

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie Mécanique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie Mécanique

Spécialité : Énergétique

Par

- Djellal Marouane
- Mebarki Aymen

Intitulé

Étude de la corrélation des propriétés physiques des quaternaires
 $Cu_2-II-IV-VI_4$ par la méthode des moindres carrés

Soutenu le : 03 / 07 / 2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M. Bentoumi Mohammed</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Benmakhlouf Abdelfateh</i>	<i>MAB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Daoud Salah</i>	<i>Prof</i>	<i>Co-encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Mezouar Rabie</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenu, et à l'intérêt qu'ils ont porté pour mes études, je ne les remercierai jamais Assez, pour tout ce qu'ils m'ont fait.

A mes très chers frères et ma petite sœur

A toute ma famille

A mes amis

A mes promoteurs

ملخص :

في هذه المذكرة نقوم بدراسة العلاقة بين الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية و البصرية لعائلة المواد $Cu_2-II-IV-VI_4$ ، هذه المواد المخصصة للطاقة الشمسية الكهروضوئية قد أخذت لها مكانا ذا أهمية كبيرة في الأبحاث خلال السنوات الأخيرة. بالإستعانة على قاعدة التقريب بناءً على طريقة المربعات الصغرى، حددنا نماذج الضبط التي تبرر العلاقة بين الخصائص المختلفة، و استخراج المعادلة الرياضية , و قد وجدنا معاملات الارتباط قريبة من 1 وهذا الذي يؤكد النماذج الموجودة.

Résumé :

Ce mémoire est réalisé pour l'étude de la corrélation entre les paramètres physiques, mécaniques et optique de la famille des matériaux $Cu_2-II-IV-VI_4$, ces matériaux destinés à l'énergie solaire photovoltaïque ont un grand essor dans ces dernières années. A la base d'approximation fondée sur la méthode des moindres carrés, on a déterminé les modèles d'ajustement qui justifient la dépendance entre les différentes propriétés, les coefficients de corrélation sont proche de 1 ce qui favorise les modèles trouvés.

Abstract:

This memory is carried out for the study of the correlation between the physical, mechanical and optical parameters of the family of materials $Cu_2-II-IV-VI_4$, these materials intended for photovoltaic solar energy have great development in recent years. At the base of approximation based on the least square method, we determined the adjustment models that justify the dependence between the different properties, the correlation coefficients are close to 1 which favorise the models found.

SOMMAIRE

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Dédicace	I
Résumé	II
Sommaire	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Energie solaire et cellules photovoltaïques

I.1. Introduction	3
I.2. Les énergies renouvelables.....	3
I.2.1. L'énergie solaire.....	3
I.2.1.1. Soleil.....	4
I.2.1.2. Le rayonnement solaire.....	5
I.2.1.3. Les différents types de rayonnement.....	6
a) Le rayonnement direct.....	6
b) Le rayonnement diffus.....	6
c) Le rayonnement réfléchi.....	7
d) Le rayonnement global.....	7
I.3. La cellule photovoltaïque.....	7
I.3.1. Historique.....	8
I.3.2. Définition.....	8
I.3.3. Le principe des cellules PV.....	9
I.3.4. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	9
I.3.5. Les différents types des cellules PV.....	10

I.3.5.1. Les cellules de première génération.....	10
a) Cellule en silicium monocristallin.....	10
b) Cellule en silicium polycristallin.....	11
I.3.5.2. Les cellules de deuxième génération.....	12
I.3.5.3. Les cellules de troisième génération.....	13
I.4. Éléments chimiques.....	14
I.4.1. Cellules solaires et matériaux.....	14
I.4.2. Le PV en couches minces.....	16
I.4.3. Propriétés et structures	16
I.4.3.1. Structures cristallines.....	16
I.4.3.2. Diagramme de phase.....	17

Chapitre II : Approximation des fonctions au sens des moindres carrées

II.1. Introduction.....	20
II.2. Droite des moindres carrés.....	20
II.3. Notion de covariance.....	22
II.4. Ajustement linéaire.....	23
II.4.1. Calcul des constantes de la droite de régression $D(Y/X)$	24
II.4.2. Coefficient de corrélation.....	27
II.4.3. Propriétés.....	28
II.5. Interpolation polynôme.....	29

Chapitre III: Analyse des données

III.1. Introduction	33
III.2. Propriétés en étude.....	33
III.3. Traitement des résultats et corrélation.....	36
Conclusion.....	51
Références.....	52

Liste des figures

Chapitre I : Energie solaire et cellules photovoltaïques

Figure.I.1 : Soleil.	4
Figure.I.2 : a) Rayonnement solaire; b) Spectres du corps noir à la température d'environ 6000K.	5
Figure.I.3 : Différentes composantes du rayonnement solaire.	6
Figure.I.4 : Puce de silicium monocristalline.	11
Figure. I. 5 : (a), (b) Réseaux périodique dans le silicium cristallin et aléatoire dans le silicium amorphe. • Hydrogène • Silicium , et (c) Cellule amorphe.	12
Figure.I.6 : Plaquettes et cellules de silicium monocristallin et multicristallin.	13
Figure.I.7 : Structures cristallines de $Cu_2ZnSnSe_4$ de type kesterite et stannite .	17
Figure.I.8 : Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se d'après Maeda et al.	18

Chapitre II : Approximation des fonctions au sens des moindres carrées

Figure.II.1 : Diagramme de dispersion et la droite des moindres carrés.	20
Figure II.2 : La covariance et la variabilité.	22
Figure II.3 : La droite la plus proche possible de chacun des points, et le résidu.	24
Figure II.4 : Transformation d'équations non-linéaires en formes linéaires.	26
Figure II.5. Quelques exemples typiques avec r approximatif.	27
Figure II.6 : La zone d'acceptation ou de refus de l'ajustement linéaire.	28
Figure.II.7 : Diagramme Y par rapport à X et la droite des moindres carrés.	29
Figure.II.8 : Diagramme Y par rapport à X et la droite des moindres carrés.	31

Chapitre III: Analyse des données

Figure III.1 : Module de rigidité en fonction de a_{eff}	36
Figure III.2 : Représentation du module de compressibilité par rapport g	38
Figure III.3 : Evolution de B en fonction de la microdureté H	39
Figure III.4 : tendance du module de compressibilité B par rapport k	40
Figure III.5 : Dépendance entre B et M	42
Figure III.6: Courbe de dépendance entre B et T_m	43
Figure III.7 : Courbe de dépendance entre E_g et a_{eff}	44
Figure III.8 : Courbe de dépendance entre E_g et la densité g	45
Figure III.9 : Représente graphique de l'énergie de gap E_g par rapport la masse M	46
Figure III.10: représentation graphique de n par rapport à a_{eff}	48
Figure III.11: Représentation de n par rapport g	49
Figure III.12: Représentation graphique de n par rapport la masse M	50

Liste des tableaux

Chapitre I : Energie solaire et cellules photovoltaïques

Tableau I.1 : Abondance par unité atomique des éléments utilisés pour différents applications des cellules solaires (%)	15
--	----

Chapitre III: Analyse des données

Tableau III.1 : Matériaux de la dépendance famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$	34
Tableau III.2 : Paramètre de maille effectif et structures cristallines pour la famille des semiconduteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$	35
Tableau III.3. : Module de rigidité et a_{eff} pour différents matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$	35
Tableau III.4: La densité ρ , le module de compressibilité B théorique, B approché, et erreur d'ajustement	37
Tableau III .5 : Données du module de compressibilité et la microdureté H	38
Tableau III.6: Données du module de compressibilité B par rapport à la conductivité thermique k	39
Tableau III.7: Données du module de compressibilité B et la masse M	41
Tableau III.8: Module de rigidité par rapport la température de fusion T_m	43
Tableau III.9: Données théoriques et calculées de l'énergie de Gap en fonction de a_{eff}	44
Tableau III.10: Données expérimentales de l'énergie de gap E_g et les valeurs trouvées à partir du modèle d'ajustement en fonction de la densité ρ , ainsi que l'erreur commise	45
Tableau III.11: Données expérimentales de l'énergie de gap E_g et les valeurs trouvées à partir du modèle d'ajustement en fonction de la masse M , ainsi que l'erreur commise	46
Tableau III.12: Indice de réfraction n et a_{eff}	47
Tableau III.13: Indice de réfraction n et la densité ρ pour divers matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$.	48
Tableau III.14: Indice de réfraction n et la masse M	49

Introduction générale

La diminution des sources énergétiques traditionnelles telle que (pétrole, gaz...) due à une utilisation croissante, et la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à développer de nouvelles sources d'approvisionnement, entraîne que l'étude des énergies renouvelables met une importance cruciale pour les années à venir [1, 2].

Ces énergies renouvelables purement non polluantes et gratuites, prennent de plus en plus une grande partie de l'intérêt de l'humanité dans le cadre de la consommation de l'énergie.

Le soleil occupe la place la plus importante parmi ces sources énergétiques. Il fournit Chaque jour à la terre, par son rayonnement, une énorme quantité énergétique pour nos activités d'aujourd'hui. Le stockage de cette énergie est l'une des préoccupations majeures de la recherche scientifique des énergies renouvelables, à l'heure actuelle. Le rayonnement du Soleil se transforme directement en électricité à l'aide de dispositifs appelés cellules Solaires [1, 2].

Le but du présent mémoire est de présenter les propriétés clés des semi-conducteurs quaternaires $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Un ensemble de paramètres de matériau et propriétés de ces matériaux sont examinées. On va faire une simulation des résultats obtenus théoriquement ou expérimentalement, afin de voir s'il y a de relations (corrélations) entre différentes propriétés, c'est-à-dire tirer des modèles mathématiques qui régiment la relation liant ces différents paramètres.

Donc, ce mémoire sera divisé en trois chapitres

Le premier chapitre comporte un aperçu théorique sur les énergies renouvelables et les différents types des cellules solaires utilisées dans ce domaine, et les matériaux de la famille en étude.

Dans le deuxième chapitre, on met en lumière la méthode des moindres carrés utilisé dans nos calculs à savoir la régression linéaire ou polynomiale

Le dernier chapitre reporte les différents matériaux et l'analyse des données statistiques, puis le tracé des courbes d'ajustement, nous avons fait l'analyse et la comparaison des données pour différentes propriétés physiques et mécaniques.

Finalement ce mémoire sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

I.1. Introduction

Dans ces dernières années, la recherche de nouvelles sources d'énergie est d'une grande importance. L'augmentation du coût des énergies classiques d'une part, et la limitation de leurs ressources d'autre part, font que l'énergie photovoltaïque devient de plus en plus une solution parmi les options énergétiques prometteuses à cause de ces remarquables avantages comme l'abondance, l'absence de toute pollution et la disponibilité en plus ou moins grandes quantités en tout point du globe terrestre. Actuellement, on assiste à une augmentation considérable d'intérêt pour les installations utilisant l'énergie solaire, surtout pour les applications sur des sites isolés.

I.2. Les énergies renouvelables

Les énergies fossiles proviennent de réserves qui s'épuisent. Donc être utilisé Les énergies renouvelables sont des énergies qui peuvent être renouvelées ou régénérées naturellement sans limite.

On peut citer cinq familles principales d'énergies renouvelables. Dans l'ordre d'importance de leur exploitation actuelle, ce sont [1] :

- L'énergie solaire
- L'énergie éolienne
- L'énergie hydraulique
- La biomasse
- La géothermie

I.2.1. L'énergie solaire

Le soleil est la principale source d'énergie renouvelable, Le rayonnement solaire constitue une source d'énergie gratuite et non polluante, pour cela l'énergie solaire est l'une des préoccupations majeures de la recherche scientifique en termes d'énergies renouvelables, à l'heure actuelle. En effet, Les rayons solaires sont retenus par des capteurs thermiques vitrés et sont transformés pour produire de l'énergie électrique ou pour réchauffer de l'eau destinée à un usage sanitaire.

L'exploitation de cette énergie se fait, soit par de panneaux solaires photovoltaïques, soit à l'aide de panneaux solaires thermiques. [1, 2]

Les panneaux solaires photovoltaïques sont placés sur les toits des bâtiments ou à tout autre endroit où ils pourraient être en contact direct avec le rayonnement solaire. Les panneaux solaires thermiques quant à eux, ne captent pas les rayons du soleil, mais emmagasinent plutôt la chaleur qui en est issue et la transmettent au ballon d'eau chaude pour réchauffer l'eau qui s'y trouve à travers un circuit fermé [3].

I.2.1.1. Soleil

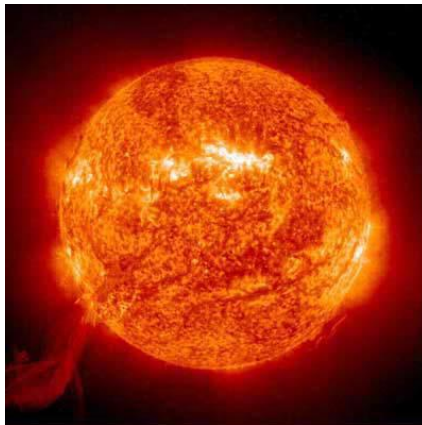


Figure.I.1 : Soleil [4]

Le soleil est considéré comme étant le cœur de notre système solaire. C'est l'étoile la plus proche de la terre, il est à l'origine de la majeure partie de l'énergie qui maintient la vie sur terre et produit l'attraction gravitationnelle nécessaire pour maintenir notre planète sur une orbite presque circulaire. La connexion et les interactions entre le soleil et la terre déterminent les saisons, les courants océaniques, la météo, le climat, les ceintures de radiation et les aurores. La distance entre la terre et soleil, est d'environ 150 millions de km. Le soleil est supposé sphérique et que le spectre du rayonnement solaire du soleil est proche de celui d'un corps noir [5]. Sa température de surface est d'environ 6000 K. Cette température de surface est maintenue par l'énergie générée par fusion nucléaire se produisant au cœur de cette grande étoile. Il est à noter que le soleil est constitué

d'environ 85% d'hydrogène et de 15% d'hélium. Sa température interne est de 15 à 20 millions de degrés Celsius. [5, 6]

I.2.1.2. Le rayonnement solaire [2, 4, 7]

Le rayonnement solaire est le rapport de chaleur au sein du système climatique (99,9%), le reste provient de l'énergie géothermique. Lors de la fusion thermonucléaire, l'hydrogène est converti en hélium, le rayonnement solaire produit 3.86×10^{26} W soit l'équivalent de l'explosion de 91.5×10^{15} tonnes de TNT

