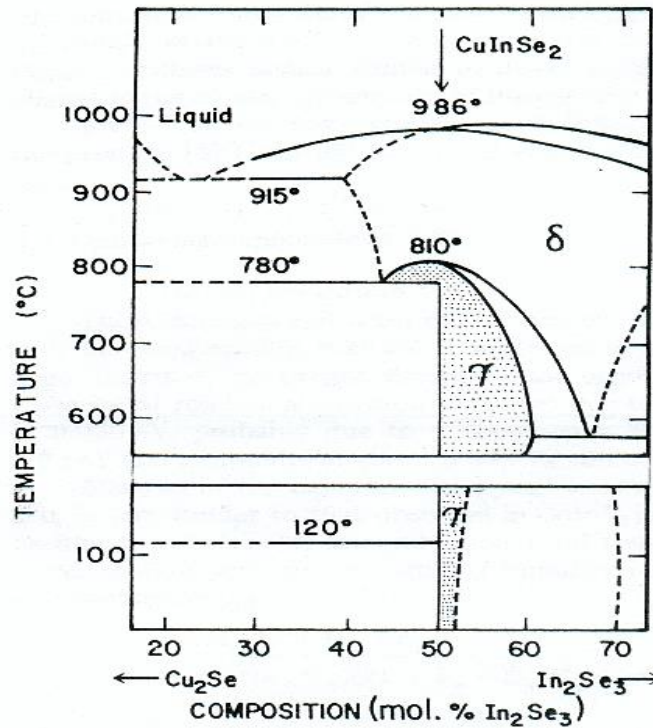
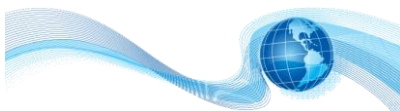


Figure (II-2) : Diagramme de phase pseudo-binaire du composé CuInSe_2 [8].

II.1.4 Fabrication du cristal

Les techniques de fabrication du CIS monocristallins peuvent être classées en deux méthodes principales. La fabrication directe à partir des éléments constitutifs en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale (TVB) [4,9], et par synthèse directe de composants binaires sous forme de poudres.





II.1.4.1 Synthèse directe des composés binaires

On utilise quelques composés binaires comme $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ ou bien $\text{CuSe}/\text{In}_2\text{Se}_3$ au lieu des composants constituant le CIS. Ce qui offre une pression de vapeur basse de Se dans l'ampoule de croissance et ainsi la minimisation du risque d'explosion pendant la croissance [6].

II.1.4.2 Technique de Bridgman à translation verticale (TVB)

Le lingot polycristallin de CIS est préparé à partir de la fusion stœchiométrique des éléments constituant de puretés 99.999%, en utilisant une ampoule de quartz scellées sous vide sous une pression de 10^{-6} Torr, de diamètre 12 mm et de longueur 140 mm [4,9]. Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir un four ayant des surfaces isothermes, il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit la plus lente possible. La vitesse utilisée en général est de 0.5 cm/h.

- **Equeutage du lingot**

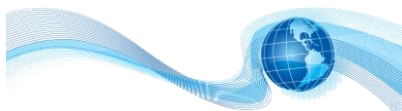
Cette opération consiste à éliminer les extrémités du lingot, soit mal cristallisé soit riche en impuretés.

- **Découpage des rondelles**

Ce découpage s'effectue à l'aide d'une scie diamantée de 400 μm d'épaisseur environ pour les lingots de diamètre important. Des techniques de coupes par scie à fil commencent à être utilisées chez de nombreux fabricants.

- **Traitement thermique**

Le sciage crée des contraintes mécaniques dans le cristal. Il faut relaxer le cristal par une montée en température (recuit) à des températures de l'ordre de 600°C à 700°C. A ces températures, les énergies propres des atomes sont suffisantes pour leur permettre de se repositionner dans les sites cristallins.





- **Polissage mécanique**

Afin d'améliorer l'état de surface des rondelles, ces derniers subissent un polissage à l'aide d'une mixture contenant des grains d'alumine.

- **Décapage chimique**

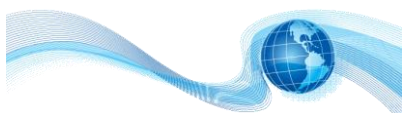
Cette étape consiste à éliminer les composés abrasifs et les contaminants par des solvants par exemple le brome-méthanol (un dosage de 1% Br). Le brome étant réactif, il est important que les rondelles ne soient pas mises à l'air avant le rinçage dans l'eau déionisée.

II.1.4.3 Méthodes de dépôt en couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. La déposition de CuInSe_2 en couches minces a été réalisée en utilisant la majorité des techniques connues. Parmi ces techniques on trouve celle de transport chimique en phase vapeur à courte distance CSVT (Close Spaced Vapor Transport) [10], la sélénisation, la MOCVD et le dépôt chimique en phase vapeur [11].

II.1.5 Propriétés de CuInSe_2

Pendant ces dernières décennies, les propriétés de CIS ont été étudiées par des techniques électriques, optiques, chimiques, structurelles et magnétiques. Dans certaines de ces techniques de mesure, des contacts ohmiques sont exigés [3]. Pour le type n, diverses méthodes ont été utilisées, parmi elles : l'évaporation de l'étain ou d'In, l'électrodéposition de Cu à partir du CuSO_4 . Récemment l'utilisation d'un mélange de Ga et d'In a permis d'avoir des contacts ohmiques sur le CIS de type n, ceci est valable aussi pour le type p. Pour le cristal de type p, l'alliage avec l'or du (AuCl_3), l'électrodéposition de Ni et le soudage d'une plaquette mince d'or en utilisant une décharge électrique brusque ont été employés.





II.1.5.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont considérées comme étant une source majeure d'information concernant la structure des bandes et les niveaux d'énergie. Elles ont été étudiées en utilisant l'électroréfectance, la réflexion et la transmission optique, la luminescence, la spectroscopie de la transformée de Fourier photothermique à réflexion, la phototension, la photoconductivité et la spectroscopie de photoacoustique.

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Le coefficient d'absorption de CuInSe_2 est le plus élevé en comparaison à autres matériaux (CdTe , GaAs , a-Si:H , et mono- Si) [11], voir la figure (II-3).

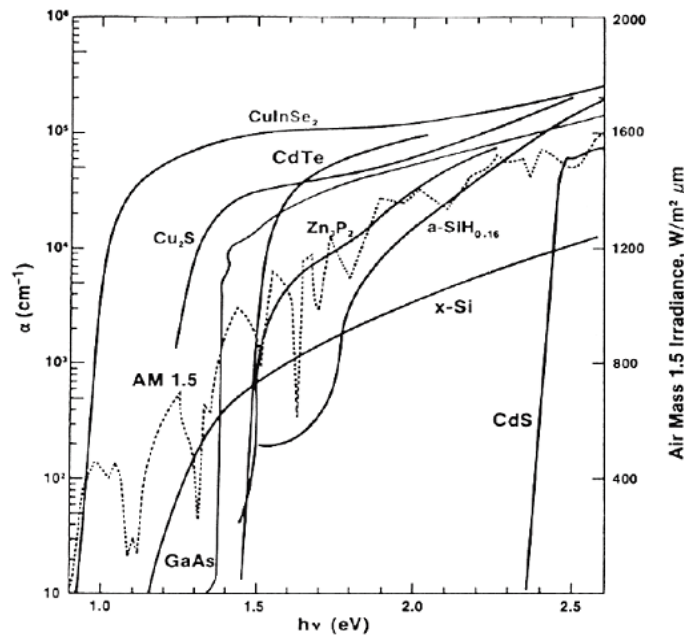
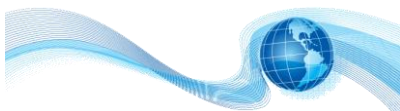


Figure (II-3) : Coefficient d'absorption de quelques matériaux absorbeurs utilisés dans la fabrication de cellules solaires [11].





Chapitre II : Généralités sur le CuInSe_2 et le Verre



Le CuInSe_2 est un semiconducteur à bande interdite directe [12], donc le coefficient d'absorption suit la relation :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (\text{II-1})$$

où E_g est l'énergie du gap, et A est une constante.

Une gamme des valeurs de 0.81 à 1.04 eV pour l'énergie de la bande interdite a été rapportée [12]. Le problème de la détermination précise de E_g a été principalement attribué à la non-homogénéité des mesures sur l'échantillon, puisqu'il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transition sur les échantillons volumiques, car le coefficient d'absorption est très grand. Ce problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons jusqu'à quelques microns, le résultat de E_g obtenu était similaire à celui des couches minces donnant une valeur de E_g égale à 1.01 ± 0.001 eV à la température ambiante [13].

La variation de E_g avec la température, T , suit la relation suivante [12] :

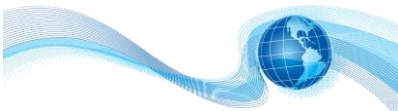
$$E_g(T) = E_g(T_0) - \frac{aT}{b+T} \quad (\text{II-2})$$

où T_0 est la température ambiante et a et b deux constantes.

Généralement, les propriétés optiques dépendent considérablement de l'indice de réfraction complexe [6], ce dernier est donné par la relation suivante :

$$n_c = n - ik \quad (\text{II-3})$$

où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction.





II.1.5.2 Propriétés électriques de CuInSe_2

Les composés ternaires I-III-VI₂ de formule ABC_2 , ont une structure cristalline constituée d'un sous réseau anionique (Se^{2-}) et d'un sous réseau cationique (Cu^+ , In^{+3}). La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, elle présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie [14].

CuInSe_2 peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stœchiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p, un déficit en sélénium conduira au type n. Ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers.

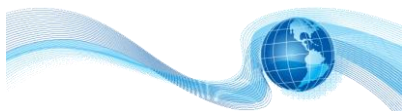
Les semiconducteurs non stœchiométriques connus ont généralement un caractère semi-métallique, peu propice à un effet photovoltaïque. Le fait que le CuInSe_2 soit un matériau extrêmement performant témoigne, selon la découverte récente [15], de la formation de défauts complexes électriquement inactifs, comme $(2\text{V}_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$, possédant de faible énergie de formation, qui accommodent les écarts à la stœchiométrie sans pénaliser les performances.

II.1.5.3 Propriétés mécaniques

Les données expérimentales sur les propriétés mécaniques de CuInSe_2 ont été rarement étudiées. Une étude faite par Neumann [12] a permis d'avoir une valeur de $3.2 \times 10^{-9} \text{ N/m}^{+2}$ pour la micro-dureté.

II.1.5.4 Propriétés thermiques

La valeur estimée de la conductivité thermique est de $0.086 \text{ Wcm}^{-1}\text{k}^{-1}$ à la température ambiante [6]. La valeur rapportée dans la littérature pour la chaleur spécifique à température ambiante est de 0.2944 J/(g.K) [12]. Ces deux paramètres en plus de la densité volumique du matériau sont importants dans l'extraction du coefficient d'absorption à partir des spectres PA.





II.1.6 Etude des défauts chimiques

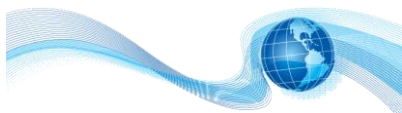
Un monocristal idéal peut être construit par une répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques, les atomes sont rangés aux nœuds d'un réseau périodique, le résultat donc est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Loin du cas idéal, tout écart à la périodicité d'un réseau ou à la structure d'un cristal est un défaut. Beaucoup des propriétés électrique, optique, thermique et mécanique des matériaux sont en général contrôlées par les défauts [16].

Parmi les défauts d'un réseau cristallin on peut citer les défauts ponctuels se divisant en trois classes : les lacunes, les interstitiels et les antisites :

- Les lacunes : le défaut le plus simple est la lacune qui est caractérisé par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC_2 par V_A , V_B , V_C .
- Les interstitiels : les atomes se logent dans les sites normalement interdits. Ce type de défaut est présenté par A_i , B_i , C_i . Il existe deux types d'interstitiels : les auto-interstitiels sont les atomes de même nature que ceux du cristal, et les hétéro-interstitiels sont les atomes de nature différente que ceux de cristal.
- Les antisites (substitutionnels) : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par A_BA_C , B_AB_C , C_AC_B .

Ces défauts simples peuvent être compliqués par la création des paires de défauts, tels que les paires de Frenkel (une lacune et une impureté dans les sites voisins) et deux impuretés dans des sites voisins. Ces défauts existant dans des états localisés dans la bande interdite deviennent des donneurs ou des accepteurs [16].

Le rôle des impuretés dans le semiconducteur dépend fortement sur le type des niveaux d'énergie des défauts qu'ils introduisent dans la bande interdite, sur les concentrations avec lesquelles on les introduit dans les échantillons et la nature des impuretés elles-mêmes. Le rôle le





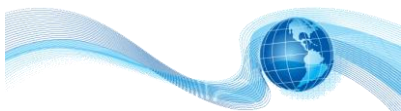
plus important des niveaux accepteurs et donneurs superficiels est le contrôle du type de conductivité de l'échantillon, en plus ils contribuent à la résistivité comme étant des pièges au centre, qui est un rôle secondaire. Ces défauts superficiels pouvant se générer dans le semiconducteur avec des concentrations arbitraires, ces concentrations non-uniformes vont créer une non-homogénéité dans l'échantillon (par exemple la jonction p-n) [6].

Alors que les niveaux profonds, leur rôle est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs trop longue, les niveaux profonds doivent être évités. Ceux-ci sont bénéfiques dans le cas d'une cellule solaire. Par contre la jonction laser est autre exemple où le niveau peut limiter son efficacité. Cependant, ce n'est pas le cas où certains composants exigent une durée de vie de porteurs tout à fait courte, telle la photodiode [6].

L'étude des défauts et leur rôle dans les semiconducteurs ternaires ABC_2 fait appel à une approche théorique qui a été proposée par Groenik et Janse [17]. Cette approche est basée sur la tabulation de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux, elle permet d'analyser les défauts en termes de la différence d'énergie que doit le cristal fournir pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Ces défauts dépendent pratiquement de la température, la pression et l'énergie de formation. Ces conditions sur leur formation sont données en fonction de l'écart moléculaire et à la stœchiométrie de valence [17-18].

La caractérisation des défauts impliqués dans CuInSe_2 peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance, électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

Le calcul des concentrations des défauts dus aux désordres atomique et électronique à l'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de Groenik et Janse [17] pour des mélanges stœchiométriques concernant deux cations et un anion est décrit par les deux paramètres : la





déviations à la moléculaire Δx et la déviation de valence Δy , qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta x = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1$$

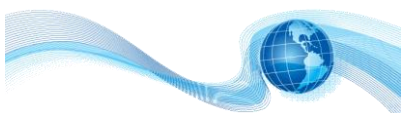
$$\Delta y = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 \quad (\text{II-4})$$

avec $[\text{Cu}]$, $[\text{In}]$ et $[\text{Se}]$ sont les concentrations totales de, respectivement, Cu, In et Se dans l'échantillon.

Les défauts les plus probables correspondant aux énergies de formation les plus faibles, en se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann [19] pour le CuInSe_2 sont donnés dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1) : Energie de formation et nature des défauts intrinsèques [19].

Défauts intrinsèques	Energie de formation	Type de défaut
In_{Cu}	1.4	Donneur
Cu_{In}	1.5	Accepteur
V_{Se}	2.4	Donneur-Accepteur
V_{Cu}	2.6	Accepteur
V_{In}	2.8	Accepteur
Cu_i	4.4	Donneur
In_{Se}	5	Donneur
Se_{In}	5.5	Accepteur
Cu_{Se}	7.5	Accepteur
Se_{Cu}	7.5	Donneur
In_i	9.1	Donneur
Se_i	22.4	Accepteur





II.2 Généralités sur le verre

II.2.1 Introduction

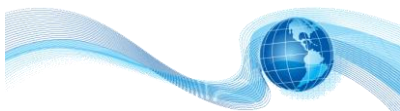
Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. Depuis plus de 100000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux [20].

Une large gamme de verres spéciaux a été élaborée pour en faire des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles de microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres [21-28] de verres l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution.

II.2.2 Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, dans le langage scientifique, il a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, on peut définir le verre de deux façons :

- Une définition classique énoncée par Haas [29] s'énonce ainsi "*On désigne par verre un liquide surfondu figé*". Si l'on tire compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.
- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [30] définit le verre en tant que "*produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation*". Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.





- En deuxième alternative : *"le verre est un ensemble de tétraèdres partageant des sommets communs, et manquant de l'ordre à long distance"*. Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates [31].

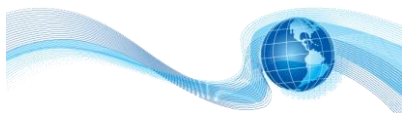
II.2.3 Transition vitreuse

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de températures.

La figure (II-4) permet de comprendre la formation d'un verre [32]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante.

Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température.



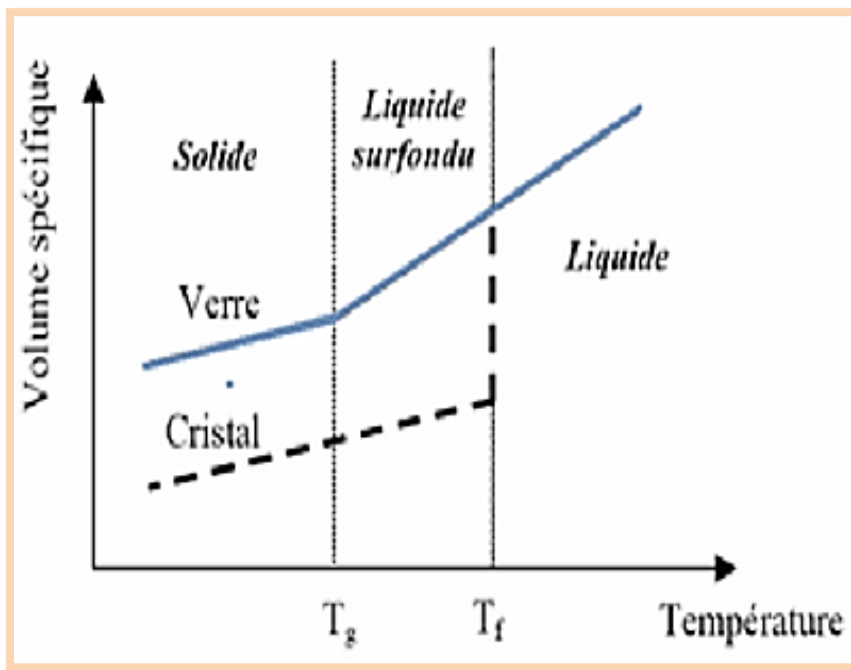
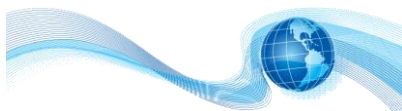


Figure (II-4) : Phénomène de transition vitreuse.

II.2.4 Conditions de la formation vitreuse

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [33].