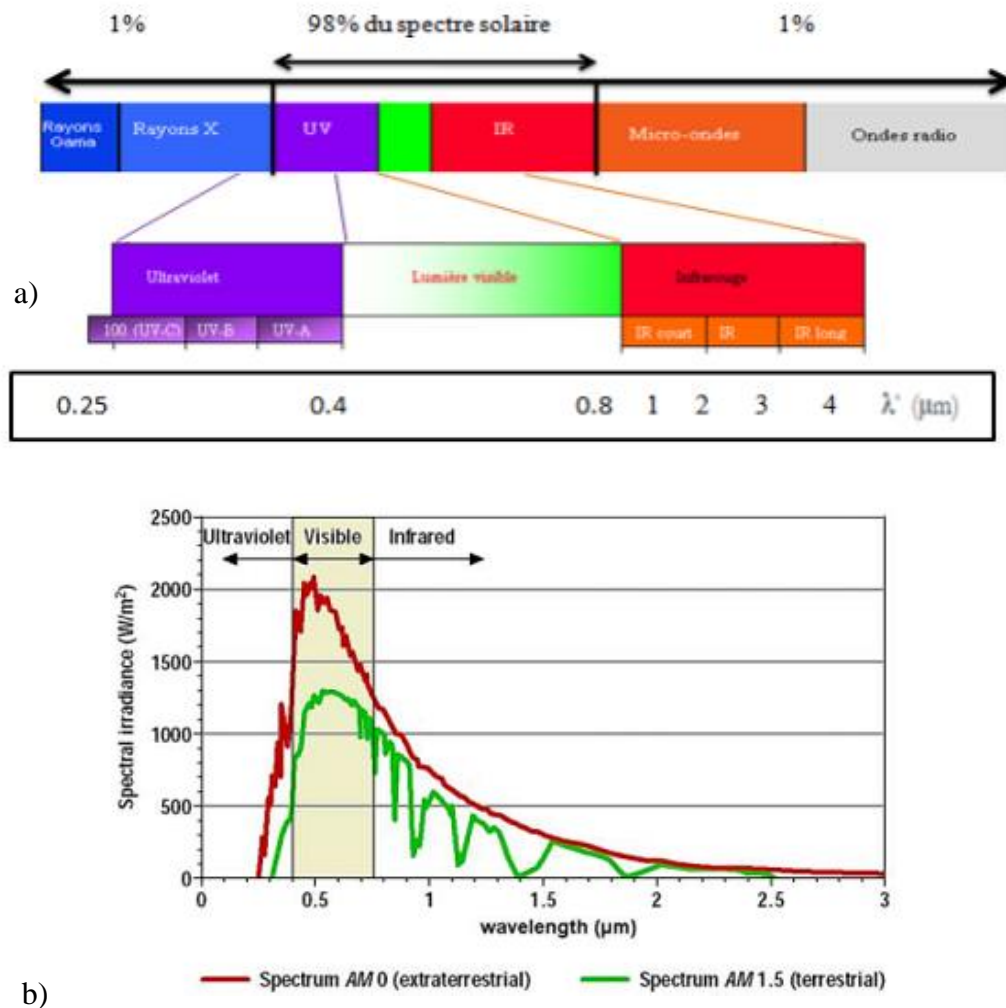


Figure.I.2 : a) Rayonnement solaire [2] ; b) Spectres du corps noir à la température d'environ 6000K, [9]

Le soleil libère une remarquable quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire ; en moyenne 1367 watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe, et la terre ne reçoit qu'une fraction minuscule de cette énergie [8]. Le spectre solaire est comparable à celui d'un corps noir à haute température, il est compris dans une bande de longueur d'onde variant de 0,25 à 4 μ m. La figure (I.2-a) nous montre une illustration de la distribution du rayonnement solaire selon la longueur d'onde, et dans la figure (I.2-b) on montre que le maximum d'intensité se situe à 0.5 μ m, tandis que l'intervalle utile de longueur d'onde s'étend entre 0.4 et 0.8 μ m.

I.2.1.3. Les différents types de rayonnement

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est absorbé et diffusé vers le sol, On distingue plusieurs composantes [10] :

e) Le rayonnement direct

C'est le rayonnement solaire atteignant directement la surface terrestre depuis le soleil et celui qui traverse l'atmosphère sans subir de modifications. On peut dire qu'il représente le rayonnement solaire incident sur un plan donné provenant d'un angle solide centré sur le disque solaire.

f) Le rayonnement diffus

Le rayonnement diffus est le rayonnement émis par des obstacles (nuages, sol, bâtiments) et provient de toutes les directions. Les deux rayonnements direct et diffus sont illustrés sur la figure suivante :

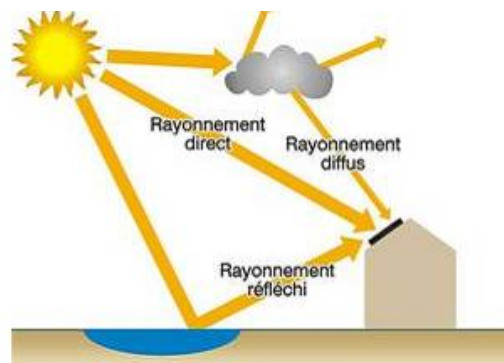


Figure.I.3 : Différentes composantes du rayonnement solaire [11]

La conversion photovoltaïque utilisant les modules photovoltaïques (PV) convertit aussi bien le rayonnement direct que le rayonnement diffus.

g) Le rayonnement réfléchi

C'est la fraction du rayonnement incident diffusée ou réfléchi par le sol et les nuages. Ce terme étant généralement réservé au sol, c'est une valeur moyenne de leur réflectance pour le rayonnement considéré et pour tous les angles d'incidences possibles.

h) Le rayonnement global

Le rayonnement global est l'éclairement énergétique d'une surface inclinée, étant égal à la superposition des trois composantes du rayonnement : direct, diffus et réfléchi.

Les rayonnements solaires sont capturés par des dispositifs destinés à l'absorption et la conversion en énergie solaire, on note ici les deux types les plus connus de capteurs solaires [2]

- Le capteur solaire thermique qui absorbe le flux solaire pour le convertir en énergie thermique et le transférer à un fluide caloporteur (air, eau). Dans le capteur solaire thermique « à eau », l'eau circule dans des tubes. Dans le capteur solaire thermique « à air », c'est de l'air qui circule et qui s'échauffe au contact des absorbeurs.
- Le capteur solaire photovoltaïque, reçoit l'énergie solaire pour la convertir en énergie électrique.

I.3. La cellule photovoltaïque

Les systèmes photovoltaïques sont utilisés depuis longtemps. Le terme « photovoltaïque » souvent abrégé par « PV », a été formé à partir des mots « photo » un mot grec signifiant lumière et « Volta » le nom du physicien italien Alessandro Volta l'inventeur de la pile électrochimique en 1800. L'effet photovoltaïque est la conversion directe de l'énergie solaire en électricité [12]. Alors, L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie saisie du soleil en électricité, et de transporter dans un matériau semi-conducteur, des charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Cette transformation (effet photovoltaïque) est sans action mécanique, sans bruit, sans pollution et sans combustible. Le

photovoltaïque constitue dans nos jours une voie d'avenir pour la production d'énergie électrique renouvelable. La puissance d'énergie photovoltaïque installée dans le monde approchait les 15 GWc (Géga watt crête) en 2008 [6] et connaît une forte croissance. Dans ce qui suit, on a apporté quelques données concernant les cellules photovoltaïques.

I.3.1. Historique [13] (pour un plus de détail voir les Refs [6, 14])

Quelques dates de l'histoire du photovoltaïque :

- 1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet photovoltaïque.
- 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire.
- 1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.
- 1958 : Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
- 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.
- 1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4 000 km en Australie.

I.3.2. Définition [15]

La cellule solaire ou cellule photovoltaïque (CPV) porte aussi le nom « photopile solaire », est l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Elle est composée d'un matériau semiconducteur capable de convertir directement la lumière incidente en électricité, son principe de fonctionnement repose sur « l'effet photovoltaïque ».

I.3.3. Le principe des cellules PV [16]

Ces matériaux comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p . L'hors d'un contact entre la première et la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p .

La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . Une jonction (dite $p-n$) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p , une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi un pair électron - trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel

On peut citer alors les trois processus qui peuvent se produire lors de l'interaction rayonnement / semiconducteur par [6]:

- L'absorption fondamentale qui représente le passage d'un électron d'un état occupé de la bande de valence à un état vide de la bande de conduction après l'absorption d'un photon,
- L'émission spontanée qui représente le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence avec émission d'un photon,
- L'émission stimulée qui représente le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence suite à l'absorption d'un photon avec l'émission d'un deuxième photon.

I.3.4. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque [12]

Avantages :

- Energie indépendante, le combustible (le rayonnement solaire) est renouvelable et gratuit.
- L'énergie photovoltaïque est une énergie propre et non-polluante qui ne dégage pas de gaz à effet de serre et ne génère pas de déchets.

- Génère l'énergie requise.
- Réduit la vulnérabilité aux pannes d'électricité.
- L'extension des systèmes est facile, la taille d'une installation peut aussi être augmentée par la suite pour suivre les besoins de la charge.
- La revente du surplus de production permet d'amortir les investissements voir de générer des revenus.
- Entretien minimal.
- Aucun bruit.

Inconvénients :

- La fabrication des panneaux photovoltaïques relève de la haute technologie demandant énormément de recherche et développement et donc des investissements coûteux.
- Les rendements des panneaux photovoltaïques sont encore faibles.
- Nécessite un système d'appoint (batteries) pour les installations domestiques.
- Le coût d'investissement sur une installation photovoltaïque est cher.

I.3.5. Les différents types des cellules PV [17]

On distingue trois générations selon leur technologie de fabrication. La plupart des cellules solaires disponibles sur le marché mondial, sont à base de silicium, soit du type mono, polycristallin ou amorphe.

I.3.5.1. Les cellules de première génération

Elles sont basées sur une seule jonction P utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. On différencie les cellules en silicium monocristallin et polycristallin.

c) Cellule en silicium monocristallin

Le silicium cristallin est actuellement le choix le plus populaire pour les cellules commerciales bien que beaucoup d'autres matériaux soient disponibles. Le terme « cristallin » implique que tous les

atomes dans le matériau PV actif font partie d'une structure cristalline simple où il n'y a aucune perturbation dans les arrangements ordonnés des atomes [18].



Figure.I.4 : Puce de silicium monocristalline [14]

Le silicium monocristallin est le Matériau le plus répandu, présentant un bon rendement à fort et moyen éclairage, il est à la base des panneaux « terrestres » les plus performants après ceux à l'arséniure de gallium [7].

- Rendement électrique des panneaux : 15 à 20 % STC (Standard Test Conditions).
- Puissance des panneaux : 5 à 300 Wc.
- Gamme d'éclairage : 100 à 1 000 W/m².
- Usage : tous usages en extérieur de forte et moyenne puissance : télécoms, habitat, centrales et toits solaires.

d) Cellule en silicium polycristallin

Les cellules poly-cristallines sont élaborées à partir d'un bloc de silicium cristallisé en forme de cristaux multiples. Vues de près, on peut voir les orientations différentes des cristaux (tonalités différentes). Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux, où on distingue différents motifs créés par ces différents cristaux. Les cellules poly-cristallines ont un rendement

de 11 à 13%, mais elles ont l'avantage d'être moins coûteuses que le silicium monocristallin, Cela explique la prédominance de cette famille de cellules dans l'industrie photovoltaïque.

Ce type de cellules a les caractéristiques suivantes [7]

- Rendement électrique des panneaux : 12 à 17 % STC.
- Puissance des panneaux : 5 à 300 Wc.
- Gamme d'éclairement : 200 à 1 000 W/m².
- Usage : id. silicium cristallin.

I.3.5.2. Les cellules de deuxième génération

Les cellules amorphes

Ces cellules sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est disposée une couche fine de silicium (l'organisation des atomes est aléatoire, contrairement à la structure ordonnée dans un cristal). Leur rendement est de l'ordre de 5 à 10%, plus bas que celui des cellules cristallines.

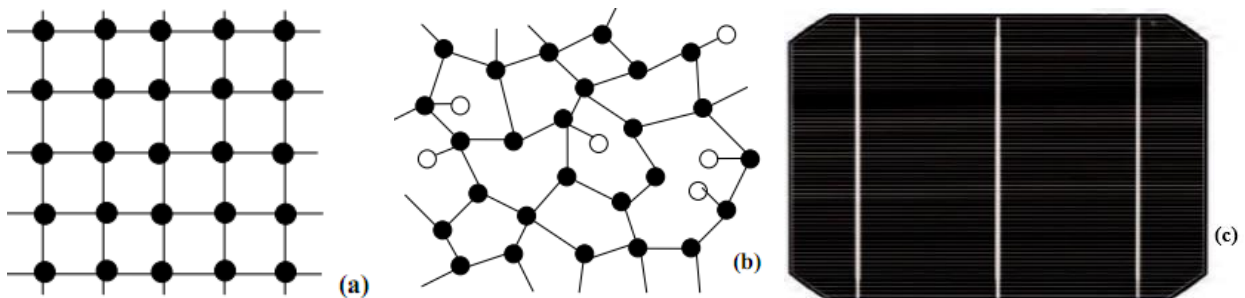


Figure. I. 5: (a), (b) Réseaux périodique dans le silicium cristallin et aléatoire dans le silicium amorphe.

Hydrogène • Silicium [6], et (c) Cellule amorphe [17]

Leurs caractéristiques peuvent être notées par [7] :

- Rendement électrique des panneaux : 5-7 % STC (jusqu'à 12 % pour les « multi-jonctions »).
- Puissance des photopiles intérieures : 0 à 1 Wc.
- Puissance des panneaux extérieurs : 0,5 à 90 Wc.

- Gamme d'éclairement : 20 lux (en intérieur) à 1 000 W/m² (en extérieur).
- Usage : électronique professionnelle et grand public (montres, calculettes...), électronique de faible consommation en extérieur, baies vitrées semi-transparentes, centrales au sol.

Elles sont donc appliquées dans les petits produits de consommation (montres, calculatrices) mais sont peu utilisées dans le cadre des installations solaires.

La référence [6] constitue un ouvrage de référence pour le silicium amorphe.

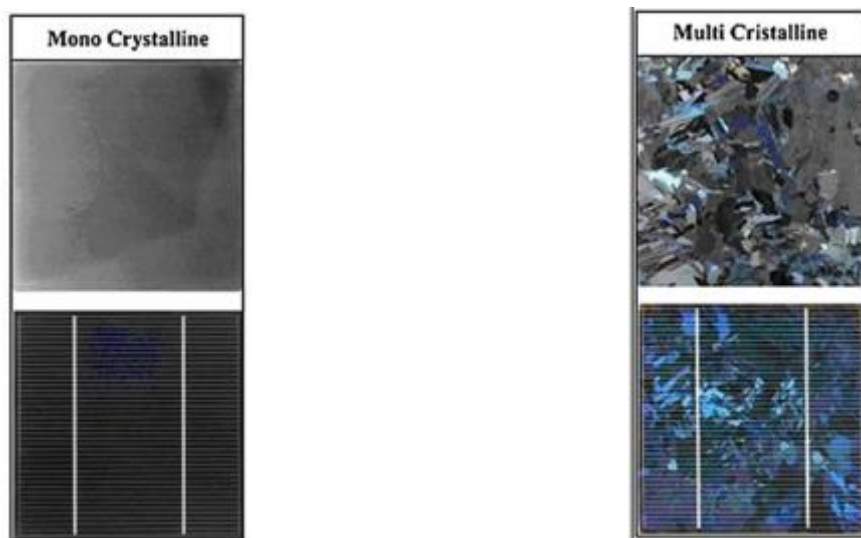


Figure.I.6 : Plaquettes et cellules de silicium monocristallin et multicristallin [19].

I.3.5.3. Les cellules de troisième génération

La troisième génération vise à passer la limite maximale du rendement des cellules actuelles, plusieurs concepts sont envisagés pour atteindre cet objectif :

- Superposition de multiples cellules (utilisant des bandes d'énergie différentes).
- Cellule à concentration.
- Utilisation de photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas abordés par des cellules.
- Conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur.

I.4. Éléments chimiques

Des progrès récents dans les cellules solaires à couche mince $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ et CdTe sont dues aux modules photovoltaïques commercialement viables. Malgré des rendements supérieurs, $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ et CdTe ne semblent pas se prêter à une éventuelle production à l'échelle du térawatt ou du pétawatt en raison du coût et/ou de la rareté des métaux bruts Cd , Ga et In . Par conséquent, un défi majeur pour la technologie photovoltaïque à couche mince est de développer des matériaux composés d'éléments abondants dans la terre et non toxiques.

CZTS est un absorbeur de cellules solaires émergent, qui est structurellement similaire aux semi-conducteurs de chalcopyrite, tels que CuGaSe_2 , CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$, mais ne contient que des éléments non toxiques abondants sur terre et a une énergie directe presque optimale de la bande interdite $E_g \sim 1,5$ eV avec des coefficients d'absorption optique élevés. Cela indique que les mêmes méthodes de préparation peuvent être utilisées et que les dispositifs photovoltaïques ont été préparés avec succès en utilisant la même conception, la même structure et le même traitement que les cellules solaires chalcopyrite.

Cd , Ga et In sont respectivement les 65e, 35e et 63e éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Cu est le 26^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre et se présente sous forme de cuivre brut ou dans des minéraux tels que les sulfures de cuivre, les carbonates de cuivre et les oxydes de cuivre. Dans le tableau I.1, on a rapporté les éléments utilisés pour les différentes cellules solaires [20]

I.4.1. Cellules solaires et matériaux

Les matériaux semiconducteurs actuellement utilisés ou envisagés pour les cellules solaires photovoltaïques comprennent le Si monocristallin, le Si polycristallin, le Si amorphe, le GaAs , InP , CdS , CdTe , les composés de chalcopyrite Cu-III-VI_2 (CuGaS_2 , CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$, etc.) et les composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (CZTS , CZTSe , etc.). De nombreuses cellules solaires à haut rendement actuellement disponibles sont fabriquées à partir de semiconducteurs en vrac qui sont découpés en plaquettes. Les substrats à couche mince ont également été étudiés et ont montré des propriétés prometteuses en termes d'efficacité des cellules solaires. Le Si reste le seul semiconducteur qui est

bien étudié à la fois sous forme de film en vrac et mince, ainsi que dans les phases cristallines et amorphes.

Récemment, les cellules solaires à puits quantiques multiples basées sur GaInN ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs caractéristiques photovoltaïques favorables, notamment des bandes interdites directes et accordables couvrant presque tout le spectre solaire, un coefficient d'absorption élevé, une mobilité élevée des électrons et une résistance supérieure au rayonnement solaire [20].

Tableau I.1 : Abondance par unité atomique des éléments utilisés pour différentes applications des cellules solaires (%)

Matériaux photovoltaïques									
IV	III-V		II-VI		Cu-III-VI ₂		Cu ₂ -II-IV-VI ₄		
Si	28.2	GaN	0.0019	CdS	0.0175	CuGaS ₂	0.0195	Cu ₂ ZnSiS ₄	3.5449
Ge	0.00015	GaAs	0.0010	CdTe	0.000008	CuGaSe ₂	0.0020	Cu ₂ ZnSiSe ₄	3.5274
		InP	0.0525			CuInS ₂	0.0190	Cu ₂ ZnSiTe ₄	3.5274
		InN	0.0010			CuInSe ₂	0.0015	Cu ₂ ZnGeS ₄	0.0199
								Cu ₂ ZnGeSe ₄	0.0024
								Cu ₂ ZnGeTe ₄	0.0024
								CZTS	0.0199
								CZTSe	0.0024
								Cu ₂ ZnSnTe ₄	0.0024
								Cu ₂ CdSiS ₄	3.5440
								Cu ₂ CdSiSe ₄	3.5265
								Cu ₂ CdSiTe ₄	3.5265
								Cu ₂ CdGeS ₄	0.0190
								Cu ₂ CdGeSe ₄	0.0015
								Cu ₂ CdGeTe ₄	0.0015
								Cu ₂ CdSnS ₄	0.0190
								Cu ₂ CdSnSe ₄	0.0015
								Cu ₂ CdSnTe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgSiS ₄	3.5440
								Cu ₂ HgSiSe ₄	3.5265
								Cu ₂ HgSiTe ₄	3.5265
								Cu ₂ HgGeS ₄	0.0190
								Cu ₂ HgGeSe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgGeTe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgSnS ₄	0.0190
								Cu ₂ HgSnSe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgSnTe ₄	0.0015

I.4.2. Le PV en couches minces

Le secteur le plus dynamique du marché PV est des cellules à couches minces, qui nécessitent seulement de petites quantités de matière. Le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et de cuivre et d'indium diséléniure sont les matériaux les plus prometteurs. Les matériaux III–V, II–VI et leurs alliages à base de cuivre, indium, gallium, arséniure, s'sélénium, soufre, le tellure de cadmium possèdent de très bonnes propriétés optiques pour la conversion PV.

Le matériel pionnier pour la technologie de couches minces était le silicium amorphe qui est un matériau à gap direct. En plus, Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS), CuIn(S,Se)_2 (CIS) et CdTe se laissent dans la même catégorie. Un avantage essentiel de ces matériaux par rapport à Si est leur tolérance en présence des défauts et des joints de grains [9].

La configuration superstrat facilite d'encapsulation de modules solaires à coût faible. Cette configuration est également importante pour le développement des cellules solaires à haute efficacité, utilisant efficacement le spectre solaire complet pour la conversion de puissance en PV. Soulignons que le record d'efficacité de conversion de puissance pour les dispositifs de CIGS à l'échelle du laboratoire a récemment dépassé 20% pour la première fois

I.4.3. Propriété et structures

I.4.3.1. Structures cristallines

À température et pression normales, la plupart des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{--II--IV--VI}_4$ cristallisent dans la structure tétragonale ou orthorhombique. Les semi-conducteurs tétragonaux cristallisent soit dans la structure kesterite ou stannite, La Figure I.7 présente les structures cristallines du composé quaternaire de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). [9, 20]. La structure kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable [5].

Les deux phases, ternaire CIS (type chalcopyrite) et quaternaire CZTSe (type KS ou ST) dérivent de la structure zinc blende. Le placement des anions reste invariant, mais les sites cationiques sont diversifiés en respectant la règle d'octet. Le placement différent des cations donne lieu à diverses structures relevant toutes du type quadratique centré ; les groupes d'espace et positions atomiques

sont précisés. Les positions des anions sont les seules à ne pas être fixées par la symétrie, avec une seule (chalcopyrite), deux (ST) ou trois (KS) coordonnées internes, selon le cas. Par conséquent, les anions se trouvent légèrement déplacés par rapport aux centres des tétraèdres cationiques, quant à eux presque parfaits [9]

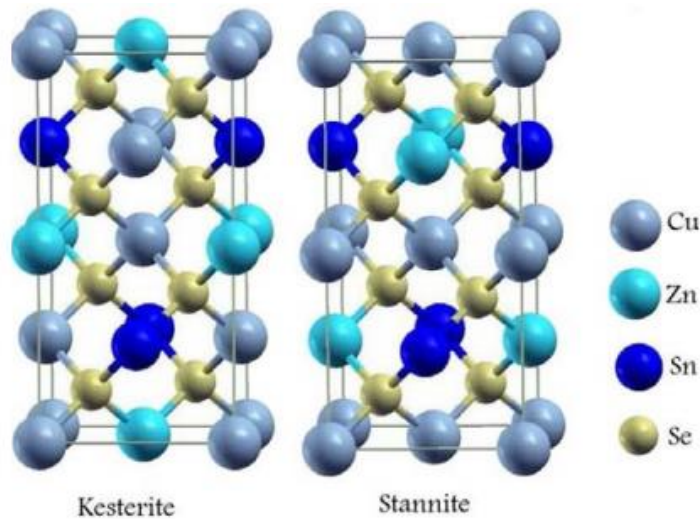


Figure.I.7 : Structures cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ de type kesterite et stannite [9]

Les propriétés structurales des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ont été étudiées à l'aide de calculs de premiers principes. Ces études ont révélé que pour CZTS et CZTSe, la structure de la kesterite est énergétiquement plus stable que la structure de la stannite [20]

I.4.3.2. Diagramme de phase

Le travail actuel s'occupe beaucoup plus sur la discrimination de diverses phases compétitives, sur la base de leurs spectres de vibration. Nous avons vu que c'est la structure quaternaire ordonnée, CZTSe (ou, CZTS ayant le soufre comme l'anion), notamment dans la phase KS, qui est la plus prometteuse pour l'usage en PV. Ayant trois espèces de cations qui occupent les sites du réseau "prototype" zinc blende, on peut imaginer que la structure de cible n'est pas un seul point sur le diagramme de phases Cu-Zn-Sn-Se, mais occupe là-dedans une certaine région où petites déviations de la stœchiométrie 2:1:1:4 des quatre composés, en préservant la structure cristalline

de KS, sont tolérés. La région CZTSe – KS est bornée par des autres phases (binaires et ternaires). La composition résultante dépend des conditions de la synthèse, exprimée par les potentiels chimiques des quatre composés. [9]

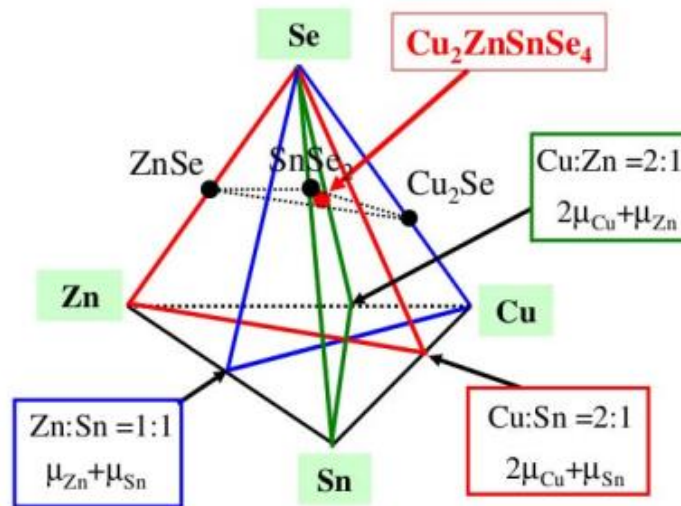


Figure.I.8 : Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se d'après Maeda et al. [9].

Chapitre II

II.1. Introduction

Dans plusieurs cas de recherches scientifiques, surtout pour un travail de laboratoires, on se retrouve à la présence d'un grand nombre de résultats, on veut savoir s'il y a de relations reliant entre ces valeurs prises, mais le nombre plus grand de ces données et les incertitudes des résultats de mesure, d'autre part, conduisent à préférer d'introduire des méthodes d'approximation. L'étude de la liaison entre les variables observées s'appelle l'étude de corrélation [22, 23]

Plusieurs méthodes sont formulées pour l'ajustement et l'approximation des liens entre différents variables, mais la plus célèbre et la plus utile des méthodes d'approximation est la méthode des moindres carrés.

II.2. Droite des moindres carrés [24-26]

La formalisation de l'idée intuitive d'une droite représentant "au mieux" un nuage de points au sens des moindres carrés se fait de la manière suivante :

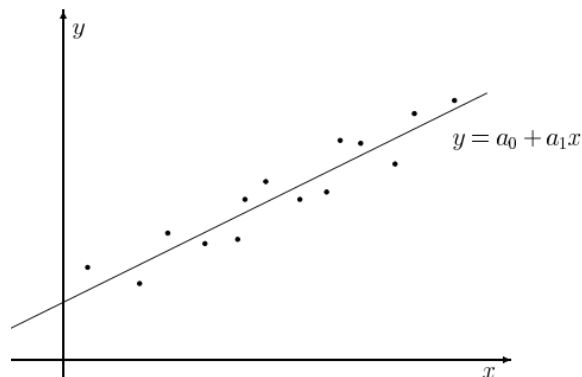


Figure.II.1 : Diagramme de dispersion et la droite des moindres carrés.

La question se pose si on considère deux variables X et Y au lieu d'une seule, autrement dit si on considère une variable bivariée (X, Y) . Ces deux variables seront mesurées sur chaque individu de notre échantillon et nos n observations seront des données bivariées, que l'on notera (x_1, y_1) ,

$\dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$. Le graphique que l'on utilise pour visualiser ces données est un diagramme de dispersion.

On s'intéresse dans cette première partie à l'analyse de la forme allongée des points, comme représenté dans la figure II-1. Un problème de régression consiste à chercher une fonction f telle que pour tout i , y_i soit approximativement égale à $f(x_i)$. Le polynôme P de degré un : $P(x) = a_0 + a_1x$ (représenté par une droite) qui réalise la meilleure approximation au sens des moindres carrés des valeurs y_i données aux points x_i [27].

$$y_i = a_0 + a_1x_i + e_i \quad \forall i = \overline{1, \dots, n} \quad (\text{II.1})$$

Ce polynôme minimise la somme des carrés des écarts entre les y_i et les $P(x_i)$. Parmi les critères utilisés est celui qui minimise la somme des carrés des écarts donné par [25, 27] :

$$SCE = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i)]^2 \quad (\text{II.2})$$

Les constantes a_0 et a_1 se déterminent par la solution du système :

$$\begin{cases} (Y - a_0U - a_1X|U) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i)]1 = 0 \\ (Y - a_0U - a_1X|X) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i)]x_i = 0 \end{cases}, \quad (\text{II.3})$$

$$U = 1 \text{ et } X = x_i$$

Par une forme matricielle, on a :

$$\begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{pmatrix} \quad (\text{II.4})$$

II.3. Notion de covariance

La seconde étape pour qualifier la relation entre les deux variables consiste à essayer de quantifier ce que l'on voit. Pour ce faire, nous allons introduire les paramètres de statistique descriptive que sont la covariance et la corrélation.