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles des théories structurales a ses propres limites. De manière simple, on peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état





métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés. Les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal.

II.2.5 Les grandes familles de verres

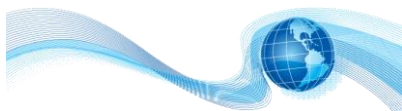
Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

II.2.5.1 Les verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation. La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [34]).

II.2.5.2 Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une multitude d'autre éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I). Les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [35-38].





II.2.5.3 Les verres de fluorures

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, affinage, etc ...

II.2.5.4 Les verres d'halogénures

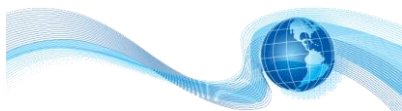
Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes.

II.2.5.5 Les verres de chlorure

Le système vitreux à base de $ZnCl_2$ qui est le plus connu des verres de chlorures [39], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ($ZnCl_6$) [40]. Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd [41-42]. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure.

II.2.5.6 Les verres métalliques

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hypertrempe de liquide [43] et c'était un alliage Or-Silicium.





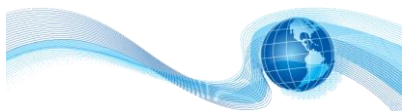
II.3 Conclusion

CuInSe_2 et ses alliages font depuis un temps l'objet d'un programme de développement et d'études vigoureux, stimulés par leurs potentiels dans la fabrication de dispositifs économiquement compétitifs.

Ce chapitre a été consacré à introduire le semiconducteur ternaire CuInSe_2 . Ce nouveau émergent matériau attire beaucoup d'attention dans le domaine photovoltaïque. C'est un matériau des plus absorbants du rayonnement solaire.

On a revu ses propriétés physiques, dont certaines nous seront très utiles dans l'étude et la modélisation des données de la technique spectroscopique de photoacoustique. On a aussi rappelé les différents modèles rapportés dans la littérature concernant la formation des défauts chimiques dans ce type de composé. Ceci est crucial dans la préparation de ces matériaux aux propriétés physiques reproductibles nécessaires à la fabrication des dispositifs.

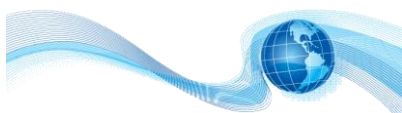
Finalement, on a aussi revu quelques propriétés du verre. Celui-ci a été choisi pour sa transparence optique de notre gamme de longueurs d'ondes de mesures. Ces deux matériaux ont été utilisés extensivement dans les chapitres suivant pour la vérification de notre modèle.





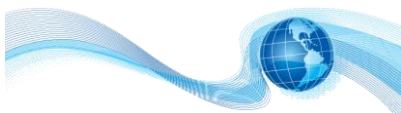
Références

- [1] A. Zegadi, *Photoacoustic study of CuInSe_2 single crystals*, PhD Thesis, Université de Salford (Royaume-Uni), 1994.
- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 28 (2020) 3.
- [3] J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phy. Rev, B* 29 (1984) 1882.
- [4] R.D. Tomlinson, *Solar Cells* 16 (1986) 26.
- [5] T. Anderson, Subcontractor Report, pp 01-61, Mai 1999.
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 1547.
- [7] L.S. Palatnik and E.I. Rogocheva, *Soviet Phys. Dokl.* 12 (1967) 503.
- [8] B.R. Pamplin, *J. Physique* 36 (1975) 53.
- [9] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, *Thin Sol. Films* 480-481 (2005) 42.
- [10] G. Massé, L. Yarzhon and K. Djessas, *J. Phys. III* 3 (1993) 2087.
- [11] S.R. Kodigala, *Thin Films and Nanostructures $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ Based Thin Film Solar Cells*, Vol. 35, Elsevier, 2010.
- [12] H. Neumann, *Solar Cells* 16 (1986) 317.
- [13] H. Neumann and R.D. Tomlinson, *Sol. Stat. Commun.* 57 (1986) 591.
- [14] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4059.
- [15] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 13 (2005) 209.
- [16] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 4^{ième} Edition, Dunod, 2001.





- [17] J.A. Groenik, P.H. Janse, Z. Phy. Chem. 110 (1978) 17.
- [18] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. 57 (1998) 9642.
- [19] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 18 (1983) 483.
- [20] K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 11, 3rd Edition, Wiley, 1980.
- [21] P. Nandi, G. Jose, Optical Fiber Technology 14 (2008) 280.
- [22] K. Oh et al., Optical Fiber Technology 12 (2006) 297.
- [23] Z. Xiong, T. Chen, Optical Fiber Technology 13 (2007) 81.
- [24] E.F. Chilcice et al., Optical Fiber Technology 12 (2006) 185.
- [25] W.-P. Lin, R.C. Li, Optical Fiber Technology 14 (2008) 214.
- [26] K.T.V. Grattan et al., Sensors and Actuators 82 (2000) 40.
- [27] J. Canning, Optics and Lasers in Engineering 44 (2006) 647.
- [28] A. Bellmare, Progress in Quantum Electronics 27 (2003) 211.
- [29] R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Springer, Berlin, 1956.
- [30] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriété, 2^{ième} édition, Institut du Verre Paris, 1980.
- [31] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer, New York, 2007.
- [32] J. Zarzycki, *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, 1982.
- [33] Z.P. Lu, Y. Liu, C.T. Liu, *Bulk Metallic Glasses: evaluation of glass forming ability*, Chapter 4, Springer, 2008.
- [34] F. Auzel, Mat. Sci. Forum, 67-68 (1991) 489.
- [35] F. Frerich, Phys. Rev. 78 (1950) 643.

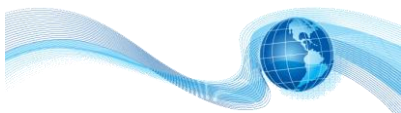




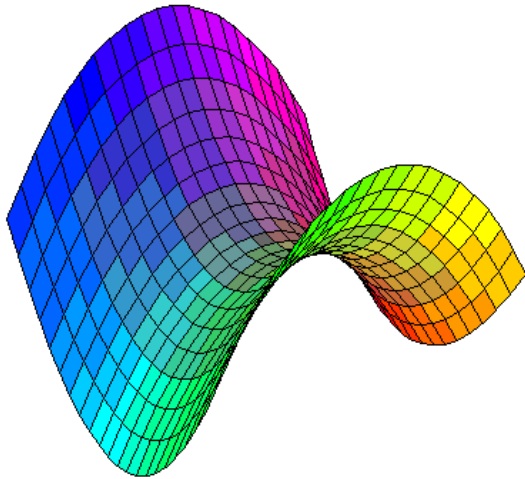
Chapitre II : Généralités sur le CuInSe_2 et le Verre



- [36] F. Frerich, J. Opt. Soc. Am. 48 (1953) 1153.
- [37] W.A. Fraser, J. Opt. Soc. Am. 48 (1953) 823.
- [38] G. Dewulf, Rev. Opt. 33 (1954) 513.
- [39] H. Rawson, *Inorganic glass-forming systems*, Academic Press, New York, 1967.
- [40] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong and R.N. Sinclair, J. Non-Cryst. Solids 51 (1982) 57.
- [41] M. Matecki and M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids 140 (1992) 82.
- [42] J.L. Adam, C. Ricordel and B. Boulard, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem. 35 (1998) 509.
- [43] W. Klement, W.R.H, P.Duwez, Nature 187 (1960) 869.

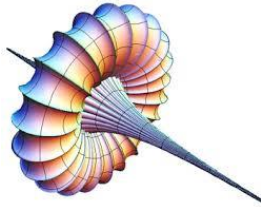


Chapitre III



Etude de l'Effet Photoacoustique dans des Echantillons à Multiple Couches

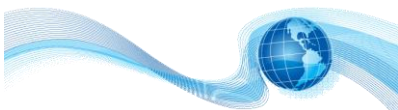


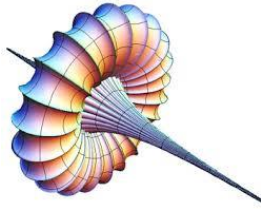


III.1 Introduction

L'effet photoacoustique a été découvert par Alexander Graham Bell en 1880. Il a trouvé que des disques minces émettent un son quand ils sont exposés au rayonnement solaire interrompu brutalement [1-2]. Les premières applications de l'effet photoacoustique pour la détection de traces de gaz ont été rapportées à la fin des années 1960 et au début des années 1970 [3-4]. Suite à la découverte du laser comme source de lumière intense, d'importantes étapes ont été franchies, notamment, le développement de détecteurs de son de haute sensibilité (microphones et transducteurs piézoélectriques) et le premier modèle théorique de l'effet photoacoustique dans les solides de Rosencwaig et Gersho [5].

La première étude théorique sur un échantillon condensé a été publiée par Parker [6]. Ceci a été suivi par celui de Rosencwaig et Gersho (RG) [5], qui est en fait le plus utilisé dans l'interprétation des données expérimentales. McDonald et Wetsel [7] ont amélioré le modèle RG en considérant les ondes acoustiques émergeant de la surface de l'échantillon suite à l'absorption du rayonnement, et ce modèle s'est avéré particulièrement utile dans l'analyse des liquides. L'effet PA dans les échantillons minces de revêtement transparent ou absorbant a été analysé par Fernelius [8] et Mandelis [9]. La relation dérivée du signal PA d'un échantillon à une et deux couches en supposant des paramètres thermiques constants dans chaque couche avec une absorbance optique variable a été établie par Brunn [10] et Malinski [11]. Satour et Zegadi [12] ont dérivé une relation du signal d'amplitude photoacoustique normalisée issu d'un échantillon solide composé de deux couches avec des paramètres thermiques et optiques différents dans chaque couche. Le modèle du signal PA dans les matériaux multicouches a été dérivée par Hu et al. [13-14]. Leur modèle proposé est efficace, en particulier pour les échantillons transparents, cependant, les multiples réflexions ont été négligées. Kwon et al. [15] ont également proposé une relation pour des structures de films optiques multicouches. Il existe d'autres techniques apparentées basées sur l'effet photothermique qui peuvent être utilisées pour





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



extraire le spectre du coefficient d'absorption optique de toute couche d'une structure multicouche [16].

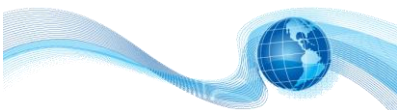
Dans tous ces travaux mentionnés ci-dessus, les multiples réflexions de la lumière aux interfaces de l'échantillon ont été négligées lors de la dérivation de leurs relations. Même Neumann [17] ou Malinski [18] dans leurs rapports n'ont considéré l'effet des réflexions de la lumière sur le signal PA que pour le cas d'échantillons composés d'une seule couche. Dans ce chapitre, on modélise l'effet photoacoustique généré dans les échantillons solides multicouches en tenant compte des effets des réflexions de la lumière au niveau de toutes les interfaces des différentes couches de l'échantillon solide. Une relation donnant l'amplitude du signal photoacoustique normalisé, q , est dérivée en fonction des coefficients d'absorption des couches constituant l'échantillon multicouche et en fonction des paramètres thermiques, géométriques et la fréquence de modulation de lumière incidente.

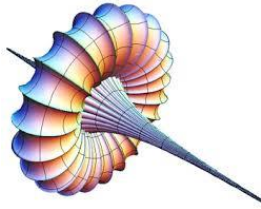
III.2 Modèle monocouche

Avant d'entamer la dérivation de la relation du signal PA dans les échantillons à plusieurs couches, on commence d'abord par étudier l'effet photoacoustique généré par un échantillon composé d'une seule couche mais en tenant compte des réflexions de la lumière aux interfaces (matériau de fond – échantillon) et (échantillon – gaz).

III.2.1 Dérivation de la densité de chaleur

L'échantillon étudié est placé à l'intérieur d'une cellule fermée contenant du gaz (air), et un microphone sensible, comme le montre la figure (III-1). L'échantillon a une épaisseur de l_1 , son interface avant est exposée au gaz d'épaisseur l_0 et sa face arrière est maintenue contre un matériau de fond d'une épaisseur de l_2 . Le modèle est basé sur une configuration d'une cellule unidimensionnelle (comme dans le modèle RG) avec de multiples réflexions de lumière à l'interface $x = 0$ et $x = -l_1$, où les réflectivités ont la valeur de R_1 et R_2 , respectivement.





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches

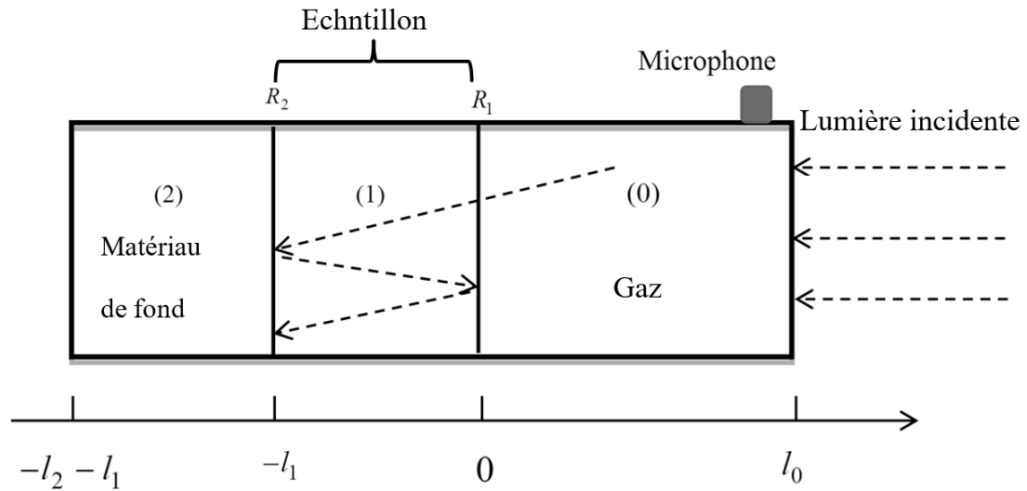


Figure (III-1) : Cellule PA montrant l'effet des réflexions.

On assume une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , de forme sinusoïdale et modulé (ON/OFF) incidente perpendiculairement sur l'échantillon avec une intensité I_0 et d'amplitude ζ_0 du vecteur électrique, c'est-à-dire que $I_0 = |\zeta_0|^2$. On définit, en plus, les paramètres suivants :

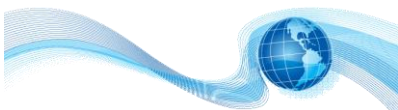
t_{ij} : Coefficient de transmission complexe lorsque la lumière traverse le matériau i au matériau j ;

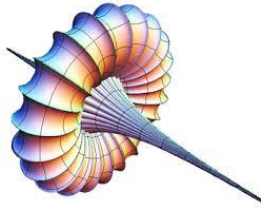
r_{ij} : Coefficient de réflexion complexe ;

α_1 : est le coefficient d'absorption optique de l'échantillon ;

i (ou j) peut prendre l'indice 0 pour le gaz, 1 pour l'échantillon et 2 pour le matériau de fond.

En prenant en considération la différence de phase, les amplitudes de chaque vecteur électrique à tout point x dans un échantillon absorbant de lumière sont données par [4] :





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



$$\xi_1 = t_{01}\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha x\right),$$

$$\xi_2 = t_{01}r_{12}r_{10}\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha(x - 2l_1)\right),$$

$$\xi_3 = t_{01}r_{12}^2r_{10}^2\xi_0 \exp\left(\frac{1}{2}\alpha(x - 4l_1)\right),$$

.

.

.

et

.

$$\xi'_1 = t_{01}r_{12}\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x - 2l_1)\right),$$

$$\xi'_2 = t_{01}r_{12}^2r_{10}\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x - 4l_1)\right),$$

$$\xi'_3 = t_{01}r_{12}^3r_{10}^2\xi_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha(x - 6l_1)\right),$$

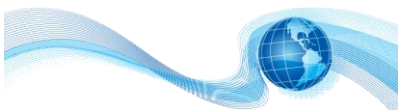
L'amplitude du vecteur électrique est alors donnée comme suit [17] :

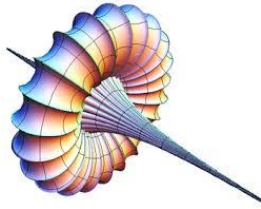
$$\xi = \sum_{i=0}^{\infty} \xi_i + \sum_{i=0}^{\infty} \xi'_i = \frac{t_{01}\xi_0 \left[\exp\left(\frac{1}{2}\alpha_1 x\right) + r_{12} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha_1(x + 2l_1)\right) \right]}{1 - r_{12}r_{10} \exp[-\alpha_1 l_1]} \quad (\text{III-1})$$

Donc l'intensité de la lumière $I(x) = \xi \xi^*$ à tout point x dans l'échantillon est [17,19] :

$$I(x) = \frac{(1 - R_1)I_0 [\exp(\alpha_1 x) + R_2 \exp(-\alpha_1(x + 2l_1))]}{1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha_1 l_1)} \quad (\text{III-2})$$

où $R_1 = (r_{10})^2$ est la réflectivité à l'interface échantillon-gaz, $R_2 = (r_{12})^2$ est la réflectivité à l'interface échantillon-matériau de fond, et la transmissivité $T_{01} = (1 - R_1)$. En assumant que la





densité de chaleur produite au point x soit en proportion à l'influence de l'absorption de la lumière à ce point dans le solide et en négligeant l'effet des interférences, on obtient :

$$\eta \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\kappa_1} \frac{(1 - R_1) I_0 [\exp(\alpha_1 x) + R_2 \exp(-\alpha_1 (x + 2l_1))]}{[1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha_1 l_1)]} \quad (\text{III-3})$$

où η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée est convertie en chaleur à la longueur d'onde λ par les processus non-radiatifs de dé-excitation (pour la plupart des solides $\eta=1$).

III.2.2 Equations du flux de chaleur

En suivant la même méthode analytique que celle de la théorie de Rosencwaig et Gersho (modèle RG), on peut dériver l'expression du signal photoacoustique. On commence par les équations de diffusion thermique qui sont données par [5,20] :

✚ Dans le matériau de fond :

$$\frac{\partial^2 \phi_2(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \phi_2(x, t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } -l_2 - l_1 \leq x \leq -l_1 \quad (\text{III-4})$$

✚ Dans l'échantillon :

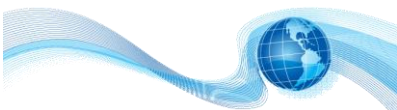
$$\frac{\partial^2 \phi_1(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \phi_1(x, t)}{\partial t} + A I_1(x) [1 + \exp(j\omega t)] = 0 \quad \text{pour } -l_1 \leq x \leq 0 \quad (\text{III-5})$$

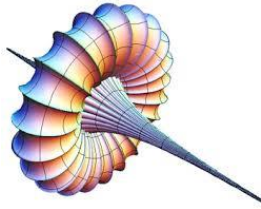
✚ Dans le gaz :

$$\frac{\partial^2 \phi_0(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_0} \frac{\partial \phi_0(x, t)}{\partial t} = 0, \quad \text{pour } 0 \leq x \leq l_0 \quad (\text{III-6})$$

où $I_1(x)$ est donné par [17] :

$$I_1(x) = \exp(\alpha_1 x) + R_2 \exp(-2\alpha_1 l_1) \exp(-\alpha_1 x) \quad (\text{III-7})$$





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



où : $A_1 = R_2 \exp(-2\alpha_1 l_1)$ et

$$A = \eta \frac{(1 - R) I_0 \alpha_1}{2\kappa_1 [1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha_1 l_1)]}$$

où ϕ_0 , ϕ_1 et ϕ_2 représentent la dépendance temporelle de la température générée dans la colonne du gaz, l'échantillon et le matériau du fond, respectivement.