La covariance entre les variables X et Y notée $Cov(X, Y)$ est un paramètre qui donne la variabilité de X par rapport à Y (voir Figure).

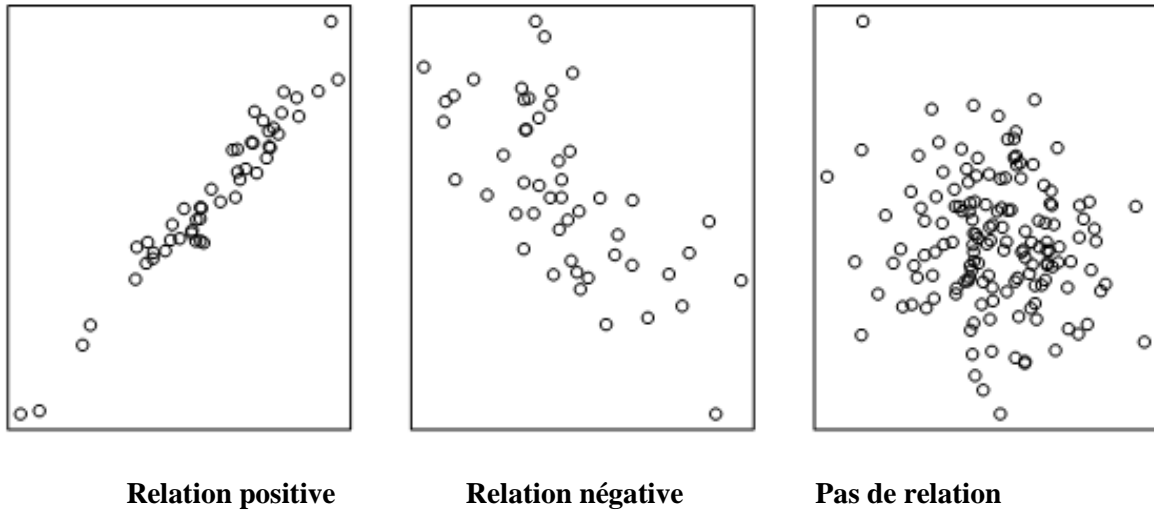


Figure II.2 : La covariance et la variabilité.

La covariance se calcule par l'expression suivante [25, 26, 28, 29] :

$$Cov(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (\text{II.5})$$

La covariance est donc la moyenne des produits des écarts aux moyennes, elle peut être également écrite sous la forme :

$$\text{Cov}(X, Y) = \overline{xy} - \bar{x}\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x}\bar{y}$$

Remarques

- Les coordonnées du point moyen du nuage qui est le centre de gravité, sont données par les deux formules suivantes :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N x_i \tag{II.6}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N y_i$$

- La covariance est une notion qui généralise la variance, En effet

$$\text{Cov}(X, X) = V(X) \text{ et } \text{Cov}(Y, Y) = V(Y)$$

II.4. Ajustement linéaire

Dans le cas où on peut mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire significative entre deux caractères quantitatifs continus X et Y (la silhouette du nuage de points est étirée dans une direction), on peut chercher à formaliser la relation moyenne qui unit ces deux variables à l'aide d'une équation de droite qui résume cette relation. Nous appelons cette démarche l'ajustement linéaire [30].

II.4.1. Calcul des constantes de la droite de régression $D(Y/X)$

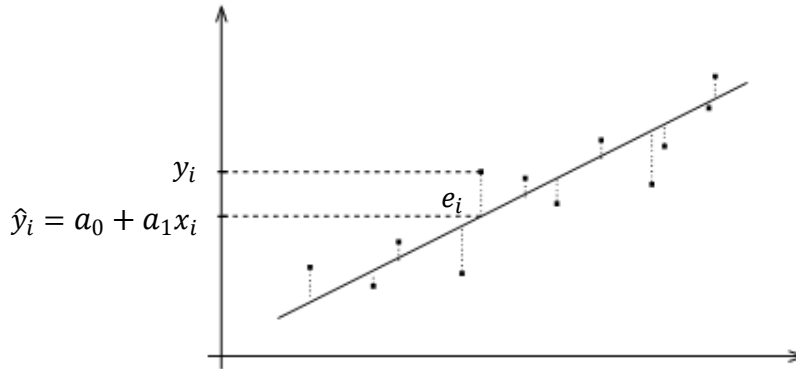


Figure II.3 : La droite la plus proche possible de chacun des points, et le résidu [25].

On considère que la variable X est explicative et que la variable Y est dépendante. L'équation d'une droite est [30] :

$$y = a_0 + a_1 x, \quad (\text{II.7})$$

Telle que la distance entre le nuage de points et la droite soit minimale. Cette distance matérialise l'erreur, c'est à dire la différence entre le point réellement observé et le point prédit par la droite. Si la droite passe au milieu des points, cette erreur sera alternativement positive et négative, la somme des erreurs étant par définition nulle. Ainsi, la méthode des moindres carrés consiste à chercher la valeur des paramètres a_0 et a_1 qui minimise la somme des erreurs élevées au carré [22, 25].

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = SCE \text{ (Somme des Carrés des Ecart)} = f(a_0, a_1) \quad (\text{II.8})$$

Avec e_i est l'erreur commise sur chaque observation, c'est à dire,

$$|e_i| = |y_i - \hat{y}_i| = |y_i - (a_0 + a_1 x_i)| \quad (\text{II.9})$$

L'indexation se diffère d'une référence à l'autre pour la condition de minimisation suivante [23, 28] :

$$\begin{cases} \frac{\partial f(a_0, a_1)}{\partial a_0} = 0 \\ \frac{\partial f(a_0, a_1)}{\partial a_1} = 0 \end{cases}, \quad f(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n (y_i - a_1 x_i - a_0)^2$$

L'équation $\frac{\partial f}{\partial a_0} = 0$ donne :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n -2(y_i - a_1 x_i - a_0) &= \sum_{i=1}^n y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i - a_0 \sum_{i=1}^n 1 = 0 \\ \Rightarrow \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - \frac{a_1 \sum_{i=1}^n x_i}{n} - \frac{a_0 \sum_{i=1}^n 1}{n} &= 0 \end{aligned}$$

Par conséquent, nous obtenons :

$$\bar{y} - a_1 \bar{x} - a_0 = 0 \Rightarrow a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} \quad (\text{II.10})$$

L'équation $\frac{\partial f}{\partial a_1} = 0$ donne :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n -2x_i(y_i - a_1 x_i - a_0) &= \sum_{i=1}^n x_i y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 - a_0 \sum_{i=1}^n x_i = 0 \\ = \sum_{i=1}^n x_i y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\bar{y} - a_1 \bar{x}) \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n x_i y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{y} \sum_{i=1}^n x_i + a_1 \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i = 0 \\ \Rightarrow \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n} - \frac{a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n} - \frac{\bar{y} \sum_{i=1}^n x_i}{n} + \frac{a_1 \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i}{n} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n} - \bar{x} \bar{y} - a_1 \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} - \bar{x}^2 \right) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_1 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n} - \bar{x}\bar{y}}{\left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} - \bar{x}^2\right)} = \frac{con(X, Y)}{Var(X)}$$

Donc, la droite de régression, qui rend la distance entre elle et les points minimale, est donnée par

$$D(Y/X) : y = a_1 x + a_0$$

Avec

$$\begin{cases} a_1 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n} - \bar{x}\bar{y}}{\left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} - \bar{x}^2\right)} = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \frac{Cov(X, Y)}{Var(X)} \\ a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} \end{cases} \quad (II.11)$$

Remarque

D'autres formes non linéaires peuvent être linéarisées par changement de variable comme exemple:

$$y = ae^{bx}, y = ax^b, y = \frac{x}{ax+b} [23, 27]$$

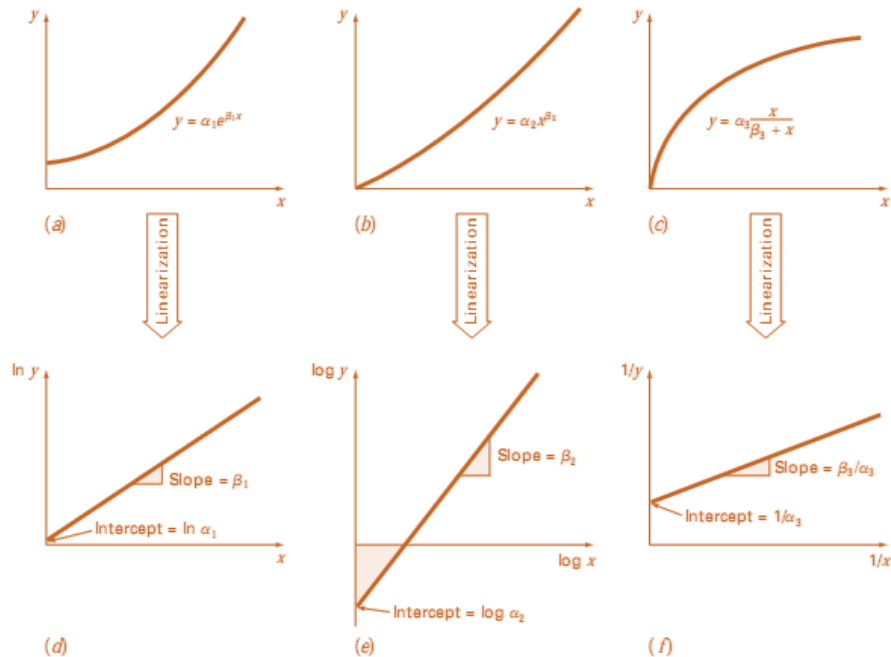


Figure II.4 : Transformation d'équations non-linéaires en formes linéaires [27]

II.4.2. Coefficient de corrélation

Les coefficients de corrélation permettent de donner une mesure synthétique de l'intensité de la relation entre deux caractères et de son sens lorsque cette relation est monotone. Le coefficient de corrélation de Pearson qui est le paramètre statistique le plus utilisé pour décrire quantitativement la relation entre deux variables X et Y [26] (il permet d'analyser les relations linéaires. On a ainsi [24, 25, 28, 30]:

$$r(X, Y) = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma(X)\sigma(Y)} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sigma(X)\sigma(Y)} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Où : } \sigma(X) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad \sigma(Y) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

On utilise aussi le coefficient de détermination qui est le carré du coefficient de corrélation [28]

$$r^2(X, Y) = \frac{Cov^2(X, Y)}{Var(X)Var(Y)} \quad (\text{II.13})$$

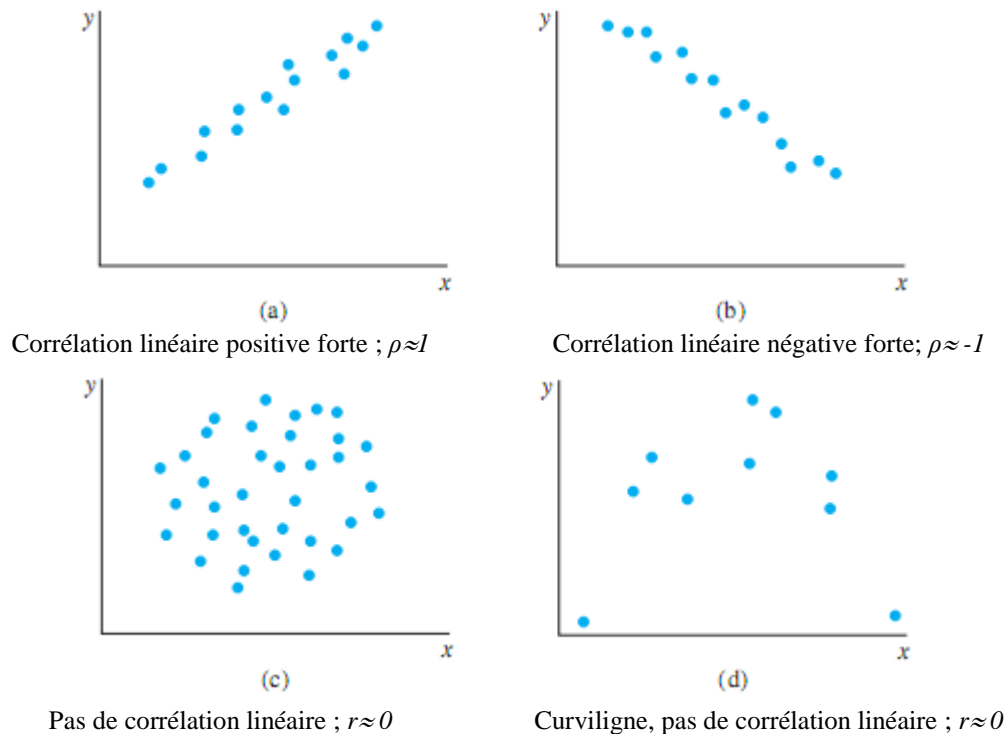


Figure II.5 : Quelques exemples typiques avec r approximatif [29]

La figure qui suit, représente les zones d'acceptation et de refus de la corrélation

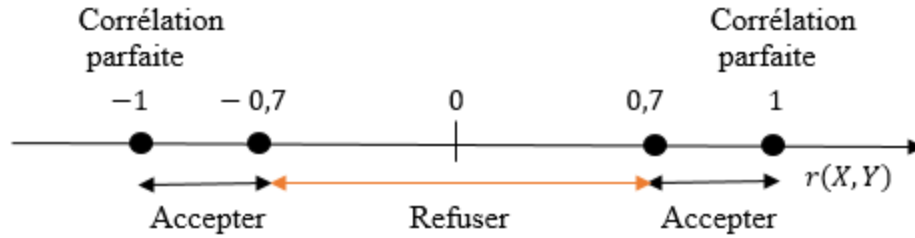


Figure II.6 : La zone d'acceptation ou de refus de l'ajustement linéaire.

II.4.3. Propriétés [25, 28, 30]

Le coefficient $r(X, Y)$ est compris entre $[-1, 1]$, ou encore

$$|r(X, Y)| \leq 1 \quad (\text{II.14})$$

Le coefficient $r(X, Y)$ mesure le degré de liaison linéaire entre X et Y, Nous avons les deux caractéristiques suivantes :

- Plus le module de $r(X, Y)$ est proche de 1 plus X et Y sont liées linéairement.
- Plus le module de $r(X, Y)$ est proche de 0 plus il y a l'absence de liaison linéaire entre X et Y.

Par définition, si $r(X, Y) = 0$, alors $Cov(X, Y) = 0$.

Le coefficient de corrélation $r(X, Y)$ permet de justifier le fait de l'ajustement linéaire, en d'autres termes, la corrélation mesure le degré d'exactitude de la relation entre les variables. On adopte les critères numériques suivants (voir Figure II.6)

- Si $|r(X, Y)| < 0,7$, alors l'ajustement linéaire est refusé (droite refusée).
- Si $|r(X, Y)| \geq 0,7$, alors l'ajustement linéaire est accepté (droite acceptée).