III.2.3 Distribution de température

Les solutions des équations (III-4), (III-5) et (III-6) sont de la forme suivante :

$$\phi_2(x, t) = \frac{1}{l_2} (x + l_1 + l_2) W_0 + W \exp(\sigma_2(x + l_1)) \exp(j\omega t), \quad \text{pour } -l_2 - l_1 \leq x \leq -l_1 \quad (\text{III-8})$$

$$\begin{aligned} \phi_1(x, t) = & e_1 + e_2 x + d \exp(\alpha_1 x) + d_1 \exp(-\alpha_1 x), \quad \text{pour } -l_1 \leq x \leq 0 \quad (\text{III-9}) \\ & + [U \exp(\sigma_1 x) + V \exp(-\sigma_1 x) - E \exp(\alpha_1 x) + E_1 \exp(-\alpha_1 x)] \exp(j\omega t) \end{aligned}$$

$$\phi_0(x, t) = \left(1 - \frac{x}{l_0}\right) \theta_0 + \theta_1 \exp(-\sigma_0 x) \exp(j\omega t), \quad \text{pour } 0 \leq x \leq l_0 \quad (\text{III-10})$$

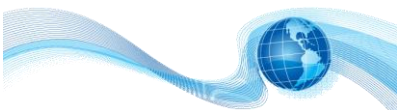
où W , U , V , E , E_1 , et θ_1 sont des valeurs constantes complexes. W_0 , e_1 , e_2 , d , d_1 , et θ_0 sont des valeurs réelles constantes. De même que dans le modèle RG, on remplace l'expression de ϕ_1 dans l'équation (III-5), on obtient par équivalence :

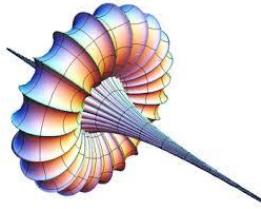
$$d = -A / \alpha^2 \quad (\text{III-11a})$$

$$d_1 = -AA_1 / \alpha^2 \quad (\text{III-11b})$$

$$E = A / (\alpha^2 - \sigma_s^2) \quad (\text{III-11c})$$

$$E_1 = -AA_1 / (\alpha^2 - \sigma_s^2) \quad (\text{III-11d})$$





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



La solution pour la température périodique, θ_1 , à l'interface solide-gaz, $x = 0$, peut être obtenue en appliquant les conditions aux limites de la continuité de la température et du flux de chaleur à $x = 0$ et $x = -l_1$ [5]. Les conditions aux limites suivantes sont appliquées :

$$\phi_0(0, t) = \phi_1(0, t) \quad (\text{III-12a})$$

$$\phi_2(l_1, t) = \phi_1(-l_1, t) \quad (\text{III-12b})$$

$$\kappa_0 \frac{\partial \phi_0(0, t)}{\partial x} = \kappa_1 \frac{\partial \phi_1(0, t)}{\partial x}, \quad (\text{III-12c})$$

$$\kappa_2 \frac{\partial \phi_2(-l_1, t)}{\partial x} = \kappa_1 \frac{\partial \phi_1(-l_1, t)}{\partial x} \quad (\text{III-12d})$$

Pour un échantillon monocouche, l'expression périodique de température θ_1 à l'interface solide-gaz ($x = 0$) en termes des paramètres optiques, thermiques, et géométriques est donnée par [21] :

$$\theta_1 = \frac{(1 - R_1)\alpha_1 I_0 Th_1}{4\kappa_1 \sigma_1 [1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha_1 l_1} [1 + Z_1 Z_2 e^{-2\sigma_1 l_1}]]} \left\{ \frac{1 - e^{-(\alpha_1 + \sigma_1)l_1}}{\alpha_1 + \sigma_1} - \frac{Z_2 e^{-2\sigma_1 l_1} (1 - e^{-(\alpha_1 - \sigma_1)l_1})}{\alpha_1 - \sigma_1} \right. \\ \left. - R_2 e^{-2\alpha_1 l_1} \left[\frac{1 - e^{(\alpha_1 - \sigma_1)l_1}}{\alpha_1 - \sigma_1} - \frac{Z_2 e^{-2\sigma_1 l_1} (1 - e^{(\alpha_1 + \sigma_1)l_1})}{\alpha_1 + \sigma_1} \right] \right\} \quad (\text{III-13})$$

où

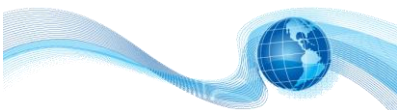
$$Z_i = \frac{1 - \sqrt{\kappa_{i-1} \rho_{i-1} C_{i-1}} / \sqrt{\kappa_i \rho_i C_i}}{1 + \sqrt{\kappa_{i-1} \rho_{i-1} C_{i-1}} / \sqrt{\kappa_i \rho_i C_i}} \quad (\text{III-14})$$

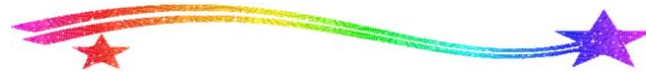
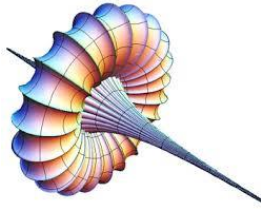
$$Th_i = \frac{2}{1 + \sqrt{\kappa_{i-1} \rho_{i-1} C_{i-1}} / \sqrt{\kappa_i \rho_i C_i}} \quad (\text{III-15})$$

Z_1 : Le coefficient de réflexion thermique à l'interface gaz-échantillon ;

Z_2 : Le coefficient de réflexion thermique à l'interface échantillon-matériau de fond ;

Th_1 : Le coefficient de transmission thermique à l'interface gaz-échantillon.





Dans l'équation (III-13), les termes qui sont multipliés par le coefficient de réflexion optique R_2 représentent la contribution de la lumière absorbée dans l'échantillon qui se déplace initialement vers le matériau de fond. Si on met $R_2=0$, on aura la même expression de signal PA donnée par Rosencwaig et Gersho [20]. Cette équation montre aussi que, si l'échantillon est très réfléchissant (comme l'acier inoxydable, $R_{\text{acier}}=0.95$), la lumière ne serait pas être absorbée à l'intérieur de l'échantillon, par conséquent, on n'aurait pas de signal PA.

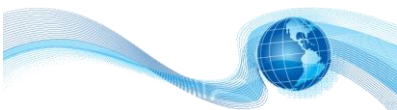
Le terme $\left[1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha_1 l_1}\right]$, représente les multiples réflexions optiques de la lumière aux interfaces de l'échantillon. Cette quantité est liée fortement à l'absorbance de l'échantillon, qui représente la multiplication entre coefficient d'absorption et l'épaisseur de l'échantillon $\alpha_1 l_1$. Le terme $\left[1 + Z_1 Z_2 e^{-2\sigma_1 l_1}\right]$ représente les multiples réflexions thermiques aux interfaces de l'échantillon $x=0$ et $x=-l_1$. Cette quantité est liée à l'épaisseur de l'échantillon en association à la fréquence de modulation de la lumière incidente de l'échantillon.

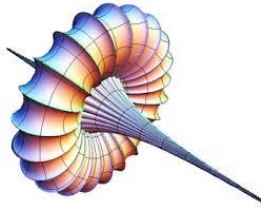
III.3 Le modèle multicouche

Dans cette partie, l'expression générale du signal PA dans les échantillons constitués de N couches sera déduite de l'expression du signal PA pour une seule couche en prenant en considération les multiples réflexions dans toutes les couches constituant l'échantillon.

III.3.1 Expression de l'intensité de la lumière absorbée

Le diagramme de la cellule PA contenant un échantillon constitué de plusieurs couches est montré dans la figure (III-2). Chaque couche, avec indice i , a une épaisseur l_i . L'indice 0 représente la couche de gaz qui est utilisée comme milieu de couplage, $N+1$ pour le matériau de fond et les indices 1 à N désignent les différentes couches constituant l'échantillon. I_0 est le flux de rayonnement incident, T_i représentent le rapport du rayonnement transmis de la couche $i-1$ à la couche i et R_i représente la réflectivité aux interfaces entre les couches $i-1$ et i . Soit κ_i la conductivité thermique, ρ_i la densité, C_i la chaleur spécifique et $\beta_i = \kappa_i / \rho_i C_i$ la diffusivité





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



thermique de la couche i . Ici, ω est la fréquence angulaire de modulation de la lumière incidente. $a_i = (\omega/2\beta_i)^{1/2}$ le coefficient de diffusion thermique, $\sigma_i = (1 + i)a_i$, le coefficient complexe de diffusion thermique, $\mu_i = 1/a_i$ la longueur de diffusion thermique et α_i le coefficient d'absorption optique [5,20].

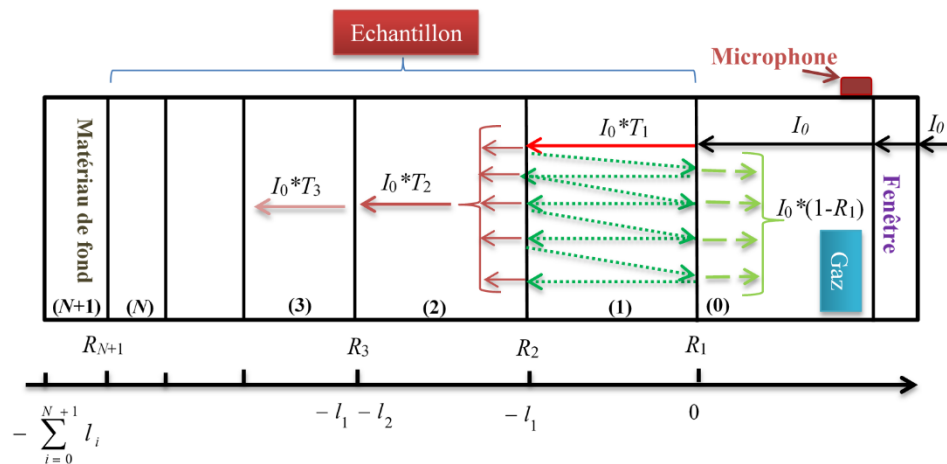
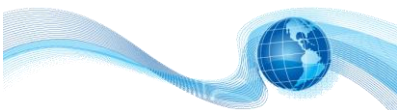


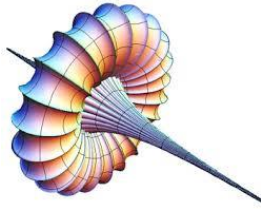
Figure (III-2) : Schéma de la cellule photoacoustique contenant un échantillon à multiple couches.

Une partie du rayonnement incident (I_0) à l'interface $i-1/i$ est réfléchi (ligne avec des tirets), une autre partie, $I_0 \times T_i$, est transmise (trait continu épais) à la couche i , et une autre partie est absorbée dans cette couche (ligne pointillée). T_i représente la somme de toutes les quantités de lumière transmise à la couche i lorsqu'elle est parcourue de la couche $i-1$ à la couche numéro i .

Pour déterminer l'intensité du rayonnement absorbé dans une couche (i) particulière, nous devons prendre en compte :

- La quantité de la lumière transmise à cette couche, $I_0 \times T_i$;
- Le rayonnement atténué dans les couches précédentes avec celui considéré ;
- Les multiples réflexions dans la couche en considération avec celles qui la précèdent.





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



En tenant en compte des critères cités au-dessus, la quantité de la lumière transmise à la couche (i) par rapport à l'intensité initiale incidente I_0 d'un échantillon composé de N couches est donnée par :

$$T_i = \frac{\exp\left(-\sum_1^{i-1}(\alpha_i l_i)\right) \prod_1^i [(1-R_i)]}{\prod_1^{i-1} [1 - R_i R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}]} \quad (\text{III-16})$$

Les termes $\exp\left(-\sum_1^{i-1}(\alpha_i l_i)\right)$ et $\prod_1^{i-1} [1 - R_i R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}]$ représente l'atténuation de la lumière et les multiples réflexions, respectivement, dans les couches qui précèdent la couche (i). Le terme $\prod_1^i [(1-R_i)]$ représente la transmission de la lumière aux différentes interfaces des couches qui précèdent la couche (i).

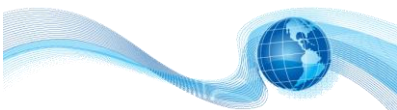
En tenant en compte aussi des multiples réflexions de lumière dans la couche (i) elle-même aux interfaces ($i-1/i$) et ($i/i+1$), l'expression de l'intensité de la lumière absorbée $I_i(x)$ à cette couche est donné par :

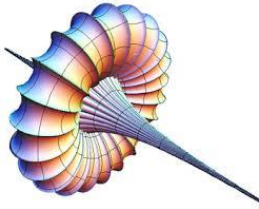
$$I_i(x) = \frac{I_0 \exp\left(-\sum_1^{i-1}(\alpha_i l_i)\right) \prod_1^i [(1-R_i)]}{\prod_1^i [1 - R_i R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}]} [\exp(\alpha_i x) + R_{i/i+1} \exp(-\alpha_i (x + 2l_i))] \quad (\text{III-17})$$

III.3.2 Signal PA d'amplitude

Lorsqu'on considère la contribution des sous-couches de l'échantillon au signal PA, les principales attentions supplémentaires à l'atténuation de la lumière, et des réflectivités optiques et thermiques sont les effets de la dissipation thermique pendant la propagation des surfaces des sous-couches vers la surface de l'échantillon et la transmission thermique au niveau des interfaces. L'atténuation thermique de retour à la surface de l'échantillon peut être prise en compte en utilisant le terme :

$$\exp\left(-\sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i l_i\right)$$





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



Par contre, les transmissions thermiques aux interfaces peuvent être prises en compte en utilisant le terme :

$$\prod_{i=1}^{n-1} Th_i$$

Le modèle ainsi revu ci-dessus et exprimé par l'équation (III-13) pour une seule couche peut être étendu à une structure multicouche dans le cas où les multiples réflexions ne sont pas négligées. L'utilisation de ces termes donnés ci-dessus avec les équations (III-13) et (III-17), la nouvelle expression de température périodique, provient uniquement de la couche (i), à l'interface solide-gaz d'un échantillon multicouche est déduite comme suit :

$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i}{4\kappa_i \sigma_i [1 + Z_i Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i}]} \left\{ \frac{1 - e^{-(\alpha_i + \sigma_i) l_i}}{\alpha_i + \sigma_i} - \frac{Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i} (1 - e^{-(\alpha_i - \sigma_i) l_i})}{\alpha_i - \sigma_i} - R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i} \left[\frac{1 - e^{(\alpha_i - \sigma_i) l_i}}{\alpha_i - \sigma_i} - \frac{Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i} (1 - e^{(\alpha_i + \sigma_i) l_i})}{\alpha_i + \sigma_i} \right] \right\} \quad (III-18)$$

$$\text{où } C_i = \frac{I_0 \exp\left(-\sum_{n=1}^{i-1} (\alpha_n l_n + \sigma_n l_n)\right) \prod_{n=1}^i [Th_n (1 - R_n)]}{\prod_{n=1}^i [1 - R_n R_{n-1} e^{-2\alpha_n l_n}]} \quad (III-19)$$

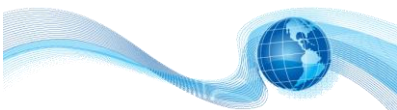
θ_i est la contribution de la couche (i) à l'expression finale de la température à $x = 0$.

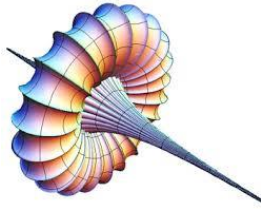
Le signal PA total généré par les N couches de l'échantillon produit à l'interface de l'échantillon est la moyenne de tous les signaux $PA(\theta_i)$ dans chaque sous-couche (i) :

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_0 a_0 T_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (III-20)$$

où P_0 , T_0 et γ sont, respectivement, la pression ambiante, la température ambiante et le rapport des capacités calorifiques spécifiques. Le signal PA généré par la couche (i) est donné comme dans le modèle RG par :

$$Q_i = \frac{\gamma P_0 \theta_i}{\sqrt{2} l_0 a_0 T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (III-21)$$





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



Par conséquent, la relation (III-20) peut être évaluée pour l'amplitude et la phase de l'onde de pression acoustique produite dans la cellule photoacoustique. Les deux contiennent des informations précieuses sur les propriétés de l'échantillon. Notre principal intérêt ici est la réponse en amplitude PA parce que la phase du signal PA est trop sensible aux paramètres de transport.

La figure (III-3) montre l'amplitude photoacoustique d'un échantillon composé de trois couches en fonction du coefficient d'absorption (α_3) de la troisième couche. Le coefficient d'absorption des autres couches est considéré comme étant constant. Comme le montre cette figure, le signal PA global généré par l'échantillon (Q) représente la moyenne de trois signaux PA : Q_1 , Q_2 et Q_3 provenant de trois couches.