Exemple

Voici un nuage de 9 points. On désire d'ajuster linéairement par la méthode des moindres carrés les données de ce tableau :

x	1	2	3	4	5	6	7	8	9
y	1	1.5	1.8	2.2	2.7	3.3	3.5	4	4.7

Nous avons obtenus le résultat en se servant d'un logiciel de calcul comme l'Origin

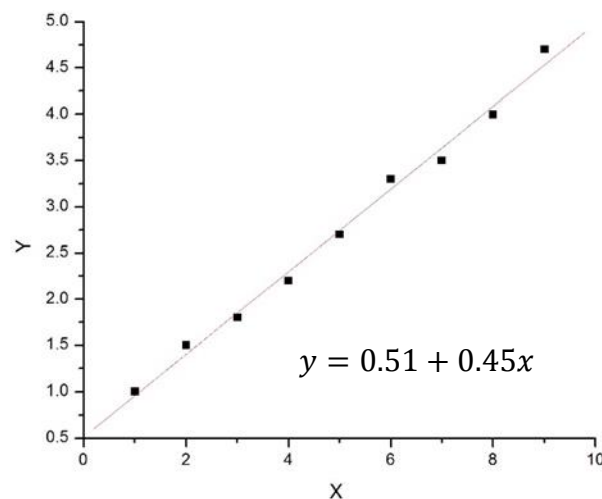


Figure.II.7 : Diagramme Y par rapport à X et la droite des moindres carrés.

II.5. Interpolation polynôme

Dans la section précédente, nous avons étudié la régression linéaire simple, la méthode de moindres carrée utilisée dans la régression linéaire peut être généralisée sur la régression polynomiale. On recherche un polynôme de degré m , avec $m \ll n$, qui réalise la meilleure approximation au sens des moindres carrés des y_i . Ce polynôme minimise [22, 23, 30]

$$SCE = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \dots + a_mx_i^m)]^2 \quad (\text{II.15})$$

Les coefficients se déterminent on posant les dérivés partielles par rapport à chaque a_i nulles

On obtient les relations d'orthogonalité :

$$\begin{cases} (Y - a_0U - a_1X - \dots - a_mX^m|U) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \dots + a_mx_i^m)]1 = 0 \\ (Y - a_0U - a_1X - \dots - a_mX^m|X) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \dots + a_mx_i^m)]x_i = 0 \\ \dots \\ (Y - a_0U - a_1X - \dots - a_mX^m|X^m) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2 + \dots + a_mx_i^m)]x_i^m = 0 \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

où l'on a noté X^m le vecteur de composantes x_i^m . Les valeurs des coefficients a_i du polynôme des moindres carrés s'en déduisent après résolution du système linéaire précédent.

Soit par exemple le polynôme d'ordre 2 suivant [31,32] :

$$P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 \quad (\text{II.17})$$

Le système sera :

$$\begin{cases} (Y - a_0U - a_1X - a_2X^2|U) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)]1 = 0 \\ (Y - a_0U - a_1X - a_2X^2|X) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)]x_i = 0 \\ (Y - a_0U - a_1X - a_2X^2|X^2) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)]x_i^2 = 0 \end{cases}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \sum_{i=1}^n x_i^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i x_i \\ \sum_{i=1}^n y_i x_i^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.18})$$

Exemple

Soient les points $A_1(0; 1)$; $A_2(1; 3)$; $A_3(-1; 2)$; $A_4(4; 12)$; $A_5(2; 7)$

La matrice A est $\begin{bmatrix} 266 & 72 & 22 \\ 72 & 22 & 6 \\ 22 & 6 & 5 \end{bmatrix}$, la matrice B est $\begin{bmatrix} 225 \\ 63 \\ 25 \end{bmatrix}$;

Les solutions sont : $a_0 = 0.4642$; $a_1 = 0.7994$; $a_2 = 1.9981$

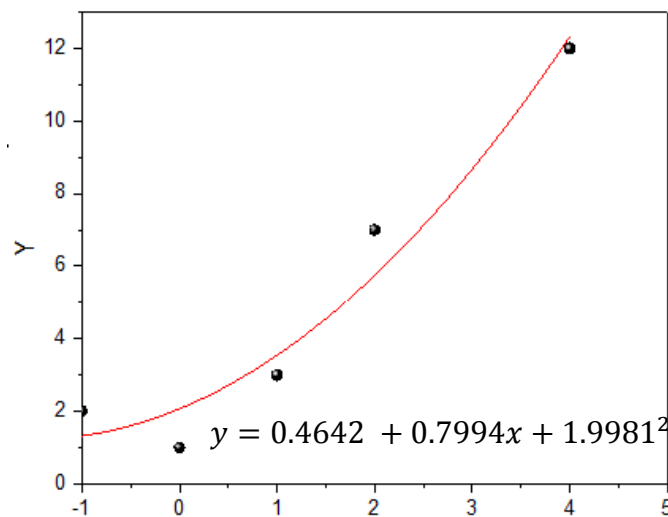


Figure.II.8 : Courbe d'ajustement Y par rapport à X

Chapitre III

III.1. Introduction

Les deux premiers chapitres étaient consacrés à la recherche bibliographique. Nous avons parlé sur l'utilité de l'énergie renouvelable, et les matériaux destinés aux cellules photovoltaïques. Nous avons également, mentionné avec un plus de détail les approximations aux sens des moindres carrés ; approximation polynomiale « d'ordre 1, où d'ordre supérieur ».

Ce troisième chapitre est destiné à l'étude de la dépendance entre les différentes propriétés des matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Ces matériaux sont utilisées dans les cellules photovoltaïques, récemment ils ont pris un grand intérêt de la recherche scientifiques, les chercheurs étudient diverses propriétés (physiques mécaniques, optiques...), l'étude de la dépendance entre ces facteurs est une partie très intéressante, où on cherche à réaliser un modèle mathématique qui définit au mieux la relation existante entre deux propriétés, l'une soit explicative (x) et l'autre expliquée ($y = f(x)$)

Pour procéder, on a premièrement regroupé les différentes propriétés de la famille des matériaux considérés dans le tableau III.1, puis en se basant sur les résultats trouvés par les chercheurs, on va étudier la dépendance entre les différentes propriétés deux à deux, cela en se servant de la méthode des moindres carrés décrite dans le chapitre II. On implémente une multitude de modèles proposés dans le logiciel de calcul, puis on va choisir le modèle mathématique qui représente aux mieux la relation entre deux propriétés des matériaux, c'est à-dire, le modèle qui donne la meilleur corrélation, en d'autres terme : le model qui génère la faible erreur.

III.2. Propriétés en étude

Les propriétés mentionnées dans le tableau sont respectivement

M : masse atomique ; a_{eff} : Le paramètre de maille effectif ; g : La densité ; T_m : Température de fusion ; k : conductivité thermique ; θ_D : Température de Debye ; H : Microdureté ; B : Module de compressibilité ; E_g : Energie de gap ; n : Indice de réfraction

Tableau III.1 : Matériaux de la dépendance famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ [20], * estimée [20], a[33],b[34], c[35], d[36], e[37], f[38], g[39], h[40], i[41].

Matériau	M (amu)	a_{eff} (Å)	ρ (g/cm ³)	T _m (K)	k (W/m K)	θ_D (K)	H (GPa)	B (GPa)	E _g (eV)	n
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	348.83	5.27	3.97	1396	--	490 ^b	3.4	81.13 ^b	2.97	2.36 ^j
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	536.41	5.54	5.24	1246	--	282 ^c	2.8	0.90 ^c	2.2	2.63 ^j
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	730.97	5.95	5.77	973	--	--	--	48 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	393.36	5.31	4.35	1377	3.8	--	3.4	72 ^f	2.08	2.68 ^j
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	580.93	5.58	5.55	1163	3.21	--	--	57 ^f	1.23 ^d	--
$\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$	775.49	5.97	6.07	823	--	--	--	--	--	--
CZTS	439.46	5.43	4.56	1259	4.72	302	--	86	1.49	2.64 ^e
CZTSe	627.03	5.68	5.68	1074	4.26	195 ^a	--	70	1.11	3.02 ^e
$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	821.59	6.10	6.04	845*	--	--	--	44 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	395.85	5.36	4.26	1289	--	--	2.5	64 ^f	2.45	2.53 ^j
$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	583.43	5.63	5.42	1194	--	--	--	56 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$	777.99	6.04	5.86	923	--	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	440.38	5.42	4.60	1288	--	267 ^a	--	70 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	627.95	5.67	5.71	1107	--	198 ^a	2.32	56 ^f	1.29	3.07 ^j
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	822.51	6.07	6.12	805	--	--	2.6	43 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	486.48	5.53	4.78	1190	--	--	2.2	62 ^f	1.24	3.1 ^j
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$	674.05	5.79	5.78	1054	2.79	182 ^a	1.7	34 ^f	0.94	3.29 ^j
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	868.61	6.18	6.13	743	5.36	--	2.1	43 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgSiS}_4$	484.03	5.36	5.22	1132	--	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgSiSe}_4$	671.61	5.63	6.25	1086	--	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgSiTe}_4$	866.17	6.03	6.55	898	--	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$	528.56	5.41	5.53	1195	--	--	--	36 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	716.13	5.68	6.50	1032	2	--	1.5	51 ^f	0.8 ^g	3.39 ^j
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	910.69	6.06	6.78	799	2.6	--	--	42 ^f	--	--
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	574.66	5.53	5.65	1118	--	--	--	73 ^f	1.3 ^h	3.06 ^j
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	762.23	5.79	6.53	983	2.2	166 ^a	1.4	55 ^f	0.9 ⁱ	3.35 ^j
$\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$	956.79	6.17	6.76	743	--	--	--	42	--	--

Les données de ce tableau sont rassemblées à partir différentes références, il présente une multitude des matériaux de la famille en étude. Les propriétés envisagées sont des résultats pratiques ou théoriques.

Le paramètre de maille effectif est déterminé suivant la structure cristalline du matériau, le tableau III.2 représente le paramètre a_{eff} de la structure cristalline en fonction de (a, b et c)

Tableau III.2 : Paramètre de maille effectif et structures cristallines pour la famille des semiconducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ [20], ^aCubique, ^bTétragonale, ^cHexagonale, ^dMonoclinique, ^eOrthorhombique

Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille			a_{eff}
		a	b	c	
ZB^a	$F\bar{4}3m$	a_c			a_c
<i>kesterite</i> ^b	$I\bar{4}$	a_t		$c_t = 2a_c$	$\sqrt[3]{a_t^2 c_t / 2}$
<i>Stannite</i> ^b	$I\bar{4}2m$	a_t		$c_t = 2a_c$	$\sqrt[3]{a_t^2 c_t / 2}$
WZ^c	$P6_3mc$	a_w		c_w	$\sqrt[3]{\sqrt{3} a_w^2 c_w}$
$WZ - \textit{kesterite}^d$	$Pn(\beta \sim 90^\circ)$	$a_m = 2a_w$	$b_m = \sqrt{3}a_w$	$c_m = c_w$	$\sqrt[3]{a_m b_m c_m / 2}$
$WZ - \textit{stannite}^e$	$Pmn2_1$	$a_o = 2a_w$	$b_o = \sqrt{3}a_w$	$c_o = c_w$	$\sqrt[3]{a_o b_o c_o / 2}$

Tableau III.3. : Module de rigidité et a_{eff} pour différents matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

Matériau	a_{eff} (Å)	B (GPa)	B _{Calc} (GPa)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	5.26	81.13	76.13	6.16
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	5.54	60.90	65.12	6.92
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	5.95	48	48.71	1.48
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	5.31	72	74.2	3.06
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	5.58	57	63.43	11.28
CZTS	5.43	86	69.58	19.09
CZTSe	5.68	70	59.37	15.19
$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	6.09	44	43	2.27
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	5.36	64	72.15	12.74
$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	5.63	56	61.38	9.6
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	5.42	70	69.94	0.08
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	5.67	56	59.69	6.59
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	6.07	43	43.93	2.15
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	5.53	62	65.48	5.61
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	6.18	43	39.54	8.04
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	5.68	51	59.53	16.72
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	6.06	42	44.01	4.78
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	5.53	73	65.52	10.25
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	5.79	55	55.14	0.26
$\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$	6.17	42	39.7	5.47

III.3. Traitement des résultats et corrélation

Après le classement précédent, on va débiter par l'étude de la variation du module de compressibilité (B) en fonction du paramètre de la maille (a_{eff}), les résultats sont proposés dans le tableau III.3.

La représentation graphique du nuage de points, et la courbe d'ajustement sont dans la figure III.1. On remarque que ces points se présentent sous forme allongée, ils peuvent être alors ajusté par une droite « corrélation linéaire ». On remarque aussi que l'augmentation du paramètre de maille a_{eff} conduit à une diminution du module de compressibilité, la valeur maximale de B est 81.13 GPa pour Cu_2ZnSiS_4 , tandis que la valeur minimale est notée pour $Cu_2HgSnTe_4$ (42 GPa).

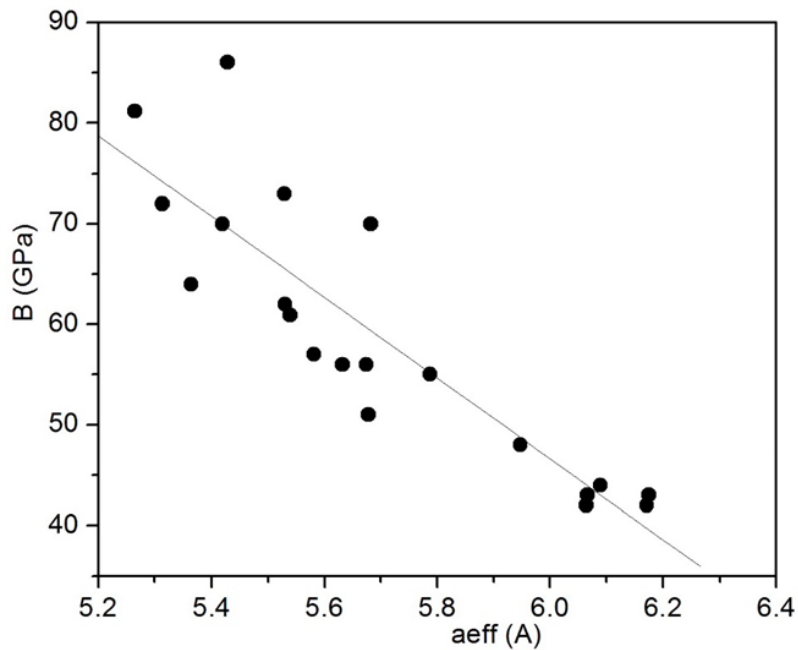


Figure III.1 : Module de rigidité en fonction de a_{eff}

La distribution des points autour de la droite de régression suggère une faible erreur moyenne ne dépassant pas 10%, on a reporté dans le tableau précédent les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle linéaire, la droite de régression est donnée par la formule :

$$B = 287,84 - 40,21a_{eff}$$

Le coefficient de corrélation linéaire est $R = -0.88$, cette valeur justifie bien la dépendance linéaire entre les deux paramètres. La plus faible erreur trouvée est négligeable pour $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (0.08%), et la valeur maximale de l'erreur 19.09% signalée pour le matériau CZTS, mais d'une manière générale, la totalité des points sont proches de la droite d'ajustement ce qui est expliqué par l'erreur moyenne faible.

Le tableau qui suit comprend les données de la densité g et le module de compressibilité B , ainsi que les valeurs de B calculées par le modèle d'ajustement et l'erreur commise, pour différents matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$.

Tableau III.4: La densité g , le module de compressibilité B théorique, B approché, et erreur d'ajustement

Matériau	g (g/cm^3)	B (GPa)	B_{Calc} (GPa)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.97	81.13	78.27	3.52
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	5.24	60.90	62.3	2.29
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	5.77	48	55.67	15.99
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	4.35	72	73.43	1.99
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	5.55	57	58.45	2.54
CZTS	4.56	86	70.8	17.68
CZTSe	5.67	70	56.87	18.76
$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	6.04	44	52.24	18.72
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	4.26	64	74.61	16.58
$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	5.42	56	60.04	7.21
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	4.59	70	70.41	0.58
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	5.71	56	56.46	0.83
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	6.12	43	51.29	19.27
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	4.78	62	68.11	9.86
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	6.13	43	51.2	19.06
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	6.5	51	46.57	8.69
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	6.78	42	42.97	2.31
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	5.65	73	57.23	21.6
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	6.53	55	46.13	16.12
$\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$	6.76	42	43.26	3

Si on veut faire une petite analyse du tableau, on remarque que $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ a la plus grande valeur du module de compressibilité B (81.13GPa), et la plus faible densité ($3.97 \text{ g}/\text{cm}^3$), le deuxième est

$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ de module $B = 73\text{MPa}$ et une densité $g = 5.65\text{ g/cm}^3$, la plus faible valeur de B est remarquée pour $\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$, les composés qui ont l'élément Te_4 représentent un module de compressibilité le plus faible, tandis que les composés qui ont l'élément S_4 représentent un module B le plus élevé, cette remarque est inversée si on parle de la densité.

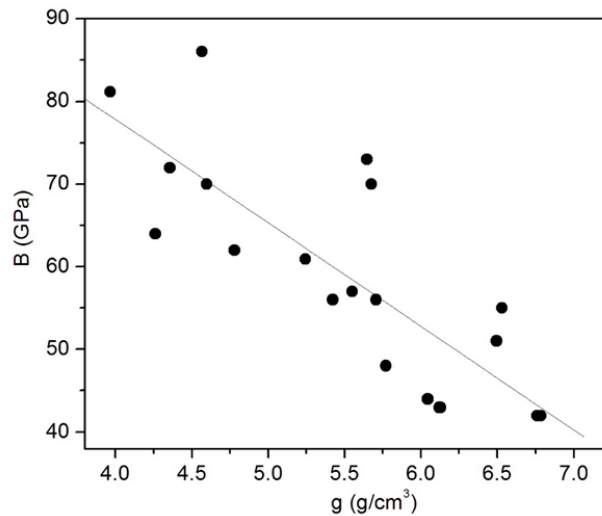


Figure III.2 : Représentation du module de compressibilité par rapport g

On peut voir clairement que la variation de B en fonction de g a une forme similaire à celle de $B = f(a_{eff})$. On constate une diminution de B avec l'augmentation de la densité, l'équation caractéristique est $B = 128.03 - 12.54g$, ($R = -0.8$), les points sont globalement proches de la droite de régression, ce qui est traduit par une erreur moyenne proche de 10%.

Tableau III .5 : Données du module de compressibilité et la microdureté H

Matériau	H (GPa)	B (GPa)	B_{Calc} (GPa)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.4	81.13	70.31	13.34
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	2.8	60.90	63.25	3.85
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	3.4	72	70.31	2.35
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	2.5	64	59.71	6.7
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	2.32	56	57.6	2.85
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	2.6	43	60.89	41.61
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	2.2	62	56.18	9.38
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	2.1	43	55.01	27.92
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	1.5	51	47.95	5.99
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	1.4	55	46.77	14.97

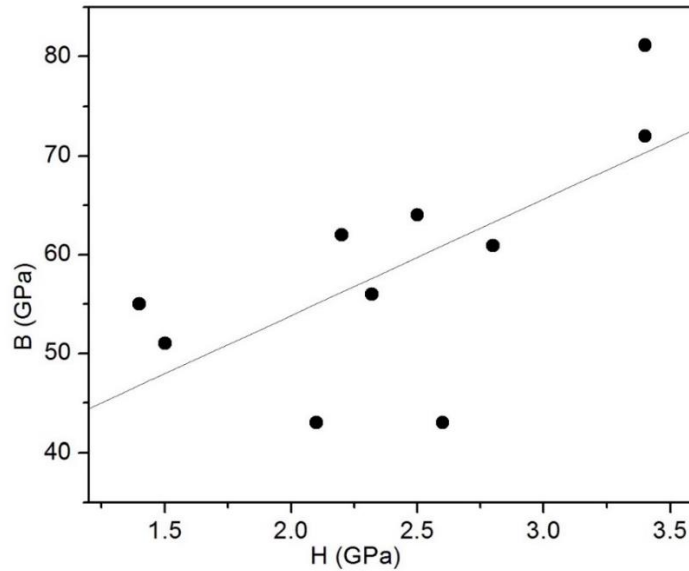


Figure III.3 : Evolution de B en fonction de la microdureté H

Inversement aux données précédentes, le module de compressibilité B évolue positivement avec l'augmentation de la microdureté. Dans le tableau III.5, on remarque que B varie de 55GPa pour une microdureté H 1.4 GPa à 81.13 GPa pour H égale à 3.4 Gpa, cette variation est linéaire $B = 30.29 + 11.77H$. Le coefficient de corrélation correspondant $R = 0.66$, cette faible valeur explique la dispersion des points autour de la droite d'ajustement, plus les points sont proche de la ligne plus R est proche de 1. L'erreur moyenne se trouve égale à 12.9 %, néanmoins il y a quelques matériaux qui ont une erreur considérable comme $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ avec une erreur 41.61, qui est assez grande, cette grande différence revient peut être à la méthode de calcul, ou bien au logiciel utilisé.

Tableau III.6: Données du module de compressibilité B par rapport à la conductivité thermique k

Matériau	k (W/m K)	B (GPa)	B _{Calc} (GPa)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	3.8	72	60.81	15.54
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	3.21	57	58.07	1.88
CZTS	4.72	86	65.08	24.32
CZTSe	4.26	70	62.95	10.08
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	5.36	43	68.05	58.26
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	2	51	52.46	2.86
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	2.6	42	55.24	31.53
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	2.2	55	53.39	2.93

On a rapporté dans Le tableau III.6 les données expérimentales de la conductivité thermique k (W/mK) et le modulé de compressibilité B (GPa), on a reporté également les données B_{Calc} (GPa) trouvées à partir du modèle d'ajustement, et l'erreur commise après l'ajustement. La conductivité thermique varie de 2 W/mK à 5,36 W/mK, tandis que le module de compressibilité B varie de 42 GPa à 86 GP.

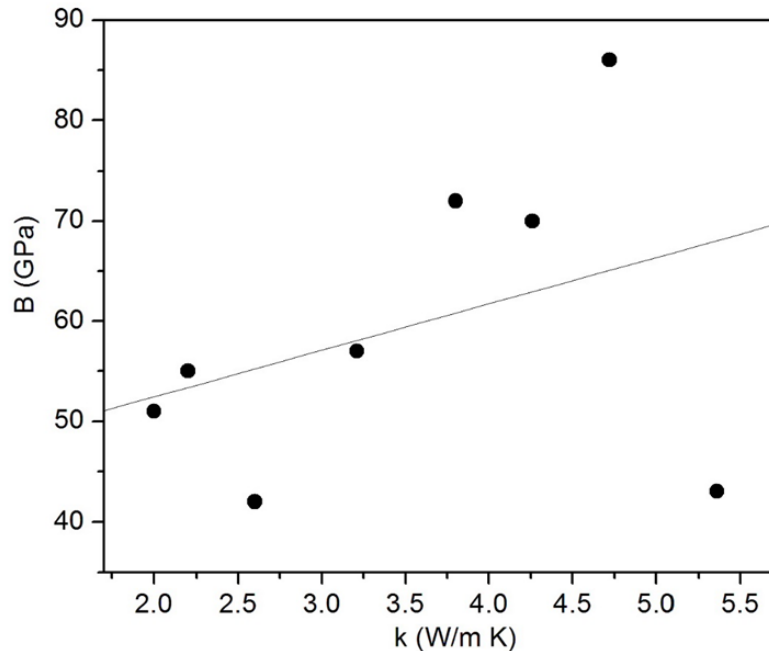


Figure III.4 : tendance du module de compressibilité B par rapport k

En remarque généralement que B augment avec l'augmentation de k , la totalité des points sont allongés sous forme globalement linéaire, pour cela on a choisi un modèle linéaire d'équation $B = 43.18 + 4.64k$, malgré qu'on sa trouvé une valeur très faible du coefficient de corrélation ($R = 0,4$), les autres modèles d'ajustement ont donnés des valeurs plus basse que la valeur du modèle linéaire. En effet, cette basse valeur revient principalement au composé $Cu_2CdSnTe_4$, ce dernier possède une erreur très importante 58%, c'est une erreur qui influe sur la totalité du modèle, on peut dire que ces erreurs sont dues peut être au manipulateur, au dispositif de mesure (méthodes de mesure), c'est pour cela il est préférable de faire diverses mesure pour minimiser l'erreur commise par les défauts pratiques.

Tableau III.7: Données du module de compressibilité B et la masse M

Matériau	M (amu)	B (GPa)	B _{Calc} (GPa)	Erreur (%)
Cu ₂ ZnSiS ₄	348.83	81.13	77.94	3.93
Cu ₂ ZnSiSe ₄	536.41	60.903	66.69	9.49
Cu ₂ ZnSiTe ₄	730.97	48	55.01	14.61
Cu ₂ ZnGeS ₄	393.36	72	75.27	4.54
Cu ₂ ZnGeSe ₄	580.93	57	64.01	12.31
CZTS	439.46	86	72.5	15.69
CZTSe	627.03	70	61.25	12.5
Cu ₂ ZnSnTe ₄	821.59	44	49.57	12.67
Cu ₂ CdSiS ₄	395.85	64	75.12	17.37
Cu ₂ CdSiSe ₄	583.43	56	63.86	14.04
Cu ₂ CdGeS ₄	440.38	70	72.45	3.5
Cu ₂ CdGeSe ₄	627.95	56	61.19	9.27
Cu ₂ CdGeTe ₄	822.51	43	49.52	15.16
Cu ₂ CdSnS ₄	486.48	62	69.68	12.39
Cu ₂ CdSnTe ₄	868.61	43	46.75	8.73
Cu ₂ HgGeSe ₄	716.13	51	55.9	9.61
Cu ₂ HgGeTe ₄	910.69	42	44.23	5.31
Cu ₂ HgSnS ₄	574.66	73	64.39	11.79
Cu ₂ HgSnSe ₄	762.23	55	53.14	3.39
Cu ₂ HgSnTe ₄	956.79	42	41.46	1.28

Les données rapportées dans le tableau III.7 déterminent les valeurs de la masse molaire par unité atomique, le module de compressibilité B théorique, B calculé par le modèle d'ajustement et l'erreur correspondante pour divers matériaux de la famille Cu₂-II-IV-VI₄. Ces résultats sont obtenus à partir de la fit du nuage de points représenté sur la figure III.5.

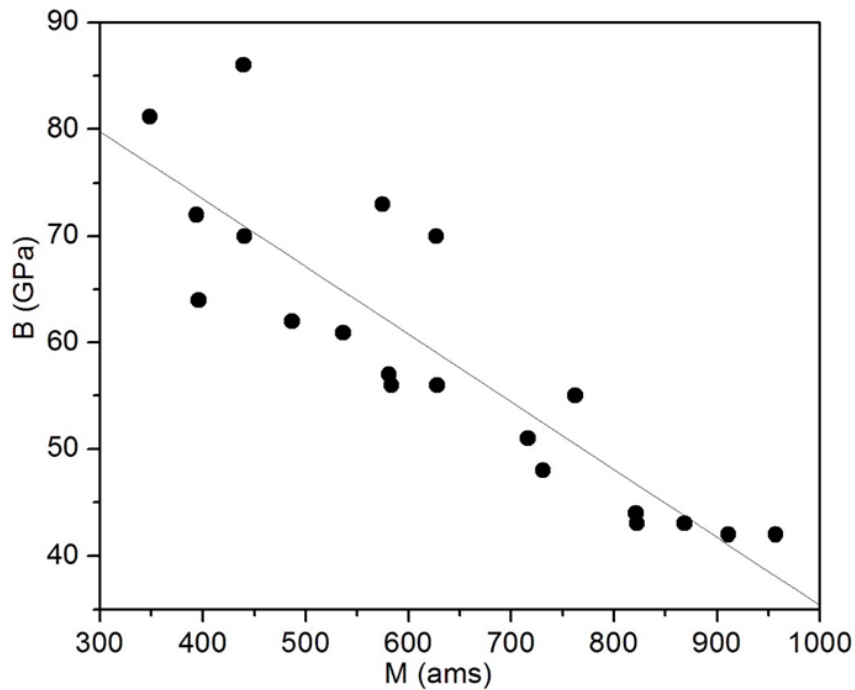


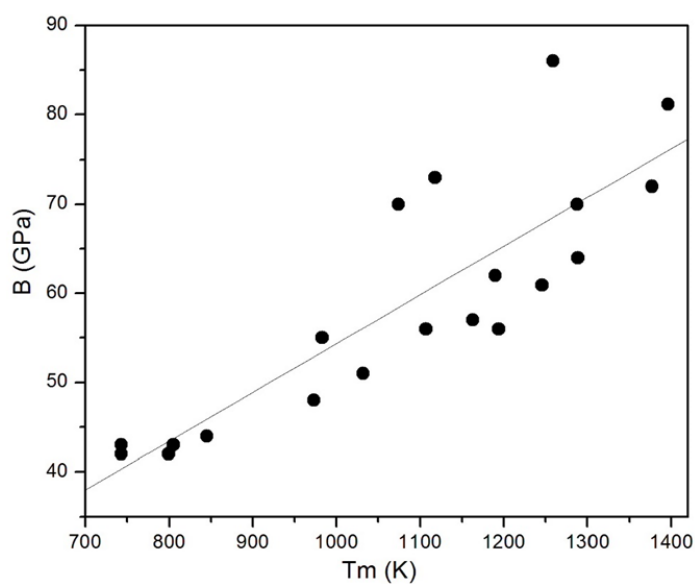
Figure III.5 : Dépendance entre B et M

D'une manière générale, une augmentation de la masse des matériaux se poursuit par une diminution du module de compressibilité B, cette diminution peut être vue clairement qu'elle a une forme linéaire, ce comportement est similaire à celui trouvé précédemment ($B = f(a_{eff})$ et $B = f(g)$).