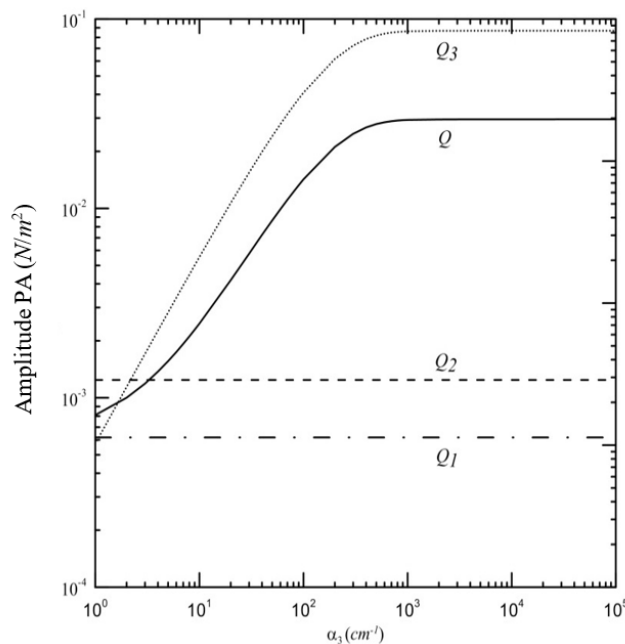
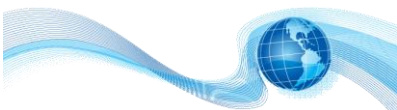
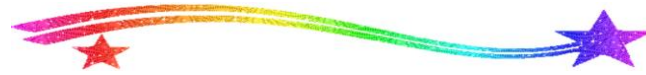
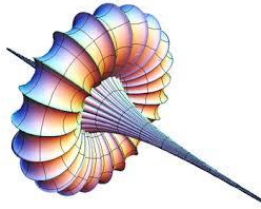


Figure (III-3) : Dépendance de l'amplitude photoacoustique du coefficient d'absorption (α_3) de la troisième couche. Signal photoacoustique provenant de la couche-1 (ligne pointillée) : $a_1=0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\kappa_1=8.5 \text{ W/mK}$, $l_1=5 \text{ }\mu\text{m}$. Couche-2 (ligne avec des tirets) : $a_2=0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\kappa_2=100 \text{ W/mK}$, $l_2=10 \text{ }\mu\text{m}$. Couche-3 (ligne pointillée avec des tirets) : $a_3=0.9 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\kappa_3=155 \text{ W/mK}$, $l_3=10 \text{ }\mu\text{m}$. Amplitude photoacoustique globale de l'échantillon Q (ligne continue). $\alpha_1=\alpha_2=100 \text{ cm}^{-2}$, $R_1=R_2=R_3=0.3$, $f=20 \text{ Hz}$, $I_0=390 \text{ W/m}^2$.





III.4 Signal PA normalisée d'amplitude

Le signal PA normalisé, $q = |Q/Q_0|$, est le rapport absolu entre l'amplitude du signal PA Q et l'amplitude Q_0 qui correspond à la saturation de la réponse photoacoustique aux coefficients d'absorption élevés ($\alpha_i \mu_i > 1$). Pour un échantillon à N couche, le signal PA normalisé est calculé par rapport à la saturation d'une couche indexée s . Quand cette dernière se sature, toutes les autres couches qui arrivent après cette couche ne contribuent plus à la réponse photoacoustique. A partir de l'équation (III-20), le signal PA normalisé calculé par rapport à la saturation de la couche numéro s est défini comme suit :

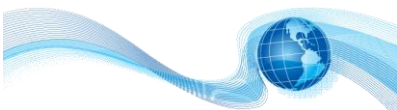
$$q = \left| \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i}{\frac{C_s (1 - Z_{s+1} e^{-2\sigma_s l_s})}{4\kappa_s \sigma_s [1 + Z_s Z_{s+1} e^{-2\sigma_i l_i}]} + \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i} \right| \quad (\text{III-22})$$

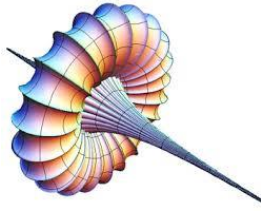
III.5 Cas spéciaux

Des cas particuliers sont envisagés selon la transmission optique des échantillons, de l'importance relative de la longueur de diffusion thermique μ_i par rapport la longueur physique l_i et de la longueur d'absorption optique $\mu_B = 1/\alpha_i$.

III.5.1 Couches thermiquement mince

Dans ce cas, la longueur de diffusion thermique correspondante d'une telle sous-couche est supérieure à son épaisseur $\mu_i \gg l_i$. Pour une couche i de l'échantillon, l'approximation suivante est supposée : $\exp(\pm \sigma_i l_i) \approx 1$. Dans le cas où les autres couches sont thermiquement minces, l'approximation $\exp(\pm \sigma_i l_i) \approx 1$, est valable aussi pour C_i . Si la longueur d'absorption optique remplit la condition que $\mu_B \ll \mu_i$ dans la gamme des fréquences de modulation d'intérêt, la distribution de température sera simplifiée à l'expression suivante :





$$\theta_i = \frac{C_i(1-Z_{i+1})(1-e^{-\alpha_i l_i})}{4\kappa_i \sigma_i(1+Z_i Z_{i+1})} [1 + R_{i+1} e^{-\alpha_i l_i}] \quad (\text{III-23})$$

Dans ce cas, si on suppose que les propriétés thermiques, la diffusivité thermique, de la couche en aval ($i+1$) d'être beaucoup plus grande que celle à l'étude ($Z_{i+1}=1$), la contribution au signal PA global de cette couche est négligeable ($\theta_i \approx 0$). Cette analyse va être importante pour le choix du matériau en aval de la couche sous étude. De plus, ces couches sont thermiquement minces, lorsqu'elles sont optiquement transparentes ($\alpha_i l_i \ll 1$), la distribution de température sera simplifiée comme suit :

$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i l_i (1-Z_{i+1})(1+R_{i+1})}{4\kappa_i \sigma_i (1+Z_i Z_{i+1})} \quad (\text{III-24})$$

Dans le cas contraire, pour $\mu_B \gg \mu_i$, on obtient approximativement la même expression de θ_i que celle donnée par l'équation (III-22).

III.5.2 Couches thermiquement épaisses

Dans ce cas, la longueur de diffusion thermique satisfait la condition $\mu_i \ll l_i$. On pose $\exp(-\sigma_i l_i) \approx 0$ dans l'équation (III-18) :

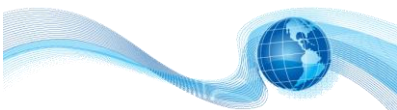
$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i}{4\kappa_i \sigma_i} \left(\frac{1}{\alpha_i + \sigma_i} - \frac{R_{i+1} e^{-2\alpha_i l_i}}{\alpha_i - \sigma_i} \right) \quad (\text{III-25})$$

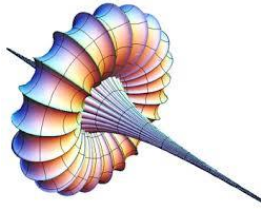
De plus, si $\mu_B < \mu_i$ la distribution de température dans ce cas :

$$\theta_i = \frac{C_i(1-R_{i+1}e^{-2\alpha_i l_i})}{4\kappa_i \sigma_i} \quad (\text{III-26})$$

En revanche, pour $\mu_B \gg \mu_i$:

$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i (1+R_{i+1}e^{-2\alpha_i l_i})}{4\kappa_i \sigma_i^2} \quad (\text{III-27})$$





III.5.3 Couche thermiquement mince avec substrat optiquement transparent et thermiquement épais

Dans ce cas, l'approximation $\exp(\pm\sigma_1 l_1) \approx 1$ est valable. Si le gaz considéré est de l'air ($e_{air} \ll e_{sample}$), $Z_1=1$ et $Th_1=2$. On considère aussi que les coefficients de réflexions aux interfaces de la couche sont égaux ($R_1=R_2$) et la longueur d'onde de la lumière utilisée remplit la condition $\mu_B \ll \mu_i$ dans la gamme des fréquences de modulation d'intérêt, la distribution de température sera simplifiée à l'expression suivante :

$$\theta_i = I_0 \frac{(1-Z_2)(1-R_1)(1-e^{-\alpha_1 l_1})}{4\kappa_1 \sigma_1 (1+Z_2)(1-R_1 e^{-\alpha_1 l_1})} \quad (III-28)$$

On peut simplement calculer :

$$q = \frac{(1-e^{-\alpha_1 l_1})}{(1-R_1 e^{-\alpha_1 l_1})} \quad (III-29)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{l_1} \ln \left(\frac{1-qR_1}{1-q} \right) \quad (III-30)$$

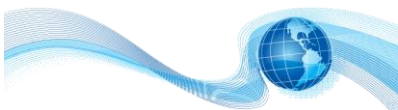
III.5.4 Couche thermiquement épaisse avec substrat optiquement transparent et thermiquement épais

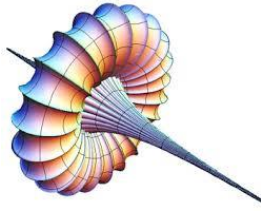
Dans ce cas, la longueur de diffusion thermique soit que $\mu_i \ll l_i$. On pose $\exp(-\sigma_i l_i) \approx 0$:

$$q = \frac{1-R_2 e^{-2\alpha_1 l_1}}{1-R_1 R_2 e^{-2\alpha_1 l_1}} \quad (III-31)$$

III.5.5 Couche thermiquement mince avec substrat thermiquement épais

On considère que les deux couches aient les mêmes propriétés thermiques ($\kappa_1=\kappa_2, \sigma_1=\sigma_2$) mais ayant de différents coefficients d'absorption. Dans ce cas $R_1=R_2$ et en supposant que ($\mu_B \ll \mu$), on obtient :





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



$$\theta = \frac{I_0(1-R_1)}{4\kappa_1\sigma_1} \left[\frac{1-e^{-\alpha_1 l_1}}{1-R_1 e^{-\alpha_1 l_1}} + e^{-\alpha_1 l_1} \frac{(1-R_1)(1-R_3 e^{-2\alpha_2 l_2})}{(1-R_1^2 e^{-2\alpha_1 l_1})(1-R_1 R_3 e^{-2\alpha_2 l_2})} \right] \quad (\text{III-32})$$

Le signal PA normalisé est comme suit :

$$q = \frac{1-e^{-\alpha_1 l_1}}{1-R_1 e^{-\alpha_1 l_1}} + e^{-\alpha_1 l_1} \frac{(1-R_1)(1-R_3 e^{-2\alpha_2 l_2})}{(1-R_1^2 e^{-2\alpha_1 l_1})(1-R_1 R_3 e^{-2\alpha_2 l_2})} \quad (\text{III-33})$$

III.5.6 Couches optiquement transparentes

Pour ce cas $\alpha_i l_i < 1$ dans l'équation (III-18), on pose $\exp(-2\alpha_i l_i) \approx 1 - 2\alpha_i l_i$. Si la longueur d'absorption optique remplit la condition $\mu_B > \mu_i$ dans la gamme des fréquences de modulation d'intérêt, la distribution de température devient :

$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i [1 + R_{i+1}(1 - 2\alpha_i l_i)]}{4\kappa_i \sigma_i^2 [1 + Z_i Z_{i+1} e^{-2\sigma_i l_i}]} (1 - e^{-\sigma_i l_i}) (1 - Z_{i+1} e^{-\sigma_i l_i}) \quad (\text{III-34})$$

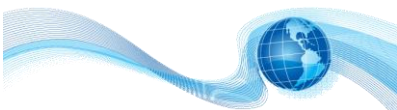
En supposant que la sous-couche sous étude soit thermiquement épaisse, $\mu_i < l_i$, l'expression (III-32) devient :

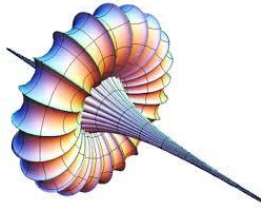
$$\theta_i = \frac{C_i \alpha_i [1 + R_{i+1}(1 - 2\alpha_i l_i)]}{4\kappa_i \sigma_i^2} \quad (\text{III-35})$$

Les relations données dans (III-32) et (III-33) non seulement sont utiles dans l'étude des échantillons multicouches transparents, mais même dans l'étude des échantillons très absorbant dans la gamme d'absorption d'intérêt c-à-d la région du bord fondamental.

III.6 Résultats de modélisation

La figure (III-4a) montre la variation de l'amplitude du signal PA normalisé dans le cas où la dernière couche soit à l'état de saturation en fonction de son coefficient d'absorption α_N pour un certain nombre de couches constituant l'échantillon. Tous les signaux atteignent la saturation ($q \cong 1$) aux valeurs élevées du coefficient d'absorption $\alpha_N \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$. On remarque d'après ces courbes qu'il existe une augmentation dans l'intensité suite aux effets des multiples





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



réflexions de la lumière en augmentant le nombre de couches. Les propriétés thermiques de certains matériaux [23] utilisés dans la simulation sont données dans l'annexe 1.

Ici, pour simuler la réponse PA d'un échantillon à six couches, une configuration bien connue d'une cellule solaire a été supposée [21]. Ces couches avec celles de la cellule PA sont présentées sous forme de diagramme sur la figure. Dans le cas de l'échantillon à quatre couches, la configuration suivante a été supposée : 1 CdS, 2 CuInSe₂, 3 Mo et 4 Verre. Pour une simulation monocouche, nous avons supposé un échantillon de CuInSe₂.

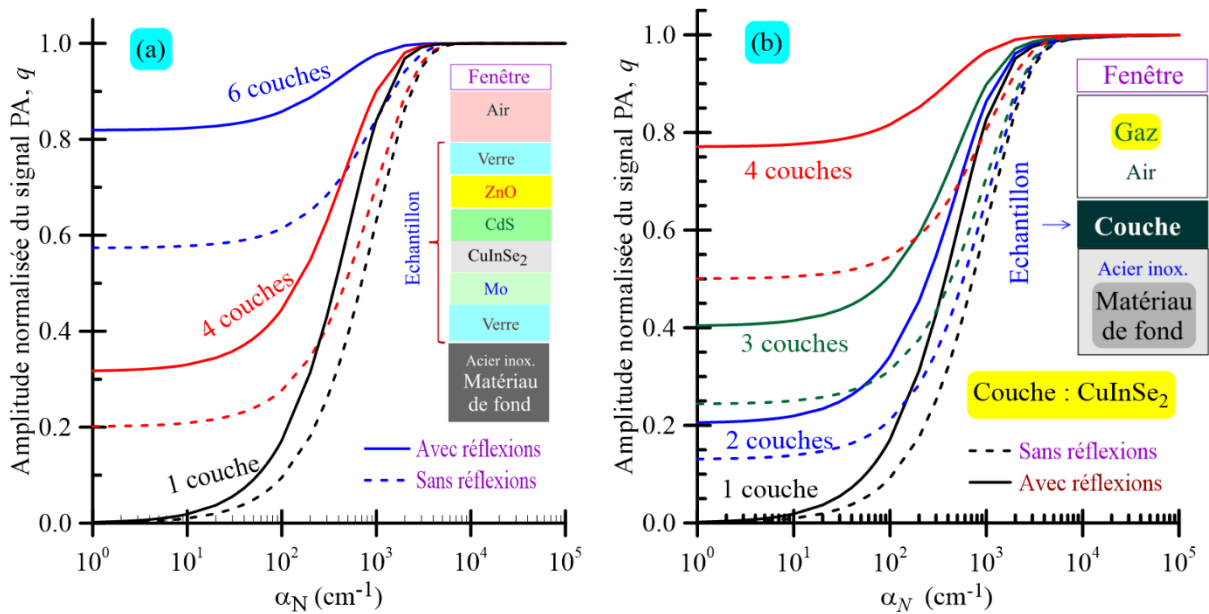
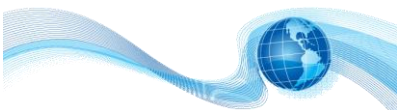
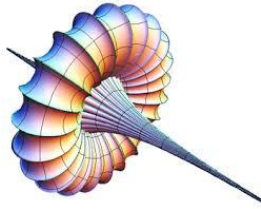


Figure (III-4) : Dépendance de l'amplitude du signal PA normalisé sur le coefficient d'absorption (α_N) pour un échantillon multicouche. Paramètres de simulation : (a) Verre pour la couche 1 ; Couche 2 Mo ; Couche 3 CuInSe₂ ; couche 4 CdS ; Couche 5 ZnO ; couche 6 Verre. (b) Couche : CuInSe₂. $l_i = 10 \mu m$ ($i = 1$ à 6); $\alpha_i = 100 cm^{-1}$; $R_i = 0.3$ ($i = 1$ à 5), $R_6 = 0.0$ (Verre) et $R_{N+1} = 0.95$ pour le matériau de fond. La fréquence de modulation $f = 20$ Hz.

Il convient de mentionner que le même comportement des courbes a été obtenu dans la simulation en supposant des couches répétées de CuInSe₂, ce que nous montrons dans la figure (III-4b).





Une autre façon d'apprécier l'importance de considérer l'effet des réflexions lors de l'analyse des mesures PA obtenue d'échantillons multicouches est d'étudier la différence entre les signaux PA normalisés (simulés avec et sans tenir compte des réflexions de la lumière). La figure (III-5) montre la différence entre les signaux PA normalisés d'amplitude avec et sans considération des réflexions ($q_{avec} - q_{sans}$). Plus les coefficients de réflexion optique sont élevés, plus grande sera l'influence sur cette différence.

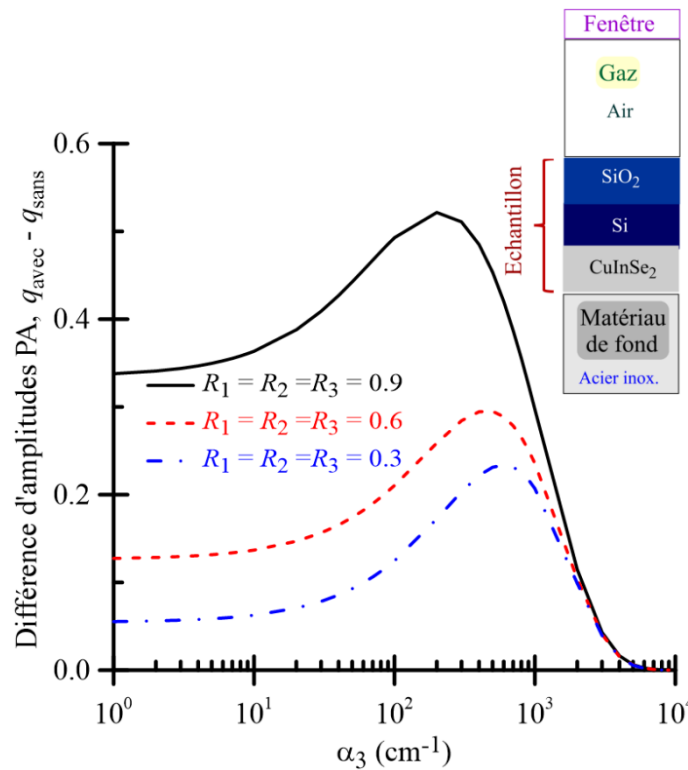
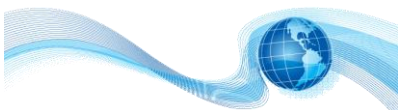
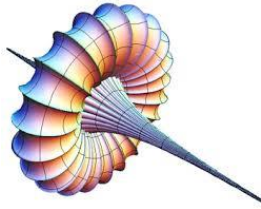


Figure (III-5) : Dépendance fonctionnelle de la différence entre les signaux PA normalisés d'amplitude avec et sans prise en compte des réflexions sur le coefficient d'absorption de la couche 3. Paramètres : Couche 1 CuInSe₂; Couche 2 Si; Couche 3 SiO₂; $l_i = 10 \mu\text{m}$ ($i = 1$ à 3); $\alpha_1 = \alpha_2 = 100 \text{ cm}^{-1}$; $R_{3+1} = 0.95$ (Matériau de fond) and $f = 20 \text{ Hz}$.