L'équation de la droite de régression est : $B = 98.87 - 0.06M$, avec un coefficient de corrélation $R = -0.878$. En se servant de cette formule et les données expérimentales, on a calculé l'erreur absolue comme indiqué dans le tableau III.5, on remarque que l'erreur trouvée est acceptable presque pour tous les points, la majorité des points sont très proches de la droite. En effet, l'erreur maximale est environ 16% commise pour CZTS, l'erreur minimale est 1,28 ($\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$), c'est une erreur négligeable, globalement l'erreur moyenne se trouve égale 9.88 %

Tableau III.8: Module de rigidité par rapport la température de fusion T_m

Matériau	T_m (K)	B (GPa)	B_{Calc} (GPa)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	1246	60.9	61.99	1.78
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	973	48	48.34	0.71
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	1377	72	68.54	4.81
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	1163	57	57.84	1.47
CZTS	1259	86	62.64	27.16
CZTSe	1074	70	53.39	23.73
$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	845	44	41.94	4.68
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	1289	64	64.14	0.22
$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	1194	56	59.39	6.05
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	1288	70	64.09	8.44
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	1107	56	55.04	1.71
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	805	43	39.94	7.12
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	1190	62	59.19	4.53
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	743	43	36.84	14.33
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	1032	51	51.29	0.57
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	799	42	39.64	5.62
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	1118	73	55.59	23.85
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	983	55	48.84	11.2
$\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$	743	42	36.84	12.29

**Figure III.6:** Courbe de dépendance entre B et T_m

La figure III.6 représente le nuage de points et la courbe d'ajustement linéaire entre B et T_m , les données sont mentionnées dans le tableau III.8 avec l'erreur commise par cet ajustement. B évolue linéairement avec l'évolution de la température puisque les points sont allongés suivant une droite, la totalité des points sont proches de cette droite ce qui se traduit par la faible erreur signalée dans le tableau, elle ne dépasse pas 9% en moyenne, on accepte alors la formule suivante :

$$B = -0.31 + 0.05T_m, R = 0.85$$

Tableau III.9: Données théoriques et calculées de l'énergie de Gap en fonction de a_{eff}

Matériau	a_{eff} (Å)	E_g (eV)	$E_{g\text{Calc}}$ (eV)	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	5.54	2.2	1.54	30.16
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	5.31	2.08	2.34	12.44
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	5.58	1.23	1.39	12.8
CZTS	5.43	1.49	1.93	29.57
CZTSe	5.68	1.11	1.03	7.31
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	5.36	2.45	2.16	11.93
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	5.67	1.29	1.06	18.04
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	5.53	1.24	1.57	26.49
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	5.68	0.8	1.04	30.39
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	5.53	1.3	1.57	20.93
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	5.79	0.9	0.66	27.09

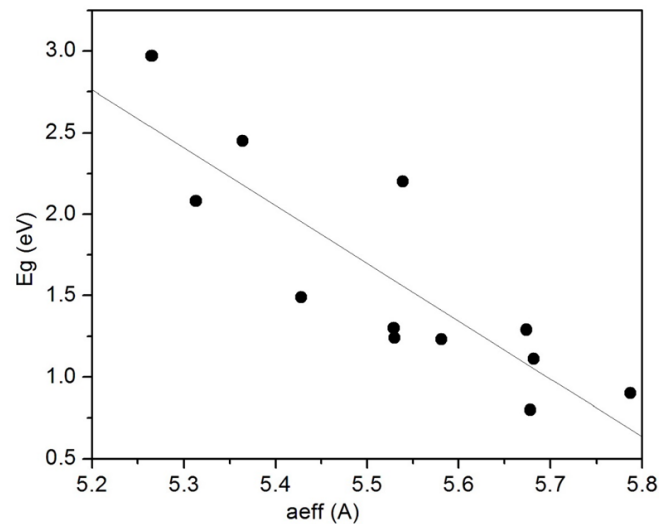


Figure III.7 : Courbe de dépendance entre E_g et a_{eff}

Tableau III.10: Données expérimentales de l'énergie de gap E_g et les valeurs trouvées à partir du modèle d'ajustement en fonction de la densité g , ainsi que l'erreur commise

Matériau	g (g/cm ³)	E_g (eV)	$E_{g_{Calc}}$ (eV)	Erreur (%)
Cu ₂ ZnSiSe ₄	5.24	2.2	1.59	27.71
Cu ₂ ZnGeS ₄	4.35	2.08	2.18	4.63
Cu ₂ ZnGeSe ₄	5.55	1.23	1.39	12.82
CZTS	4.56	1.49	2.04	36.76
CZTSe	5.67	1.11	1.3	17.52
Cu ₂ CdSiS ₄	4.26	2.45	2.24	8.64
Cu ₂ CdGeSe ₄	5.71	1.29	1.28	0.51
Cu ₂ CdSnS ₄	4.78	1.24	1.9	52.95
Cu ₂ HgGeSe ₄	6.5	0.8	0.76	4.67
Cu ₂ HgSnS ₄	5.65	1.3	1.32	1.82
Cu ₂ HgSnSe ₄	6.53	0.9	0.74	17.83

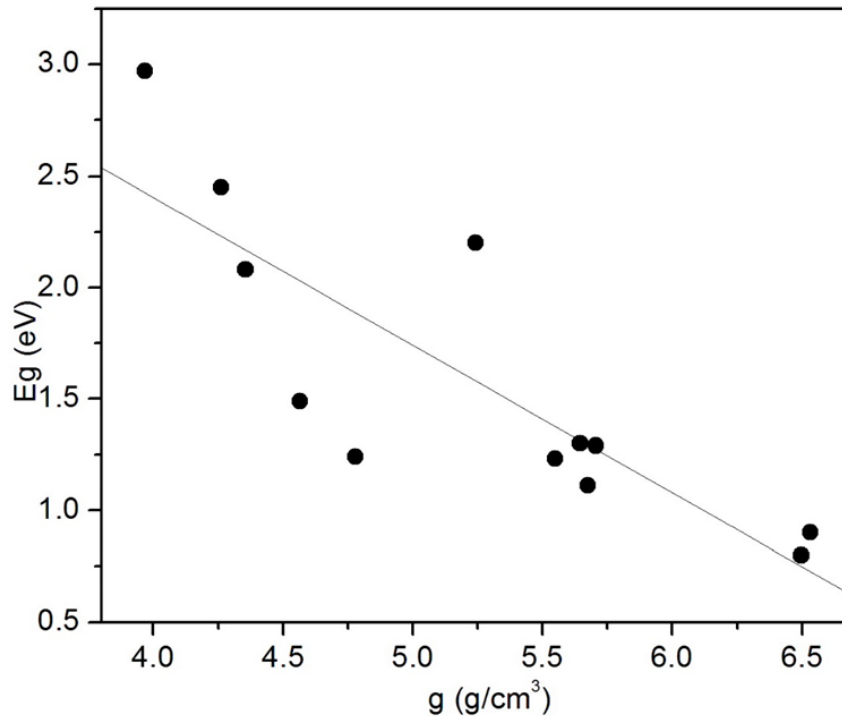


Figure III.8 : Courbe de dépendance entre E_g et la densité g

Tableau III.11: Données expérimentales de l'énergie de gap E_g et les valeurs trouvées à partir du modèle d'ajustement en fonction de la masse M , ainsi que l'erreur commise

Matériau	M (amu)	E_g (eV)	E_{gCalc} (eV)	Erreur (%)
Cu_2ZnSiS_4	348.83	2.97	2.51	15.33
$Cu_2ZnSiSe_4$	536.41	2.2	1.76	19.8
Cu_2ZnGeS_4	393.36	2.08	2.34	12.34
$Cu_2ZnGeSe_4$	580.93	1.23	1.59	28.97
CZTS	439.46	1.49	2.15	44.44
CZTSe	627.03	1.11	1.4	26.29
Cu_2CdSiS_4	395.85	2.45	2.33	5.04
$Cu_2CdGeSe_4$	627.95	1.29	1.4	8.39
Cu_2CdSnS_4	486.48	1.24	1.96	58.39
$Cu_2HgGeSe_4$	716.13	0.8	1.05	30.68
Cu_2HgSnS_4	574.66	1.3	1.61	23.95
$Cu_2HgSnSe_4$	762.23	0.9	0.86	4.33

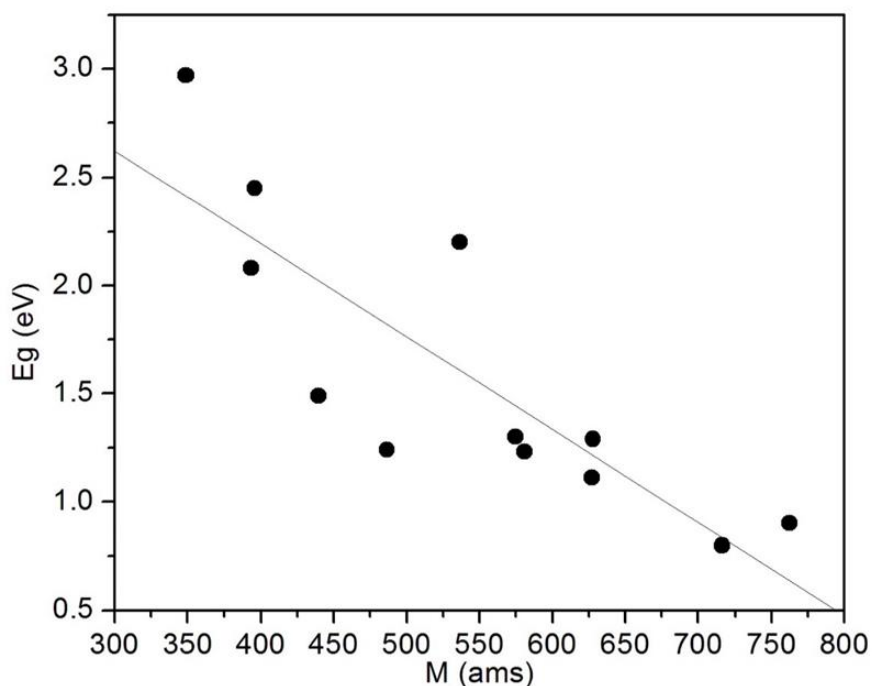


Figure III.9 : Représente graphique de l'énergie de gap E_g par rapport la masse M

On reporte dans Les tableaux (III.9 –III.11) les données de l'énergie de gap de l'expérience , celles calculée, et l'erreur d'ajustement de cette propriété en fonction du paramètre de maille, la densité et la masse respectivement, cela est fait pour diverses matériaux de la famille en étude.

Les trois nuages ont la même forme (tendance), c'est une tendance linéaire, donc ils peuvent être remplacés par une équation de type $E_g = aX + b$ ($X = a_{eff}, g, M$). On constate une diminution graduelle de l'énergie de gap avec l'évolution des trois paramètres, les équations caractéristiques sont respectivement :

$$E_g = 21.2 - 3.55a_{eff} \quad R = -0.85$$

$$E_g = 5.05 - 0.66g \quad R = -0.83$$

$$E_g = 3.91 - 0.004M \quad R = -0.84$$

L'erreur pour la première approximation varie de 7.31 % pour CZTSe à 30.39 % pour $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$, dans la deuxième formule cette erreur varie de 0,51% pour $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ à 52.95% pour $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, et pour la dernière, elle varie de 4.33% pour $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ à 58.39% pour $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, mais les erreurs moyennes sont respectivement : 20.22%, 17% et 23.16%.

Alors globalement, la deuxième courbe comporte la faible erreur moyenne c'est-à-dire les points sont généralement plus proche de la droite de régression, malgré la présence de quelques points éloignées de la droite d'ajustement.

Tableau III.12: Indice de réfraction n et a_{eff}

Matériau	a_{eff} (Å)	n	n_{Calc}	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	5.26	2.36	2.45	3.77
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	5.54	2.63	2.93	11.56
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	5.31	2.68	2.53	5.45
CZTS	5.43	2.64	2.74	3.7
CZTSe	5.68	3.023	3.19	5.43
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	5.36	2.53	2.62	3.73
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	5.67	3.07	3.17	3.35
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	5.53	3.1	2.92	5.87
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	5.68	3.39	3.18	6.19
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	5.53	3.06	2.92	4.7
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	5.79	3.35	3.37	0.69

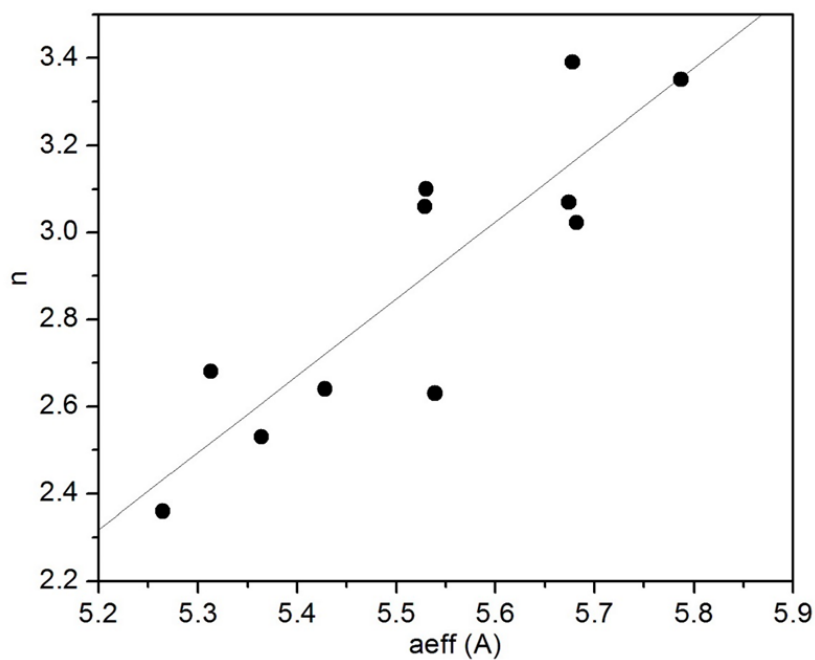


Figure III.10: représentation graphique de n par rapport à a_{eff}

Tableau III.13: Indice de réfraction n et la densité g pour divers matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$.