La figure (III-6) montre l'effet de l'épaisseur de la couche 3 d'un échantillon multicouche sur la différence en amplitude du signal PA normalisé avec et sans tenir compte des réflexions. On observe que la variation a la même tendance et présente un maximum, un pic, pour une





valeur d'absorbance particulière. En s'éloignant de cette valeur d'absorbance, la différence $q_{avec} - q_{sans}$ diminue considérablement. La valeur maximale du pic diminue significativement pour une couche épaisse de longueur $l_3 = 0.1 \text{ cm}$. En fait, le pic indique l'amélioration maximale de la réponse PA due aux multiples réflexions de la lumière que nous pourrions obtenir. On estime qu'une valeur optimale de $\alpha l = 0.6$ pour avoir un effet maximum des réflexions contribuant au signal PA global d'amplitude.

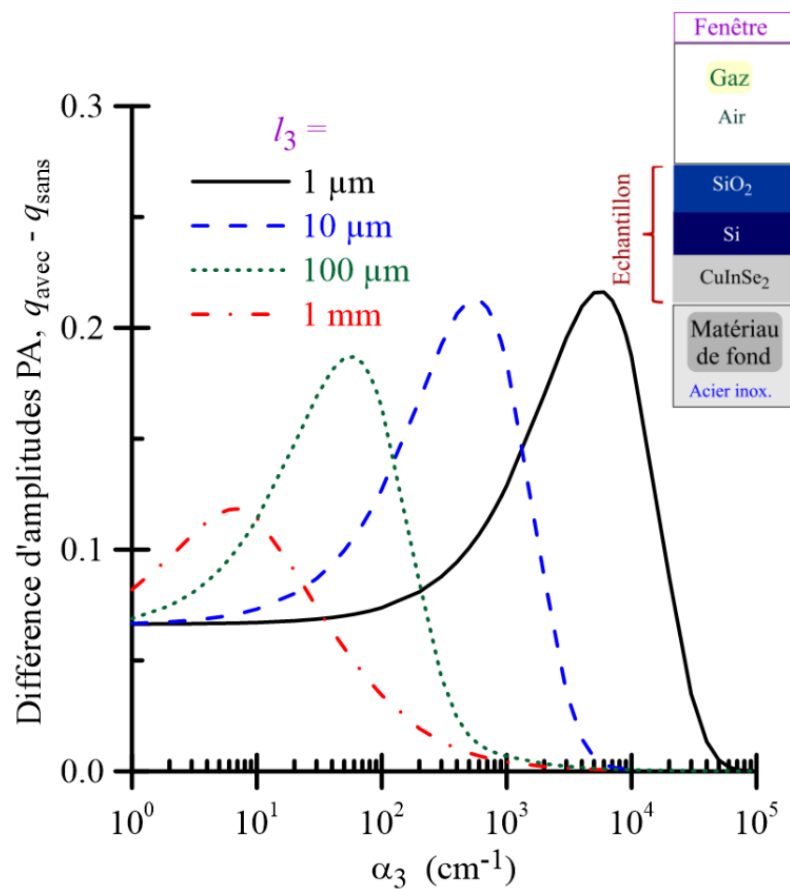
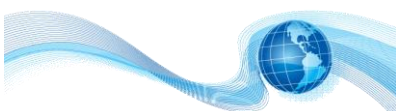
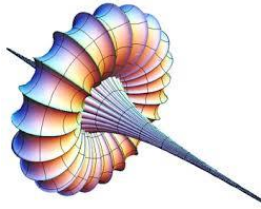


Figure (III-6) : L'effet de l'épaisseur de la couche 3 d'un échantillon à trois-couches sur la différence entre les signaux PA normalisés d'amplitude avec et sans prise en compte des réflexions. Paramètres : $l_1 = l_2 = 10 \text{ } \mu\text{m}$, et les autres paramètres sont ceux de la figure (III-5).

La figure (III-7) illustre comment les multiples réflexions influent sur la précision dans la détermination du coefficient d'absorption pour les échantillons épais et mince. Si on suppose





que la limite de détection de la cellule PA est de $q = 0.001$, donc la valeur minimale du coefficient d'absorption qui peut être détectée pour $l_1 = 1 \mu\text{m}$ est égale à 5 cm^{-1} et 11 cm^{-1} dans le cas avec et sans les multiples réflexions, respectivement. En augmentant l_1 la précision dans la détermination du coefficient d'absorption peut atteindre jusqu'à 0.5 cm^{-1} .

En prenant en considération l'effet des multiples réflexions, l'amélioration dans la détermination du coefficient d'absorption pour les échantillons minces ($l_1 = 1 \mu\text{m}$) atteint $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ quand $q_1 \approx 1$. Pour un échantillon plus épais ($l_1 = 10 \mu\text{m}$) l'amélioration dans α_1 varie entre 1 et 10^3 cm^{-1} .

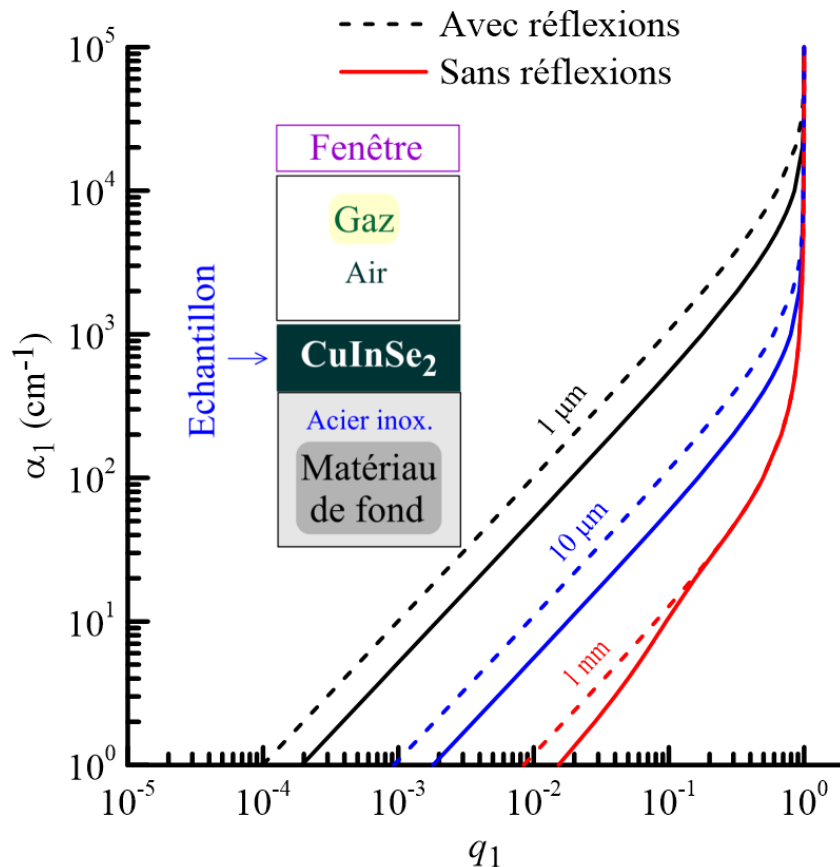
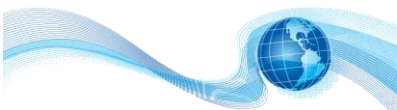
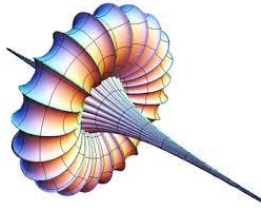


Figure (III-7) : Dépendance du coefficient d'absorption sur l'amplitude du signal PA normalisé pour différentes épaisseurs d'un échantillon monocouche. Paramètres de simulation : échantillon CuInSe_2 , $R_1 = 0.25$ et $R_2 = 0.95$ pour le support, $f = 20 \text{ Hz}$.





Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

Des Echantillons à Multiple Couches



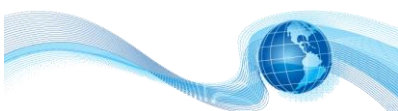
Pour le cas où la première couche est suffisamment épaisse ($l_1 \sim 0.1 \text{ cm}$) et $q > 0.14$, les réflexions n'apportent aucune contribution au signal PA. Pour déterminer le coefficient d'absorption à partir des mesures photoacoustiques, on doit vérifier la valeur minimale mesurée de l'amplitude du signal PA. A moins que, les réflexions doivent être tenues en considération. Si $q \geq 0.14$ est satisfaite, la relation de Fesquet et al. [24] reste valide.

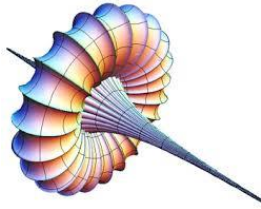
III.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de notre modèle théorique concernant l'effet PA dans les échantillons solides à multiple couches.

Une relation mathématique de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé a été dérivée d'échantillons à multiples couches en tenant compte des réflexions de la lumière aux interfaces des différentes couches. Cette relation est très importante dans l'étude des propriétés optiques d'échantillons solides composés de plus d'une couche. Sa modélisation a montré qu'à mesure que le nombre de couches augmente, les réflexions améliorent et renforcent la réponse PA. Dans les couches minces, l'effet des réflexions est important et sa négligence introduit des erreurs dans l'évaluation du coefficient d'absorption.

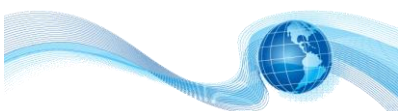
L'importance du présent modèle réside dans son utilisation pour séparer l'absorption de toute couche inconnue d'un échantillon multicouche, rendant possible l'analyse de ses propriétés optiques. Contrairement à d'autres modèles rapportés dans la littérature qui n'étaient applicables qu'à des cas particuliers (couches minces, échantillons épais, matériaux transparents, double couche, etc...), le modèle actuel est plus général.

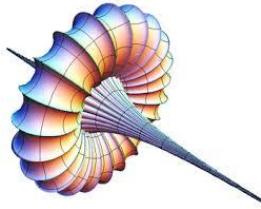




Références

- [1] A.G. Bell, Am. J. Sc. 20 (1880) 305.
- [2] A. Zegadi, Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystals, PhD Thesis, Université de Salford (Royaume-Uni), 1994.
- [3] L.B. Kreuzer, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2934.
- [4] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakia, J. Appl. Phys. 20 (1981) 361.
- [5] A. Rosencwaig, Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, Wiley, New York, 1981.
- [6] J.G. Parker, Appl. Opt. 12 (1973) 2974.
- [7] F.A. McDonald, G.C. Wetsel, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2313.
- [8] N.C. Fernelius, J. Appl. Phys. 51 (1980) 650.
- [9] A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7138.
- [10] J. Brunn, P. Grosse, R. Wynands, Appl. Phys. B 47 (1988) 343.
- [11] M. Malinski, L. Chrobak, Opto-Electron. Rev. 19 (2011) 46.
- [12] F.Z. Satour, A. Zegadi, J. Lum. 132 (2012) 1688.
- [13] H. Hu, X. Wang, X. Xu, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3953.
- [14] X. Wang, H. Hu, X. Xu, J. Heat Transf. 123 (2001) 138.
- [15] K.U. Kwon, M.H. Choi, S.W. Kim, D.J. Seong, J.C. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 202.
- [16] M. Pawlak, J. Appl. Phys. 126 (2019) 150902.
- [17] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 73.
- [18] M. Maliński, Opto-Electron. Rev. 18 (2010) 190.
- [19] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.



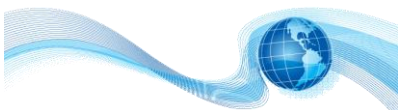


Chapitre III : Etude de l'Effet Photoacoustique dans

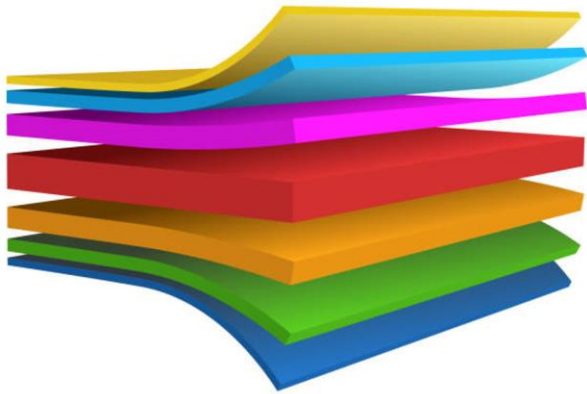
Des Echantillons à Multiple Couches



- [20] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (1976) 64.
- [21] D.P. Almond, P.M. Patel, Springer, London, 1996.
- [22] S.R. Kodigala, *Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells*, Vol. 35, Academic Press, Amsterdam, 2010.
- [23] R.C. Weast (Ed.), *Handbook of chemistry and physics*, The Chemical Rubber, Cleveland, 1974.
- [24] J. Fesquet, B. Grirault and M.D.M. Razafindrandriatsimanry, Appl. Opt. 23 (1984) 2784.



Chapitre IV



Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches



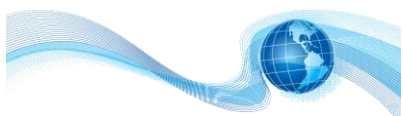


IV.1 Introduction

La spectroscopie de photoacoustique fournit des informations utiles sur les processus non-radiatifs associés à l'échantillon et qui sont habituellement liés à sa structure de bande et aux défauts chimiques responsables des mécanismes de pertes d'énergie des dispositifs [1]. La technique offre des avantages distincts en comparaison à de nombreuses techniques spectroscopiques conventionnelles [2-6]. En plus, la technique nécessite une préparation minimale de l'échantillon [7-9].

L'implantation ionique est un procédé visant à insérer des atomes externes dans la masse d'un autre matériau avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon et en modifiant leurs caractéristiques. L'inconvénient principal de l'implantation ionique est que le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée, introduction de nouveaux défauts [10] et peuvent amener aussi à la création de couches amorphes aux concentrations d'ions élevées [11]. Jusqu'à présent, peu de travaux de recherche a été rapporté dans la littérature sur l'utilisation de la spectroscopie photoacoustique dans l'analyse des semiconducteurs implantés [12]. Le problème est qu'il n'y a pas un modèle théorique sur l'effet photoacoustique issu de matériaux implanté qui peut être utilisé dans la séparation des propriétés de la couche implantée de celle du substrat [13- 17].

Le composé semiconducteur ternaire CuInSe_2 fait partie des nouveaux matériaux émergents destinés pour la fabrication de cellules solaires de la troisième génération [18-20]. Par rapport au silicium, les cellules solaires à base de ce semiconducteur permettraient une efficacité élevée, une excellente stabilité, une bonne résistance aux irradiations et une durée de vie élevée [21-22]. Les spectres photoacoustiques d'absorption de CuInSe_2 existent dans la littérature [23-26]. Il a été montré que le coefficient d'absorption de la couche implantée peut être extraite à partir du signal PA [27]. Des études sur l'effet d'implantation d'hydrogène (H^+) dans le CuInSe_2 existent aussi dans la littérature [28-30], mais aucun de ces travaux n'a abouti à faire extraire le spectre d'absorption de la couche implantée d'hydrogène de celui du substrat.





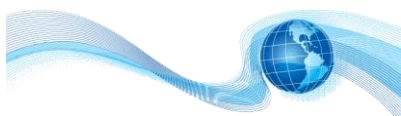
Dans ce chapitre, le modèle photoacoustique des échantillons à multiple couches que l'on vient de développer est appliqué à différents échantillons, de simple à multiple couches.

IV.2 Méthodes et matériaux

Le spectromètre photoacoustique a été décrit en détails [31]. Il couvre une plage spectrale UV-Visible-proche à l'infrarouge (200 à 2000 nm). La source de radiation utilisée est une lampe au xénon à arc court délivrant une puissance de 300 W. Le faisceau lumineux est modulé par un hacheur mécanique à une fréquence choisie au départ. Ce faisceau modulé (ON/OFF) est ensuite dispersé à travers un monochromateur de haute précision. Ce dernier possède deux réseaux de dispersion, le premier délivre la gamme UV-Visible et le second le proche infrarouge. Un filtre est inséré après le monochromateur si l'on travaille dans la région infrarouge pour éliminer la lumière visible. Le faisceau est enfin dirigé par un miroir elliptique sur l'échantillon qui se trouve à l'intérieur de la cellule photoacoustique. Le rôle de miroir elliptique est la focalisation des faisceaux lumineux sur l'échantillon de telle sorte que le rayon incident illumine seulement la partie désirée de l'échantillon. La cellule PA est de forme rectangulaire, fabriquée en acier inoxydable et travaille loin de sa fréquence de résonance (puisque la cellule est une cavité qui a sa fréquence de résonance). Le microphone utilisé, fabriqué par Knowles Electronics, est spécial ayant une très grande sensibilité. Il est collé à la paroi extérieure de la cellule pour éviter tout genre de fuite de gaz où d'échange de gaz entre la partie intérieure de la cellule et l'extérieur. Il est connecté à travers un canal menant au compartiment de l'échantillon, et ceci pour éviter tout contact avec la lumière. Le microphone fournit une sortie qui est tout d'abord amplifiée par un amplificateur de courant alternatif très sensible, puis détectée à l'aide d'un amplificateur lock-in.

La sortie du Lock-in est lue avec un voltmètre numérique. Un micro-ordinateur fait l'acquisition des données à travers l'interface IEEE 488. Ce micro-ordinateur contrôle aussi le monochromateur dans son balayage des longueurs d'ondes [31].

Les données sont normalisées par rapport à un échantillon en poudre de carbone noir [27,32]. Tous les spectres ont été mesurés à la température ambiante.





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches

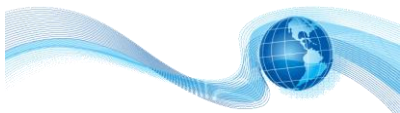


Les échantillons monocristallins de CuInSe_2 utilisés dans cette étude ont été fabriqués en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale [33-34]. Les surfaces des échantillons ont été préparées en suivant les procédures standards [35]. Les échantillons sont de composition élémentaire de 22-23.5% de cuivre, de 25.5 - 27% d'indium et de 49-50.5% de sélénium.

IV.3 Méthode d'extraction du coefficient d'absorption

En connaissant le spectre d'amplitude du signal PA normalisé d'un échantillon monocouche et en ajoutant une couche à l'échantillon, il est possible d'extraire le spectre du coefficient d'absorption de la couche inconnue en suivant la procédure suivante :

- 1- Tous les paramètres thermiques, géométriques et les réflectivités de l'échantillon et du matériau de fond sont connus. On mène tout d'abord des mesures de l'amplitude du signal PA d'une monocouche de l'échantillon, q_{exp1} , puis de l'échantillon à multiple couches (p.e. un échantillon à double couches par implantation).
- 2- Les spectre photoacoustique est corrigé par rapport la distribution spectrale du système optique, du microphone et de la cellule en normalisant la réponse de l'échantillon à celle de particules fines de carbone noir. Cela nous donnera les valeurs de l'amplitude PA normalisée expérimentale pour la première couche q_{exper1} .
- 3- On définit $q_{exper1}(E_i)$ comme la valeur mesurée de l'amplitude du signal PA normalisé de la couche (1) à l'énergie E_i avant l'ajout (ou élimination) de la deuxième couche.
- 4- Ensuite, un programme informatique d'extraction basé sur le modèle théorique de l'amplitude du signal PA normalisé en tenant compte des réflexions, $q_1(\alpha_1)$, pour une seule couche ($N = 1$) en résolvant l'équation $q_{exper1}(E_i) - q_1(\alpha_1) = 0$ pour chaque valeur de l'énergie incidente E_i afin de trouver les valeurs exactes du coefficient d'absorption de la première couche α_1 .
- 5- Après l'ajout de la deuxième couche (par implantation ou par autres mécanismes), l'amplitude PA de l'échantillon, maintenant constitué de deux couches, est mesurée. L'amplitude PA normalisée de l'échantillon à deux couches, q_{exper2} , est alors calculée, en suivant l'étape (2) de la procédure.





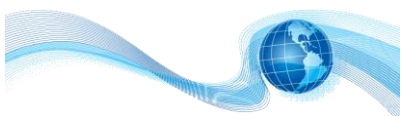
- 6- Le spectre d'absorption de la première couche (α_1) sera ensuite utilisé dans le modèle théorique $q_2(\alpha_1, \alpha_2)$, à deux couches ($N = 2$) pour tenir compte de l'absorptivité de la première couche dans le nouvel échantillon à deux couches. Seul le coefficient d'absorption de la deuxième couche pourrait ainsi être déduit en résolvant l'équation : $q_{\text{exper}2} - q_2(\alpha_1, \alpha_2) = 0$.
- 7- A chaque fois, on rajoute une couche ; on refait les étapes (5) et (6) pour extraire les spectres d'absorption du reste des sous-couches constituant l'échantillon.
- 8- Il est possible de mener ces étapes de manière inverse. Au lieu l'ajout de couches, on élimine des couches et on mesure le signal PA après chaque suppression d'une couche.

IV.4 Logiciel de simulation et sa plateforme

Tous les résultats illustrés dans cette thèse sont simulés en utilisant un logiciel que l'on a développé en utilisant le langage C++. Le logiciel fournit une plateforme simple à utiliser, structurée, flexible et avec tous les détails nécessaires pour la simulation théorique du modèle multicouche et l'interprétation des résultats expérimentaux. Le logiciel est divisé en trois parties.

IV.4.1 Paramètres généraux

Au début, l'utilisateur du logiciel doit rentrer certains paramètres généraux de simulation que ce soit par choix direct des paramètres préconfigurés, en utilisant des chiffres (0, 1, ...etc) ou bien par saisie directe de la valeur des différents paramètres (p.e. $f = 114$ Hz). Le logiciel donne la possibilité à l'utilisateur de choisir entre les modes *sans* ou *avec* les réflexions, voir la figure (IV-1). D'autres choix sont aussi offerts (p.e. 3 types de matériaux de fond qui peuvent être utilisés). Le logiciel est conçu de telle manière qu'il permet de se rattraper en cas d'erreurs (Cas par défaut est assumé) ou de faute de saisie. Un message d'erreur et un choix par défaut des paramètres vont être affichés à l'utilisateur.





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches

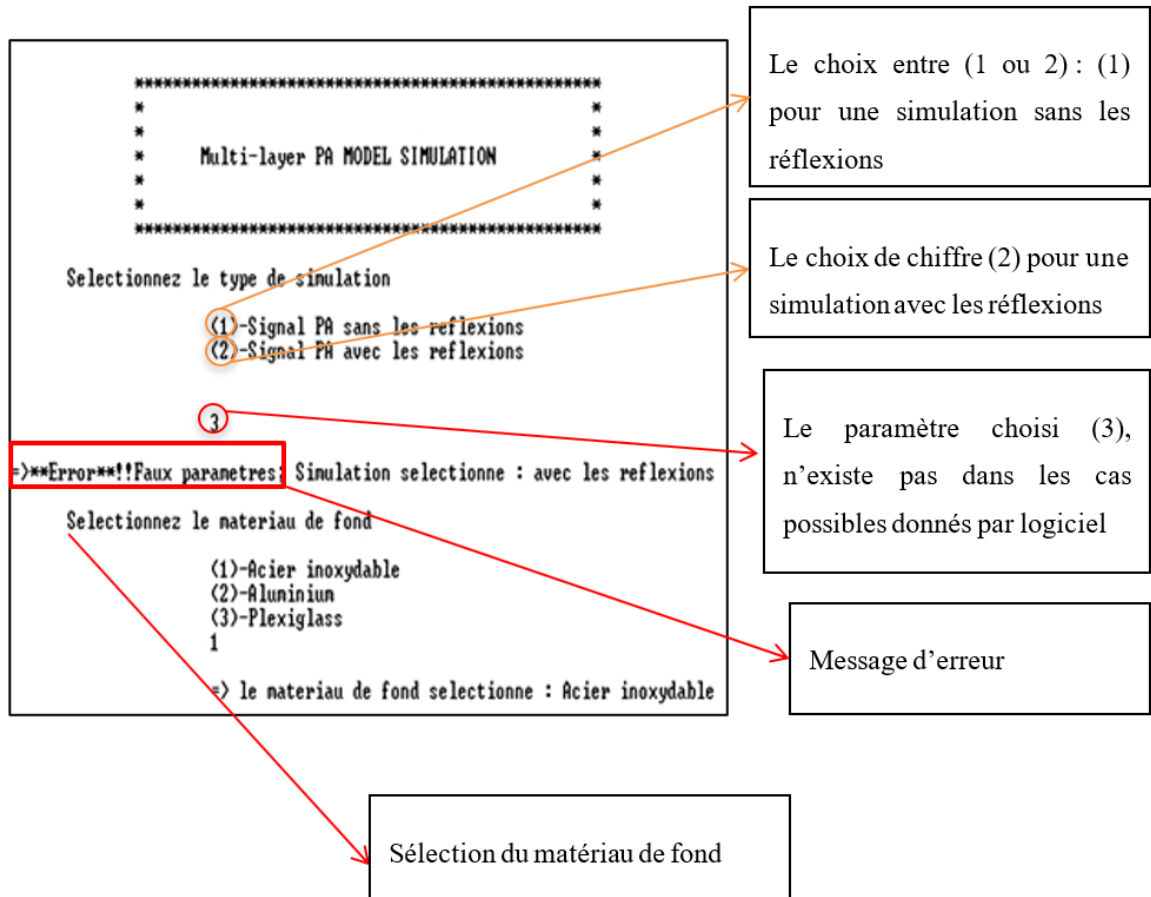
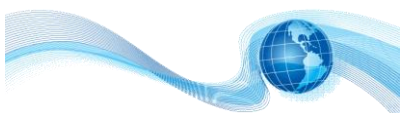


Figure (IV-1) : Interface du logiciel de simulation : choix direct des paramètres généraux préconfigurés.

Le logiciel offre le choix à n'importe quel nombre de couches constituant l'échantillon. Dans la figure (IV-2) le nombre de couches choisi est $N_{blyr} = 2$. Une fois que le choix soit fait sur le nombre de couche, des paramètres préconfigurés de quelques semiconducteur et autres matériaux sont affichés (de (1) à (8)). L'utilisateur choisit à partir d'une liste, si non, le logiciel va prendre le cas par défaut. Un choix sur l'épaisseur de chaque couche est affiché.

Le logiciel offre trois possibilités de calcul des paramètres en fonction de la fréquence (cas 1), en fonction du coefficient d'absorption (cas 2), et le cas d'extraction du coefficient d'absorption (cas 3).





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches



```

Entrez vous le nombre de couches Nblyr=2

parametres de couches :
(1)-SiO2(1)
(2)-Si
(3)-CdS
(4)-ZnO
(5)-ITO
(6)-Glass

***** Parametres de la couche [1] *****
Selectionnez le type de la couche numero(1) : 1
Donnez l'epaisseur de cette couche [1] en metre Ln[1]= 1e-6

***** Parametres de la couche [2] *****
Selectionnez le type de la couche numero(2) : 2
Donnez l'epaisseur de cette couche [2] en metre Ln[2]= 1e-3

*****
=>> Entrez le numero de la couche saturée : 2
        
```

Nombre choisi de couches

Le choix de la couche numéro
(1) est : le SiO_2

Le choix d'épaisseur de la couche
(2 : Si) : $L_2=1\text{ mm}$

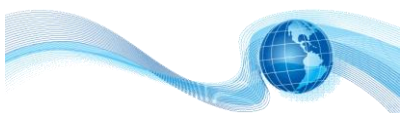
Le choix de la couche saturée

Figure (IV-2) : Choix du nombre et propriétés des couches.

IV.4.2 Simulation en fonction de la fréquence

La figure (IV-3) montre une image de l'interface de simulation du modèle PA pour échantillons à multiple couche pour le cas du choix de la fréquence de modulation. L'utilisateur peut choisir différentes valeurs du coefficient d'absorption selon le nombre des couches choisies au départ.

Le programme offre aussi la possibilité de renommer tous les fichiers des résultats de simulation : fichier d'amplitude, la phase et le signal PA normalisé en format '.txt '. Les fichiers sauvegardent les résultats dans 2 colonnes pour être facilement exploités dans le traçage des courbes. Il s'agit d'une colonne pour la fréquence et l'autre pour : amplitude, phase, ou amplitude normalisée.





```

*****
* Calcul de l'amplitude et de la phase en fonction de la frequence *
*
*** Entrez le coefficient d'absorption de chaque couche ***

Coefficient d'absorption[1] en (cm-1): 100
Coefficient d'absorption[2] en (cm-1): 200

Entrez les noms des fichiers d'amplitude et phase:

*nom du fichier d'amplitude PA: Amp.11
*nom du fichier phase: Phas.11
*nom du fichier d'amplitude normalisee q: q.11
f=1.000000e+01      ampli=2.195810e-01
f=1.000000e+01      phase=-1.802215e+00
f=1.000000e+01      q=9.806667e-01
c=0.000000e+00      --1i=0.815206e-00
        
```

Le choix du coefficient d'absorption

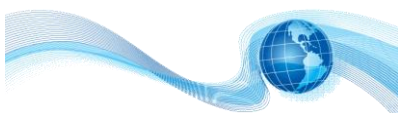
Nom du fichier d'amplitude

Nom du fichier de la phase

Figure (IV-3) : Interface de simulation offrant le choix de fréquences (échantillon à 2 couches).

IV.4.3 Simulation en fonction du coefficient d'absorption

La figure (IV-4) montre une image de l'interface de simulation où on peut choisir des valeurs du coefficient d'absorption. L'utilisateur peut choisir différentes valeurs du coefficient d'absorption des couches non-saturées selon le nombre de couches supposé au départ, aussi bien que pour la fréquence de modulation. Le programme offre à l'utilisateur un calcul complet des signaux PA en fonction du coefficient d'absorption : le signal PA normalisé avec les réflexions, le signal PA normalisé sans les réflexions, la différence entre ces deux signaux, et une simulation du signal PA normalisé selon le modèle de Neumann pour comparaison. Cette interface offre aussi la possibilité de renommer tous les fichiers des résultats de simulation en format '*.txt'. Les fichiers sauvegardent les résultats dans 2 colonnes pour être facilement exploités dans le traçage des courbes. Il s'agit d'une colonne pour le coefficient d'absorption de la couche saturée et l'autre pour l'amplitude du signal PA normalisé.





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches



```

*****
*
* Calcul de l'amplitude PA normalisee en fonction de alfa *
*
*****

<**) Entrez la valeur de frequence de modulation (Hz): 222

<**) Entrez les noms des fichiers d'amplitude PA normalisee:

=>> Nom du fichier signal PA normalise avec Reflex: qal
=>> Nom du fichier signal PA normalise sans Reflex: qsl
=>> Nom du fichier Diff sans-avec reflex: Diff.q
=>> Nom du fichier signal PA normalise Neuman : q.Neum

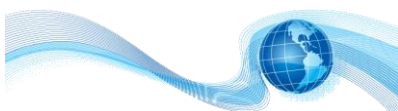
<**) Entrez le coefficient d'absorption de chaque couche ***

=>> Coefficient d'absorption[1] en (cm-1): 100
  
```

Figure (IV-4) : Interface de simulation pour le choix du coefficient d'absorption.

IV.4.4 Extraction du coefficient d'absorption

La figure IV-5 montre une image de l'interface de simulation destinée à l'extraction du coefficient d'absorption d'une couche sélectionnée par l'utilisateur selon la procédure décrite ci-dessus. On a ici le choix entre plusieurs paramètres : la fréquence de modulation, l'intervalle du coefficient d'absorption **a** et **b**, la précision de calcul et la plage d'énergie de photon à analyser. Le programme alerte l'utilisateur par un *message d'erreur* dans le cas où si on a un nom de fichier faux ou si l'un des fichiers n'existe pas. Cette interface offre aussi la possibilité de renommer tous les fichiers des résultats de simulation en format '*.txt'.



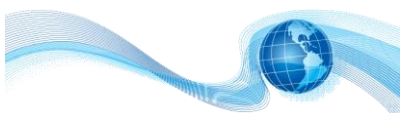


***** * * Absorption coefficient determination * * *****	Numéro du coefficient d'absorption à chercher (1)
=>>Entrez le numero de lacouche dans laquelle vous chercher leur coefficient d'bsorption : 1	Fréquence de modulation
=>>Entrez la valeur de frequence de modulation (Hz): 112	
=>>Entrez la limite inferieur de B1 (1/cm),soit a=1e-3: a=1e-3	Limite inférieure du coefficient d'absorption à chercher
=>>Entrez la limite superieur de B1 (1/cm), soit a=1e12: b=1e12	Limite supérieure du coefficient d'absorption
=>>Entrez la valeur de l'erreur absolue (soit ep=10e-12) ep=1e-12	La précision de calcul
=>>-Choisir la plage d'energie [E1 E2] a analyser(index): <*>(soit E1=364/366) E1=364 <*>(soit E1=889/ 892) E2=888	
ERREUR : Impossible d'ouvrir le fichier ou le fichier n'existe pas	Message d'erreur

Figure (IV-5) : Image de l'interface de simulation offerte pour l'extraction du coefficient d'absorption.

IV.5 Application à un échantillon optiquement transparent

Le modèle ainsi développé a été appliqué au cas d'un échantillon optiquement transparent. Un échantillon pris d'une lame de verre commerciale de microscope (MSP 005) de 0.8 mm d'épaisseur a été considéré. Ce type de verre est généralement utilisé comme substrat dans le dépôt de couches minces dans les systèmes PVD. La géométrie de la cellule photoacoustique est telle qu'illustrée dans la figure (IV-6). Le gaz est de l'air. Le matériau de fond est l'acier inoxydable ayant une réflectivité $R_2=0.95$. Le verre est transparent dans notre gamme optique de mesure et ayant réflectivité $R_1=0$.





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches

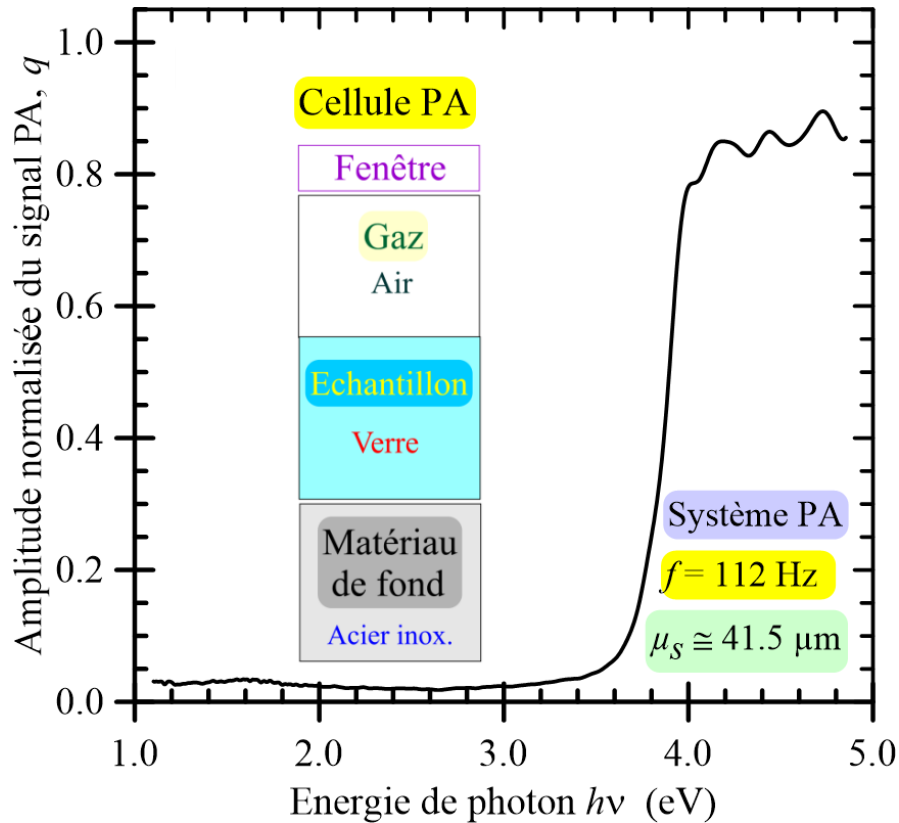
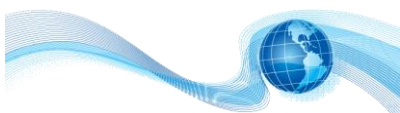


Figure (IV-6) : Mesure spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé à partir d'un échantillon optiquement transparent (verre).

Entre temps, la figure (IV-6) montre la dépendance spectrale de la réponse d'amplitude du signal PA normalisée mesurée d'un échantillon de verre dans la plage d'énergie de photon 1 à 5 eV. Nous remarquons tout d'abord le bord coupant de l'énergie de photon de l'échantillon observé à voisinage de 4 eV qui représente, au fait, une caractéristique qui dépend de la transparence de l'échantillon. On observe que le minimum du signal PA normalisé est très faible ($q_{\min} < 0.05$) en raison de la transparence du matériau (verre).

La mesure PA a été réalisée à température ambiante et à la fréquence de modulation de 112 Hz. Ceci implique la longueur de diffusion de la chaleur dedans le verre s'étend à $\mu_s = 41.5$





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA **pour les Multicouches**



μm et ceci à partir de la surface de l'échantillon ç l'interface échantillon-gaz. Etant donné que l'épaisseur de l'échantillon est de $L_s = 0.8 \text{ mm}$, l'onde thermique n'atteint pas l'interface matériau de fond (échantillon, et donc, il n'y aura pas de réflexions due à la chaleur.

Cependant, à cause de la nature optique de transparence du matériau étudié, les réflexions du faisceau lumineux puissent avoir lieu qui font augmenter le signal mesuré dû à un plus d'absorption.

Lors de la détermination de la distribution spectrale du coefficient d'absorption à partir de la mesure du signal photoacoustique, on a appliqué notre modèle à ce cas particulier. L'effet des réflexions optiques aux interfaces de l'échantillon apparait clairement sur la courbe que l'on montre dans la figure (IV-7) et en particulier dans la région à faible absorption du matériau.

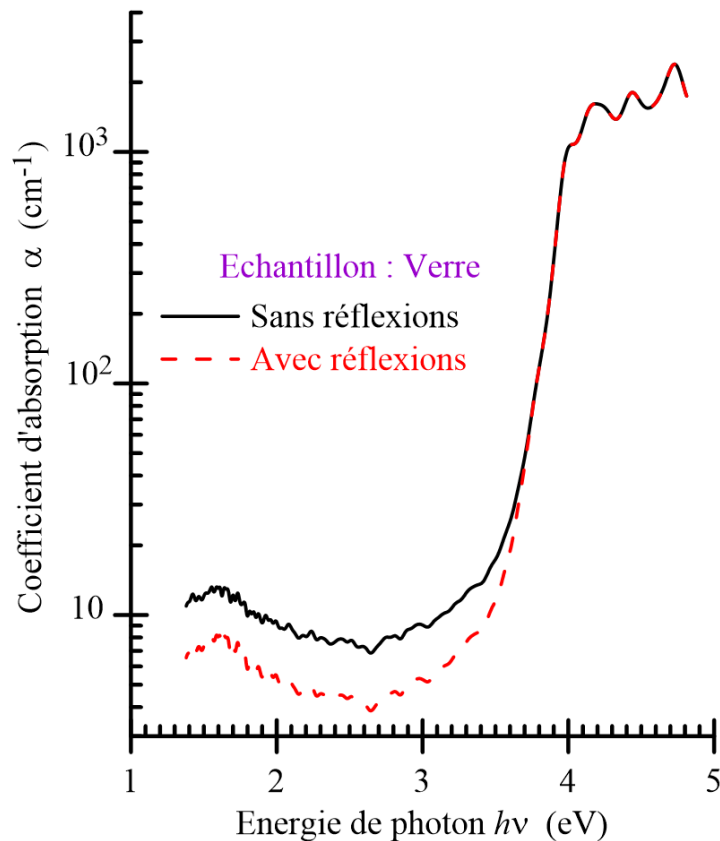
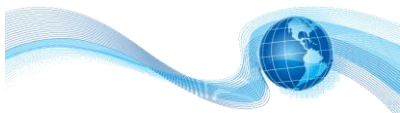


Figure (IV-7) : Distribution spectrale du coefficient d'absorption de l'échantillon optiquement transparent (verre).





IV.6 Application à un échantillon optiquement opaque

Le deuxième exemple choisi est un échantillon monocristallin mince du composé ternaire CuInSe_2 de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de conductivité électrique de type p pris du milieu d'un lingot monocristallin préparé en utilisant la technique de Bridgman à translation verticale (TVB) [33-34]. L'échantillon a été poli finement (une granulométrie de $0.05\ \mu\text{m}$) des deux côtés et a été décapé chimiquement avant les mesures PA. Celles-ci ont été effectuées à température ambiante à la fréquence de modulation de $f = 20\ \text{Hz}$. Compte tenu de la diffusivité thermique de ce matériau, la chaleur générée responsable de la réponse PA provenant d'une couche d'épaisseur de $284\ \mu\text{m}$ à partir de surface, ce qui est bien au-delà de l'épaisseur de l'échantillon ($200\ \mu\text{m}$). La géométrie de la cellule PA est telle que montrée dans la figure (IV-8). Celle-ci montre la réponse d'amplitude du signal PA normalisé auprès du bord fondamental du composé CuInSe_2 . Le gap ($E_g = 1.02\ \text{eV}$) comme rapporté est indiqué sur la figure

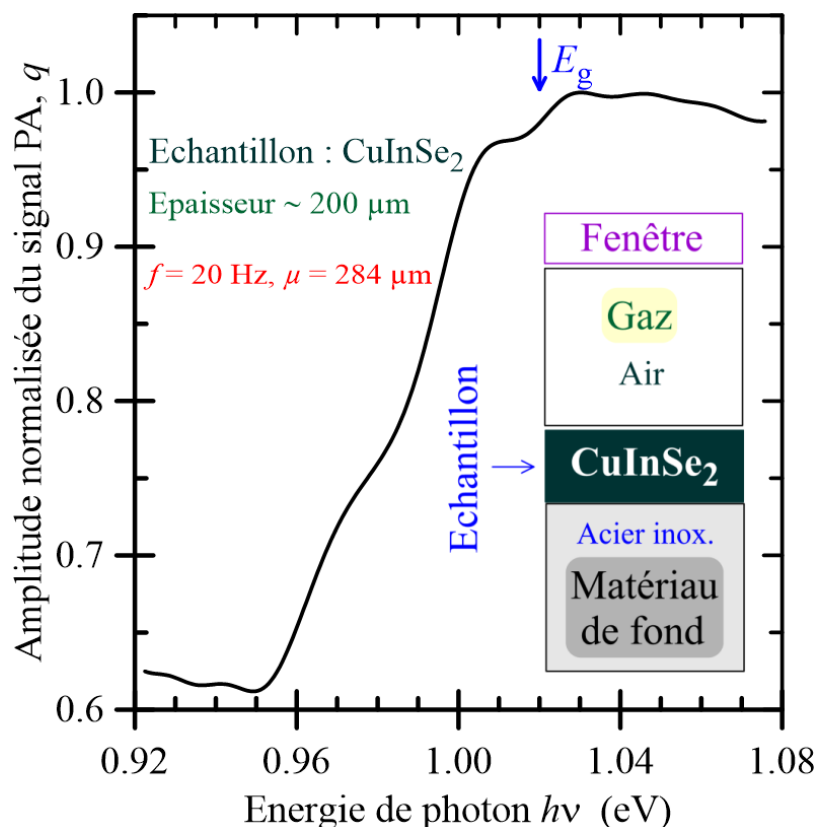
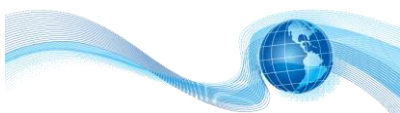


Figure (IV-8) : Mesure spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé à partir d'un échantillon mince de CuInSe_2 monocristallin.





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA pour les Multicouches



Dans cet exemple, on s'attend que deux effets des réflexions thermiques et optiques puissent avoir lieu à l'interface CuInSe₂-Acier inoxydable, particulièrement dans la région de transparence de l'échantillon. Il est à noter que le minimum de la réponse PA normalisée d'amplitude détecté est $q_{min} = 0.6$. Selon le modèle proposé par Neumann [36] il n'y a pas lieu à considérer les effets des réflexions (son minimum est à $q_{min} > 0.2$). Cependant, le modèle actuel indique que cette limite est fautive et que les réflexions thermique et optique jouent un rôle important dans la réponse extraite du spectre d'absorption.

La figure (IV-9) montre l'impact de considérer les réflexions dans l'extraction du coefficient d'absorption à partir de la réponse normalisée du signal photoacoustique mesuré de l'échantillon mince de CuInSe₂ auprès de son bord fondamental de transition.

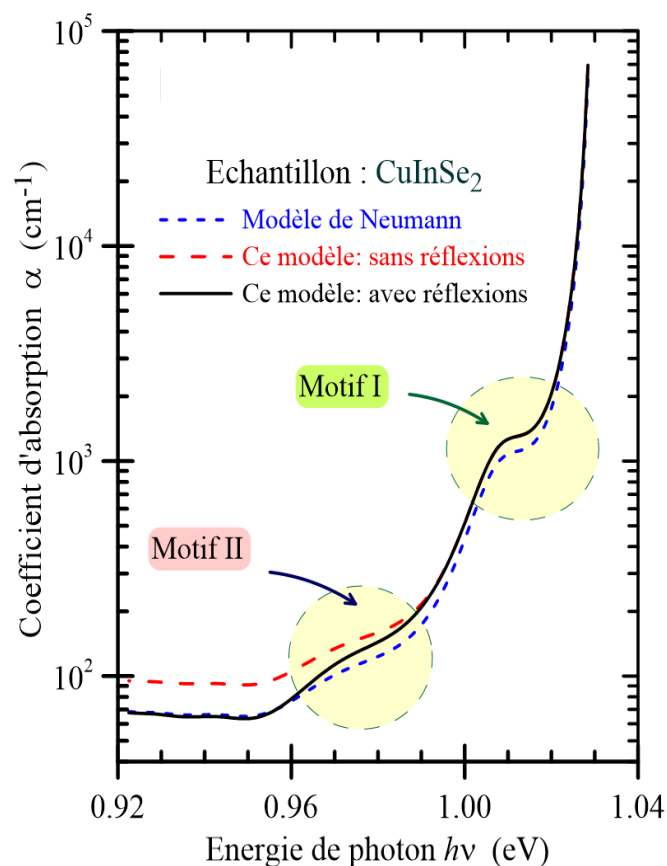
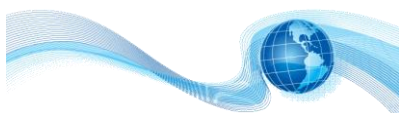


Figure (IV-9) : Distribution spectrale du coefficient d'absorption résolue de mesure PA correspondante d'un échantillon monocouche mince de CuInSe₂.





L'impact des réflexions est plus apparent dans la région de faible absorption. Ceci aide à améliorer la précision de détermination du coefficient d'absorption des matériaux. Dans ce cas, les motifs (I et II), indiqués sur la figure, caractéristiques de défauts chimiques propres au matériau CuInSe₂ peuvent être mieux analysés [37-39].

IV.7 Application à un échantillon implanté

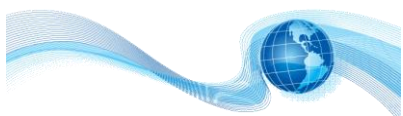
La dernière application choisie pour illustrer l'utilité du modèle présent est un échantillon constitué de trois couches. Une couche de CuInSe₂ implantée d'hydrogène qui est sandwichée entre deux couches de CuInSe₂. L'épaisseur totale de l'échantillon est de 850 μm .

IV.7.1 Simulation SRIM

Afin de déterminer la profondeur de pénétration des ions H⁺ introduit dans un échantillon monocouche monocristallin de CuInSe₂ d'épaisseur 850 μm , on a eu recours à utiliser le logiciel SRIM-2013 [40].

SRIM (Stopping and Range of Ion in the Matter) est une suite de logiciel permettant de calculer l'interaction des ions avec la matière. Le programme principal de SRIM est Transport of Ions in Matter (TRIM). SRIM est principalement utilisé dans le milieu de la recherche et de la technologie dans le domaine de l'implantation d'ions. Il est également largement utilisé dans d'autres branches de la science des matériaux de rayonnement. SRIM est basé sur la méthode de Monté –Carlo.

La vue 3-D de la distribution des ions H⁺ implantés avec une énergie de 1 MeV dans un échantillon monocristallin de CuInSe₂ de composition élémentaire stœchiométrique est montrée dans la figure (IV-10). Une structure cristalline de CuInSe₂ de densité massique 5.77g/cm³ a été supposée. La simulation est réalisée pour une quantité 10000 ions H⁺. On remarque que l'impact des ions d'hydrogène se fait sentir en profondeur de l'échantillon, et non auprès de la surface. L'échantillon peut être vu comme étant formé de trois couches que l'on ne peut pas séparer l'un des autres. Pour extraire le coefficient d'absorption d'uniquement la couche





Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA

pour les Multicouches

implantée en connaissant celui du monocouche de départ (CuInSe_2), on a supposé la géométrie de la cellule photoacoustique que l'on montre dans la figure (IV-11).

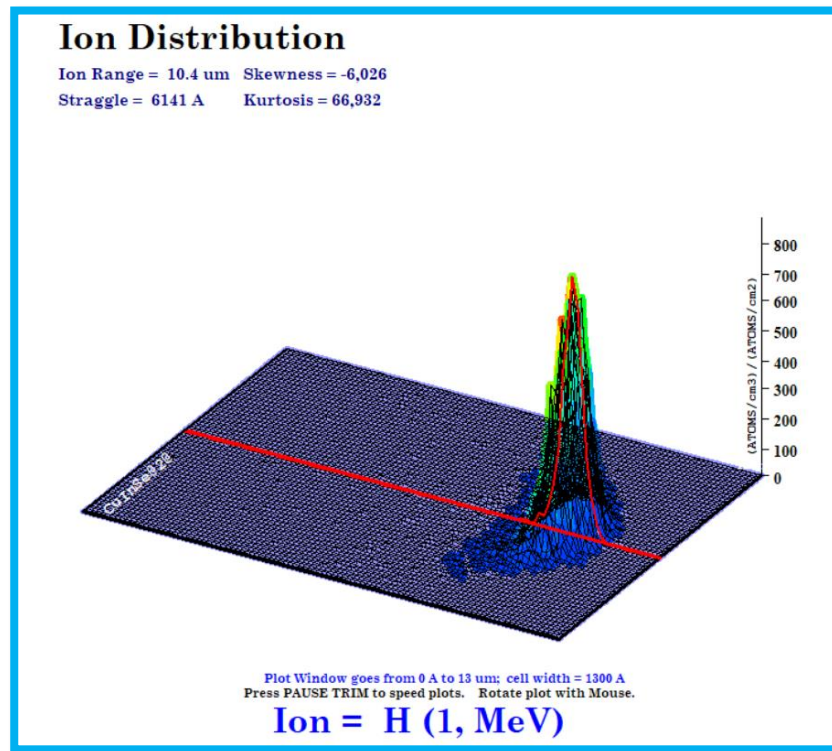


Figure (IV-10) : Vue 3-D de SRIM-2013 du profil des implants de 1 MeV H^+ dans CuInSe_2 .

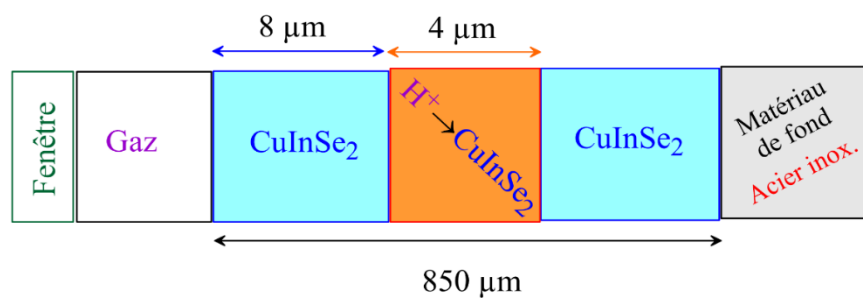
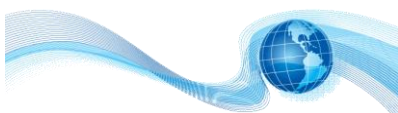


Figure (IV-11) : Géométrie de la cellule photoacoustique représentant un échantillon à trois couches.





IV.7.2 Mesures des spectres PA

La figure (IV-12) montre des courbes comparatifs de la réponse d'amplitude du signal photoacoustique mesurée dans la région spectrale auprès du bord fondamental de CuInSe_2 avant et après le processus de l'implantation ionique.

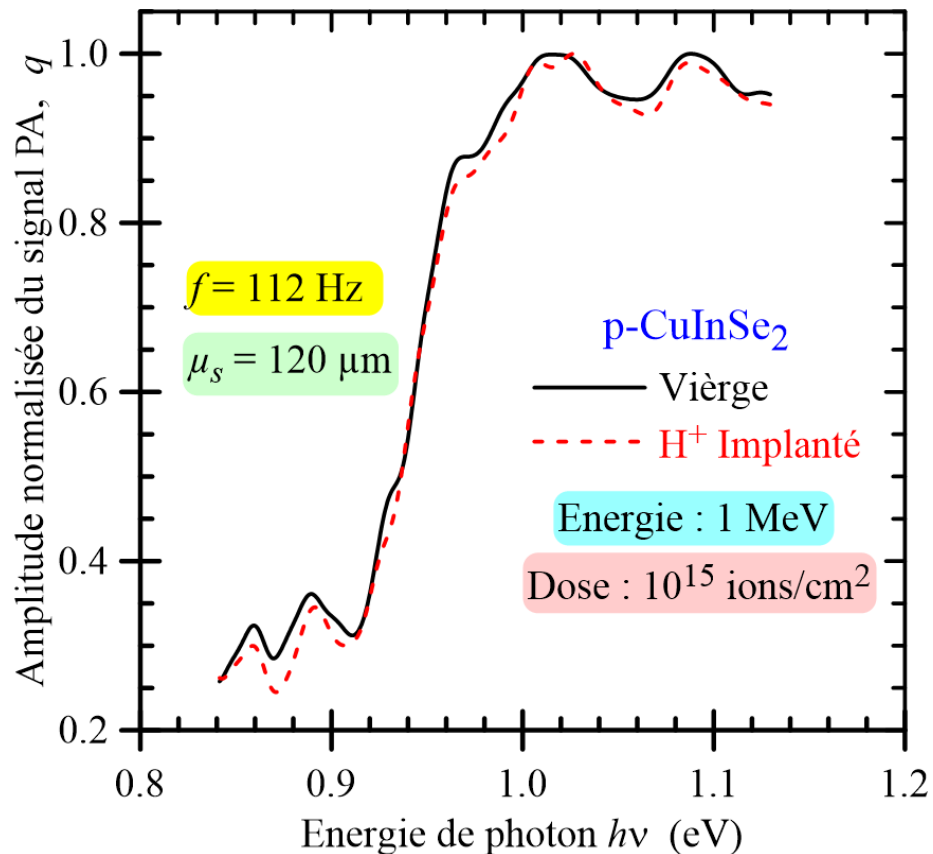
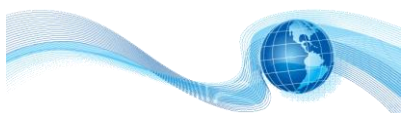


Figure (IV-12) : Courbes comparatives de la réponse normalisée d'amplitude du signal PA mesurée avant et après l'introduction de 1 MeV d'ions H^+ dans le monocouche monocristallin de CuInSe_2 .

D'une première vue, on observe que l'introduction d'hydrogène avec une énergie de 1 MeV d'une dose de $10^{15} \text{ ions/cm}^2$ a peu d'effets sur le comportement spectral de CuInSe_2 . Cependant, un examen plus approfondi de la distribution spectrale déterminée du coefficient d'absorption à l'aide du présent modèle révèle de nombreux changements. Ceci est illustré sur





la figure (IV-13). On voit également le cas où les réflexions optiques ont été négligées. En conséquence, on obtient non seulement un coefficient d'absorption plus élevé, mais également une meilleure résolution des épaulements, caractéristiques des niveaux de défauts [23-27, 34-39].

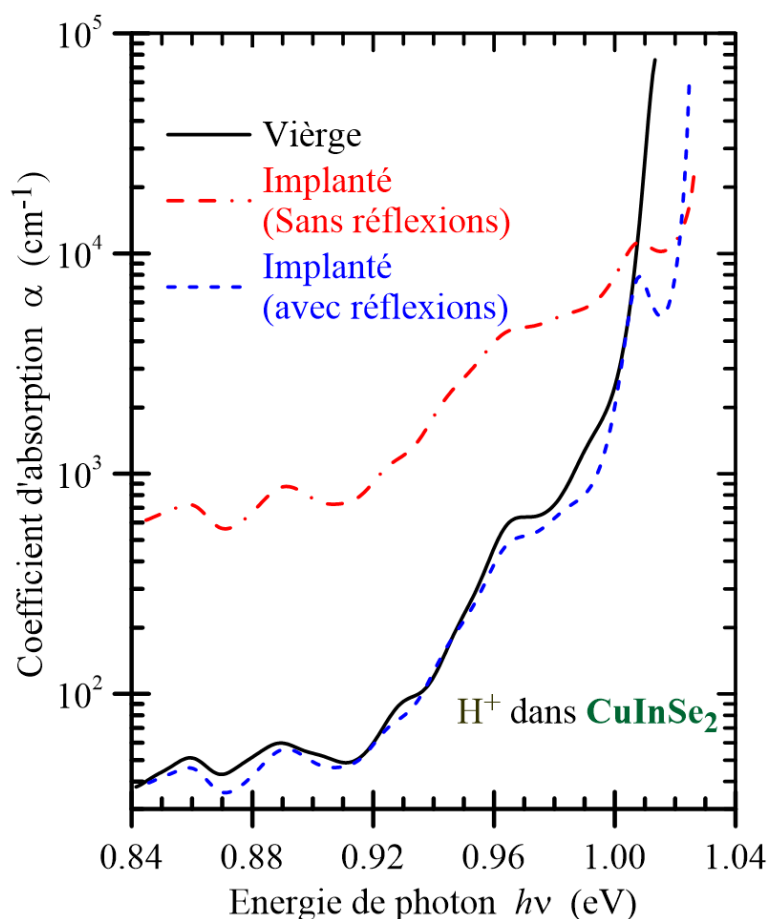
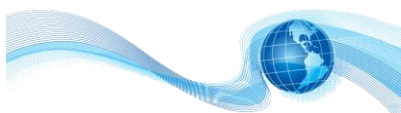


Figure (IV-13) : Distribution spectrale du coefficient d'absorption déterminée à partir des spectres photoacoustique en utilisant le modèle PA à proximité du bord fondamental.

IV.8 Conclusion

La partie expérimentale de ce travail a été décrite dans ce chapitre. Au départ, l'instrumentation de notre spectromètre de photoacoustique a été décrite en détails. Ensuite, on a présenté les échantillons ainsi que leurs préparations que l'on utilisé dans ce travail. Une



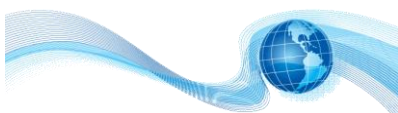


Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA **pour les Multicouches**



plateforme d'utilisation (friendly and easy to use) travaillant sous un système d'exploitation WINDOWS en utilisant le langage de programmation C⁺⁺ a été décrite.

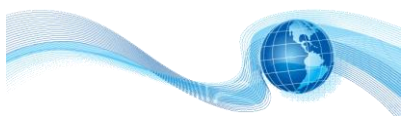
Trois applications expérimentales spécifiques sont fournies pour vérifier les performances du présent modèle. Contrairement aux techniques spectroscopiques conventionnelles, la méthode photoacoustique est connue pour sa haute détectabilité dans la région de faible absorption. Par conséquent, les applications incluent les cas d'un seul échantillon transparent, d'un monocristal solide mince et d'une couche enterrée dans un échantillon à trois couches.





Références

- [1] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [2] J. Zakrzewski, N. Chigarev, V. Tournat, V. Gusev, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 199.
- [3] A. Zegadi, M.A. Slifkin, M. Djamin, R.D. Tomlinson, H. Neumann, *Sol. State Commun.* 83 (1992) 587.
- [4] M. Malinski, L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* 19 (2011) 46.
- [5] F.Z. Satour, A. Zegadi, *Proc. 25th Europ. Photovolt. Sol. Ener. Conf., 5th World Conf. Photovolt. Ener. Conv., Valencia (Spain), 6 – 9 Sept. 2010, (2010) p. 3418.*
- [6] H. Benamrani, F.Z. Satour, A. Zegadi, A. Zouaoui, *J. Lumin.* 132 (2012) 305.
- [7] H.K. Michaelian, *Photoacoustic Infrared Spectroscopy*, Wiley, New Jersey, 2003.
- [8] N. Al-Hosiny, A. Badawi, M.A.A. Moussa, R. El-Agmy, S. Abdallah, *Int. J. Nanopart.* 5 (2012) 258.
- [9] S. Abdallah, T.A. El-Brolossy, S. Negm, H. Talaat, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 153 (2008) 199.
- [10] L. Romano, V. Privitera, C. Jagadish, *Defects in Semiconductors: Semiconductors and Semimetals*, Volume 91, Elsevier, 2015.
- [11] J.F. Ziegler (Ed.), *Ion Implantation: Science and Technology*, Academic, Boston, 1988.
- [12] A. Zegadi, I.S. Al-Saffar, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 4095.
- [13] L. Luciani, M. Marinelli, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, and S. Martellucci, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2745.
- [14] U. Zammit, M. Marinelli, F. Scudieri, and S. Martellucci, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 830.



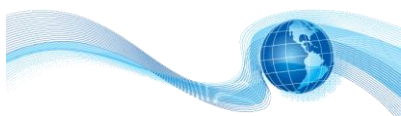


Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA

pour les Multicouches



- [15] N. Takabatake, T. Kobayashi, Y. Show, T. Izumi, Mater. Sci. Eng. B 91-92 (2002) 186.
- [16] Y. Akaki, N. Ohryoji, A. Fukuyama, K. Yoshino, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima, T. Ikari, Thin Sol. Films 480-481 (2005) 250.
- [17] F.Z. Satour, A. Zegadi. Luminescence 132 1688–1694 (2012).
- [18] M.A. Green, *Third generation photovoltaics: Advanced solar energy conversion*, Springer, Berlin, 2006.
- [19] M.H. Amerioun, M.E. Ghazi, M. Izadifard, and B. Bahramian, Eur. Phys. J. Plus 131 (2016) 113.
- [20] S. Lugo, Y. Sanchez, M. Neuschitzer, H. Xie, C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, Y. Pena and E. Saucedo, Thin Sol. Films 582 (2015) 74.
- [21] S.E. Donnelly, J.A. Hinks, P.D. Edmondson, R.D. Pilkington, M.V. Yakushev, R.C. Birtcher, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 242 (2006) 686.
- [22] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 7 (1999) 311.
- [23] F.Z. Satour, A. Zegadi, Infrared Phys. Technol. 96 (2019) 238.
- [24] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 83.
- [25] A. Zegadi, M.V. Yakushev, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 41-42 (1996) 295.
- [26] A. Zegadi, A.ouaheb Zegadi, E. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 247.
- [27] A. Zegadi, M. Rouha and F.Z. Satour, Cryst. Res. Technol. 50 (2015) 49.
- [28] M.V. Yakushev, J. Krustok, M. Grossberg, V.A. Volkov, A.V. Mudryi and R.W. Martin, J. Phys. D Appl. Phys. 49 (2016) 105108.



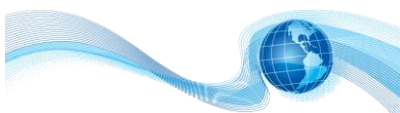


Chapitre IV : Applications Expérimentales du Modèle PA

pour les Multicouches



- [29] M.V. Yakushev, I.I. Ogorodnikov, V.A. Volkov, and A.V. Mudryi, J. Vac. Sci. Technol. A. 29 (2011) 051201.
- [30] K. Otte, G. lippold, D. Hirsch, R.K. Gebhardt, T. Chassé, Appl. Surf. Sci. 179 (2001) 203.
- [31] A. Zegadi, M.A. Slifkin, R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. 65 (1994) 2238.
- [32] M. Djabar, *Etude et réalisation d'une cellule robotique d'imagerie photothermique et son application dans la caractérisation de quelques semiconducteurs ternaires*, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2019.
- [33] R.D. Tomlinson, Solar Cells 16 (1986) 17.
- [34] A. Benhenni, *Etude sur les défauts chimiques profonds dans le composé CuInSe₂*, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2019.
- [35] F.Z. Satour, A. Zegadi, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 436.
- [36] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 73.
- [37] F.Z. Satour, A. Zegadi, Infrared Phys. Technol. 105 (2020) 103194.
- [38] M. Djabar, F.Z. Satour, A. Zegadi, M.V. Yakushev, Infrared Phys. Technol. 100 (2019) 37.
- [39] A. Benhenni, F.Z. Satour, A. Zouaoui, A. Zegadi, Infrared Phys. Technol. 99 (2019) 172.
- [40] J.F. Ziegler, SRIM-2013, srim.org.





CONCLUSION GENERALE





Conclusion Générale

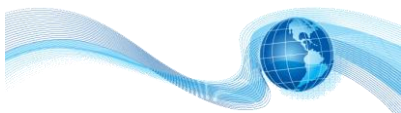
La spectroscopie de photoacoustique offre une grande sensibilité dans la région de faibles absorptions dans l'étude des matériaux et dispositifs semiconducteurs contrairement aux autres techniques spectroscopiques conventionnelles.

Le travail réalisé dans cette thèse a pour objectif d'étudier l'effet photoacoustique généré par des échantillons semiconducteurs à l'état solide. L'attention principale est donnée aux échantillons à multiple couches. Plusieurs tentatives ont été rapportées dans la littérature, mais chacune était conçue spécifiquement pour certains types de matériaux. Aucun modèle n'a été de manière globale. En plus, en recherchant dans la littérature, on ne trouve pas de modèles qui tiennent compte des réflexions thermiques et optiques aux interfaces des différentes couches. Le modèle SPA que l'on a présenté permet de séparer le spectre d'absorption de n'importe quelle couche d'un échantillon composé de multiples couches en se basant sur les mesures photoacoustiques.

A cet effet, une relation du signal photoacoustique normalisé d'amplitude a été dérivée pour le cas d'échantillons à multiple couches en tenant compte des réflexions aux différentes interfaces de la cellule photoacoustique. Le modèle ainsi développé est important dans l'analyse des spectres d'absorption des matériaux, en général, et les semiconducteurs, en particulier, en connaissant l'importance des informations que l'on peut obtenir des queues d'absorption dans l'optimisation des dispositifs.

Il a été montré que lorsque le nombre de couches augmente, les réflexions améliorent et renforcent la réponse PA. Dans les films minces, l'effet des réflexions est significatif et sa négligence introduit des erreurs dans l'estimation du coefficient d'absorption. L'importance du modèle actuel réside dans son utilisation pour séparer l'absorption de toute couche inconnue d'un échantillon multicouche, rendant possible l'analyse de ses propriétés optiques.

Un logiciel a été conçu en utilisant le langage C⁺⁺. Le logiciel fournit une plateforme simple à utiliser, structurée, flexible et avec tous les détails nécessaires pour la simulation théorique du modèle photoacoustique d'échantillons à multiple couches et l'interprétation des résultats expérimentaux.





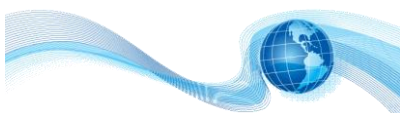
Conclusion Générale

L'efficacité du modèle pour déterminer le coefficient d'absorption d'une couche inconnue particulière d'échantillons multicouches a été vérifiée à l'aide de quelques exemples fournis, en particulier dans la région à faible absorption des matériaux.

Le présent modèle a été appliqué au premier lieu sur un échantillon transparent de verre. On a montré l'importance de prendre en considération l'effet des réflexions optiques aux interfaces de l'échantillon malgré la nature optique de l'échantillon. Le deuxième exemple expérimental est celui d'un échantillon monocristallin mince de CuInSe_2 . Le modèle actuel indique une nouvelle limite pour négliger l'effet des réflexions. À base de mesures SPA, il a été possible de séparer le spectre optique d'une couche implantée de celui du substrat.

En perspectives, il reste beaucoup à améliorer dans la plateforme du présent modèle des deux côtés celui d'accès et celui d'utilisation.

Les données spectroscopiques révèlent une mine d'informations sur les processus physiques impliquant des rayonnements. Ce modèle ainsi développé dans le cadre de cette thèse constituera un outil essentiel d'analyse et de caractérisation des matériaux et dispositifs constitués de plusieurs couches que l'on espère élaborer au sein de notre laboratoire.





Annexe N° 1

Constantes Physiques



Annexe N° 2

Production Scientifique



Annexe N° 3

Article





Annexe N° 1

Constantes Physiques





Propriétés de quelques matériaux utilisés dans la simulation.

	Conductivité thermique	Densité ρ (kg/m ³)	Chaleur spécifique C_p (J/kg.K)	Diffusivité Thermique β (m ² /s)	Longueur de diffusion thermique μ (m)	
Echantillon	κ (W/m.K)				$f = 112$ Hz	$f = 20$ Hz
Verre Royal	1.05	2600	670	6.07×10^{-7}	4.15×10^{-5}	9.79×10^{-5}
CuInSe ₂	8.6	5770	294	5.07×10^{-6}	1.2×10^{-4}	2.84×10^{-4}
Si	156	2329	713	9.39×10^{-5}	4.97×10^{-4}	12.22×10^{-4}
SiO ₂	1.4	2270	840	7.34×10^{-7}	4.56×10^{-5}	1.08×10^{-4}
CdS	27.2	4820	368.8	1.53×10^{-5}	2.08×10^{-4}	4.93×10^{-4}
ZnO	50	5600	472	1.89×10^{-5}	2.31×10^{-4}	5.49×10^{-4}
ITO	5	7140	362.36	1.9×10^{-6}	7.41×10^{-5}	1.75×10^{-4}
Mo	138	10220	250000	5.4×10^{-8}	1.24×10^{-5}	2.93×10^{-5}
Air	0.0258	1.19	1000	2.17×10^{-5}	2.48×10^{-4}	5.87×10^{-4}
Quartz	0.92	2660	787	4.4×10^{-7}	3.54×10^{-5}	8.36×10^{-5}
Acier inoxydable	13.8	7500	503	3.66×10^{-6}	1.02×10^{-4}	2.41×10^{-4}





Annexe N° 2

Production Scientifique





Production Scientifique

Publication

- ✚ **Abderrezzak Kesmia**, Fatima Zohra Satour and Ameer Zegadi, "Spectral absorption coefficient extraction of an unknown layer from photoacoustic measurements of multilayered semiconductors", *Infrared Physics & Technology*, Vol. 108 (2020) 103348.
doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103348
ISI Thomson Reuters Impact Factor (2019): 2.379



Communications internationales

- ✚ **A. Kesmia** et A. Zegadi, "Etude de l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs composés de deux couches", *Int. Conf. Optics ICO2013*, Sétif (Algérie), du 21 au 23 avril, (2013). <http://www.univ-setif.dz>
- ✚ **Abderrezzak Kesmia**, Ameer Zegadi, "Photoacoustic spectroscopy analysis of xenon implanted CuInSe₂", *Int. Conf. Mater. Sci. ICMS2018*, 12-14 Sep. (2018), Sétif (Algeria). <http://www.univ-setif.dz/OCS/ICMS2018/ICMS/index>



Titre de thèse : Propriétés Optiques d'Echantillons Multicouches par la Spectroscopie Photoacoustique.

Résumé :

Dans cette thèse, une relation mathématique pour le signal photoacoustique normalisé d'amplitude a été dérivée afin de déterminer le spectre du coefficient d'absorption optique de n'importe quelle couche d'échantillons multicouches. Le modèle actuel, contrairement à ceux rapportés dans la littérature qui sont généralement pour des cas spécifiques selon des propriétés optiques de l'échantillon, prend en considération les paramètres géométriques de l'échantillon, ceux de la cellule photoacoustique, les réflexions thermiques ainsi que les multiples réflexions de la lumière aux différentes interfaces. Un programme informatique a été développé pour extraire la distribution spectrale du coefficient d'absorption de la couche spécifique. Afin d'évaluer les performances du présent modèle, on présente les résultats obtenus de trois applications expérimentales particulières, qui incluent le cas d'un échantillon monocouche de verre transparent, d'un monocristal solide et mince de CuInSe_2 et celui d'un échantillon à trois couches.

Mots-Clés : Spectroscopie de photoacoustique ; Multicouche ; Propriétés optiques ; Coefficient d'absorption ; CuInSe_2 ; Verre crown.



Thesis title: Optical Properties of Multilayer Samples by Photoacoustic Spectroscopy.

Abstract:

In this thesis, a mathematical relationship for the normalized photoacoustic amplitude signal was derived aiming at the determination of the optical absorption coefficient spectrum of any layer of multilayer samples. The current model, unlike those reported in the literature which are generally for specific cases depending on the optical properties of the sample, takes into account the geometric parameters of the sample, those of the photoacoustic cell, thermal reflections as well as multiple reflections of light at different interfaces. A computer program has been developed to extract the spectral distribution of the absorption coefficient of the specific layer. In order to evaluate the performance of this model, we present the results obtained from three particular experimental applications, which include the case of a single-layer sample of transparent glass, of a solid and thin single crystal of CuInSe_2 and that of a sample composed of three layers.

Keywords: Photoacoustic spectroscopy; Multilayer; Optical properties; Absorption coefficient; CuInSe_2 ; Crown glass.



عنوان الرسالة: الخصائص البصرية للعينات متعددة الطبقات بواسطة التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي.

ملخص:

في هذه الرسالة، تم تطوير علاقة نظرية رياضية لإشارة السعة الضوئية-الصوتية الطبيعية لتحديد طيف معامل الامتصاص البصري لأي طبقة من العينات متعددة الطبقات. النموذج الحالي، على عكس تلك الواردة في الأعمال السابقة والتي تتعلق بشكل عام بحالات محددة اعتماداً على الخصائص البصرية للعينات، يأخذ في الاعتبار المعلمات الهندسية للعينات، وتلك الخاصة بالخلايا الضوئية، والانعكاسات الحرارية وكذلك انعكاسات متعددة للضوء في واجهات مختلفة. تم تطوير برنامج كمبيوتر لاستخراج التوزيع الطيفي لمعامل الامتصاص للطبقة المحددة. من أجل تقييم أداء هذا النموذج، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من ثلاث تطبيقات تجريبية معينة، والتي تشمل حالة عينة أحادية الطبقة من الزجاج الشفاف، وبلورة مفردة صلبة ورقيقة من CuInSe_2 وعينة بها ثلاث طبقات.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي الضوئي-الصوتي، متعددة الطبقات، الخصائص البصرية، معامل الامتصاص، CuInSe_2 ، زجاج كراون.