Matériau	g (g/cm^3)	n	n_{Calc}	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.97	2.36	2.48	5.03
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	5.24	2.63	2.92	11.21
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	4.35	2.68	2.61	2.47
CZTS	4.56	2.64	2.69	1.8
CZTSe	5.67	3.023	3.08	1.76
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	4.26	2.53	2.58	2.02
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	5.71	3.07	3.09	0.57
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	4.78	3.1	2.76	10.89
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	6.5	3.39	3.36	0.78
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	5.65	3.06	3.07	0.2
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	6.53	3.35	3.38	0.77

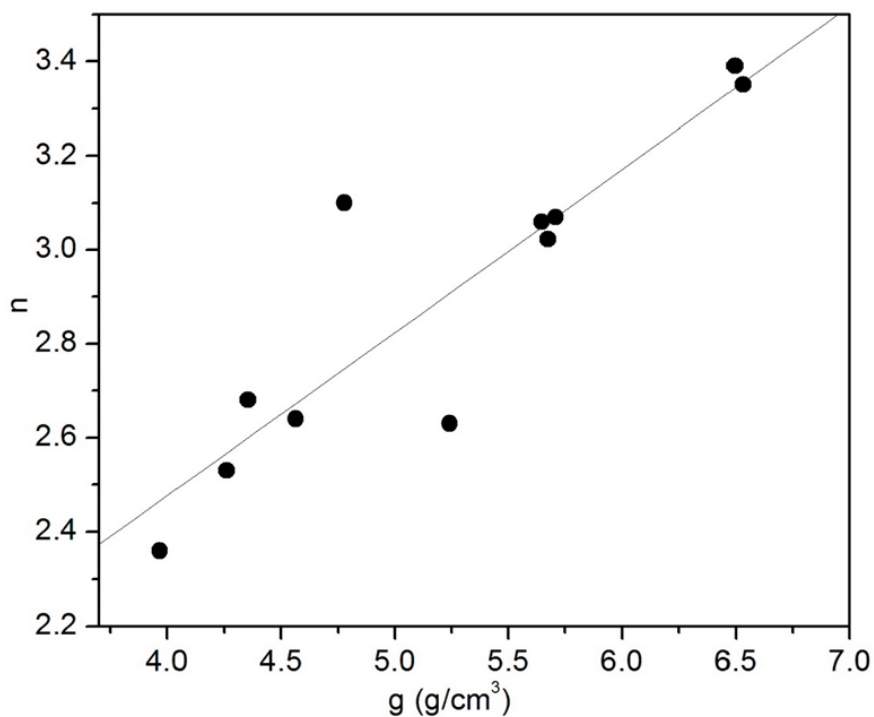


Figure III.11: Représentation de n par rapport g

Tableau III.14: Indice de réfraction n et la masse M

Matériau	M (ams)	n	n_{Calc}	Erreur (%)
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	348.83	2.36	2.39	1.17
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	536.41	2.63	2.76	5.05
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	393.36	2.68	2.48	7.59
CZTS	439.46	2.64	2.57	2.69
CZTSe	627.03	3.023	2.94	2.61
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	395.85	2.53	2.48	1.91
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	627.95	3.07	2.95	4.04
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	486.48	3.1	2.66	14.1
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	716.13	3.39	3.12	7.9
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	574.66	3.06	2.84	7.21
$\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$	762.23	3.35	3.21	4.05

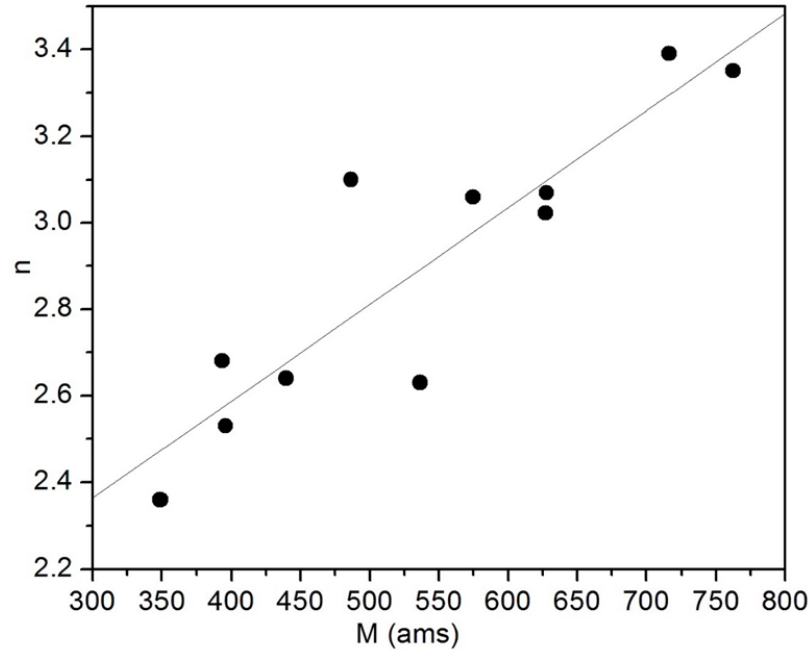


Figure III.12: Représentation graphique de n par rapport la masse M

Inversement aux données précédentes, l'indice de réfraction évolue positivement avec l'augmentation de a_{eff} , g et M . les données de n sont calculées à partir de la formule empirique de Hervé et Vandamme suivante [42] :

$$n = \left[1 + \left(\frac{13,6}{E_g + 3,4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

L'ajustement linéaire de ces trois nuages de points à conduit aux équations suivantes :

$$n = -6.87 + 1.77a_{eff}, \quad R = 0.88$$

$$n = 1.09 + 0.35g, \quad R = 0.9$$

$$n = 1.69 + 0.002M, \quad R = 0.9$$

On a calculé l'erreur moyenne pour chaque graphique, il en sorte que cette erreur est très faible (4.95% pour le premier model), (3.41% pour le deuxième) et (5.3 % pour le troisième), c'est une erreur très acceptable si l'on compare avec les autres modèles.

Conclusion

Le but essentiel de ce mémoire était l'étude de corrélation entre les différentes propriétés physiques et des matériaux semiconducteurs destinés aux cellules solaires photovoltaïques, ces matériaux de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ont pris un grand intérêt dans la recherche l'hors de ces dernières années.

On a alors réparti le manuscrit en trois chapitres, le premier était consacrer à l'étude bibliographique de l'énergie solaire et les différentes cellules solaires, on a terminé ce chapitre par une définition de la famille de matériaux pour le photovoltaïque.

Dans le deuxième chapitre on a rapporté l'outil mathématique destiné pour cette étude, on a essentiellement concentré sur la méthode des moindres carrés d'ajustement linéaire et polynomiale.

A la fin de ce mémoire, on a bien sûr travaillé sur des données expérimentales rassemblées à partir de diverses publications, soient données la masse molaire, la densité, l'énergie de gap... Ces propriétés sont étudiées deux à deux en faisant la représentation graphique de ce qu'on appelle le nuage de point, à partir de ce graphique, on a essayé de trouver le modèle mathématique qui représente au mieux la dépendance entre les différentes propriétés.

Tous les ajustements dans cette étude ont une forme linéaire c'est à dire que l'un des paramètres varie proportionnellement par rapport à l'autre, c'est la forme la plus simple. On a trouvé des paramètres qui évoluent dans le même sens, on cite à titre d'exemple : $B = -0.31 + 0.05T_m$, $n = 1.09 + 0.35g$, d'autres propriétés évoluent inversement telles que : $E_g = 21.2 - 3.55a_{eff}$ et $B = 98.87 - 0.06M$.

Les coefficients de corrélation linéaires sont dans la totalité proches de l'unité, ce qui justifie les modèles trouvés, malgré qu'on a remarqué la présence d'erreurs significatives pour quelques matériaux, ces erreurs sont dues peut être au nombre faible de points considérés.

Reste maintenant pour développer ce travail de rassembler plus de détails sur ces propriétés pour minimiser au maximum l'erreur. Il est intéressant aussi d'étudier d'autres propriétés de cette famille de matériaux afin d'enrichir ce sujet de recherche et trouver peut être d'autres modèles qui repondent au mieux à la corrélation entre les propriétés.

Références

- [1] Z. Khadraoui, Etude d'une centrale solaire thermique, Mémoire de Master, Université de Annaba, 2017.
- [2] A. Sidiyakoub, Conception et Modélisation d'un four solaire multifibres sphérique et cylindrique, Mémoire de Maaster, Université de Tlemcen, 2015.
- [3] <https://www.energie-renouvelable.tv/> 27/03/2022
- [4] S. Bensdira, Modélisation et simulation d'un panneau solaire photovoltaïque, Projet de fin d'étude, université de Blida 1, 2020.
- [5] A. Kanoun, Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques, Thèse de docteur, université de Tlemcen, 2019.
- [6] D. Diouf, Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière, Thèse de docteur, Université de Paris –sud 11, 2010.
- [7] A. Labouret, P. Cumunel, J. Braun, B. Faraggi, Cellules solaires Les bases de l'énergie photovoltaïque, 5^e édition, ETSF, 2010.
- [8] H. Derbal, Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanos, Thèse de docteur, université d'Angers, 2009.
- [9] N. B. Mortazavi Amiri, Relations entre motifs structuraux et dynamique de réseau dans les cristaux mixtes Cu-Zn-Sn-Se : Etudes premiers principes, Thèse de docteur, Université de Lorraine, 2013.
- [10] B. Halouma, Contribution à la modélisation du problème de « Hot Spot » dans les modules solaires Photovoltaïques occultés, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [11] T. Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies, Thèse de docteur, Université de Paris sud, 2014.
- [12] S. Belaid, Energie Solaire Photovoltaïque, Polycopié de cours, Université de Bejaïa, 2015.
- [13] B. Flèche, D. Delagnes, Energie solaire photovoltaïque, support de cours, https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire-photovolta%C3%AFque/Energie_solaire_photovoltaique.pdf .
- [14] S. Shen, M. Zhang, D. Urry, Manuel d'enseignement des énergies renouvelables, Horizon Fuel Cell Technologies, 2009
- [15] N. Nehaoua, Détermination des paramètres d'une photopile solaire à jonction PN, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2018.
- [16] M. Saoudi, M. Salhi, Etude et optimisation d'un système photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de Bejaïa, 2017.
- [17] K. Boudjemai, I. Agaoua, Etude d'un système de pompage photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université de Bejaïa, 2019.
- [18] N. Mebarki, L. Lazari, Étude d'un système photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de Béjaïa, 2014
- [19] F. Tanay, Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – Influence des impuretés isovalentes, Thèse de docteur, Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [20] S. Adachi, Earth-Abundant Materials for Solar Cells Cu₂-II-IV-VI₄ Semiconductors, 1 edition, John Wiley & Sons, 2015.
- [21] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics>. 30/03/2022.

- [22] J. Kiusalaas, Numerical Methods in Engineering with MATLAB, 2nd edition, Cambridge University Press, 2010.
- [23] R. S. Esfandiari, Numerical Methods for Engineers and Scientists Using MATLAB, CRC Press, 2013.
- [24] G. Saporta, probabilités analyse des données et statistique, 2^{ème} édition, Editions Technip, Paris, 2006.
- [25] O. Gaudoin, Principes et Méthodes Statistiques, Notes de cours, <https://membres-ljk.imag.fr/Olivier.Gaudoin/PMS.pdf>
- [26] V. Rousson, Statistique appliquée aux sciences de la vie ; Springer, 2013
- [27] S. C. Chapra, R. P. Canale, Numerical methods For Engineers, 6th edition, McGraw-Hill, 2010.
- [28] Y. Tillé, Résumé du Cours de Statistique Descriptive, 2010.
- [29] W. Mendenhall, R. J. Beaver, B. M. Beaver, Introduction to Probability and Statistics, 13th Edition, Brooks/Cole, 2009.
- [30] A. Chekroun, Statistiques descriptives et exercices, Rappels de cours et exercices corrigés sur la statistique descriptive, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2018.
- [31] C. Woodford, C. Phillips, Numerical Methods with Worked Examples: Matlab Edition, 2nd edition, springer, 1997.
- [32] J. H. Mathews, K. D. Fink, Numerical Methods using Matlab, 3rd edition, Prentice Hall, 1999.
- [33] M. Quintero, E. Moreno, S. Alvarez, J. Marquina, C. Rincón, E. Quintero, P. Grima, J-A. Heano, M. A. Macías, "Lattice parameter values and phase transitions for the Cu₂-II-IV-S₄(Se₄) (II = Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn) magnetic semiconductor compounds", Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 34, No. 1, (2014), pp. 28-38. <http://ve.scielo.org/pdf/rlmm/v34n1/art03.pdf>
- [34] Y. L. Gao, and Y. J. Dong, "Structural, mechanical and thermal properties of Cu₂ZnSiS₄ with four structures from the first-principle calculations", International Journal of Modern Physics B, Vol. 33, No. 9, (2019), pp. 1950067 (10 pages). <https://doi.org/10.1142/s021797921950067x>
- [35] Y. L. Gao, W. S. Guan, and Y. J. Dong. "Elastic and thermal properties of orthorhombic and tetragonal phases of Cu₂ZnSiSe₄ by first principles calculations". Semiconductors, Vol. 54, No. 10, (2020), pp. 1185-1190. <https://doi.org/10.1134/s1063782620100115>
- [36] J. Bhavani, R. John, Band gap engineering of Cu₂-II-IV-VI₄ quaternary semiconductors using PBE-GGA, TB-mBJ and mBJ+U potentials, International Journal of Scientific Research in Physics and Applied Sciences, Vol.7, Issue.1, pp.65-75, February (2019) . <https://doi.org/10.26438/ijrps/v7i1.6575>
- [37] K. Ito, "Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells", John Wiley & Sons Ltd, the atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, Po19 8SQ, United Kingdom, (2015). ISBN 978-1-118-43787-2 <https://doi.org/10.1002/9781118437865>
- [38] S. Hasan, K. Baral, N. Li, and W-Y. Ching, "Structural and physical properties of 99 complex bulk chalcogenides crystals using frst-principles calculations", Scientific Reports, Vol. 11, (2021), pp. 9921 (18 pages). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89281-6>
- [39] B.V. Gabrelian, A.A. Lavrentyev, Tuan V. Vu, V.A. Tkach, O.V. Marchuk, K.F. Kalmykova, L.N. Ananchenko, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, "Quaternary Cu₂HgGeSe₄ selenide: Its electronic and optical properties as elucidated from TB-mBJ band-structure calculations and XPS and XES measurements", Chemical Physics 536 (2020) 110821. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110821>
- [40] Tuan V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, Hien D. Tong, V.A. Tkach, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, "A theoretical and experimental study of the valence-band electronic structure and optical constants of quaternary copper

mercury tin sulfide, $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, a potential material for optoelectronics and solar cells", *Optical Materials* 96 (2019) 109296, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109296>

[41] Tuan V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, Hien D. Tong, V.A. Tkach, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, " Simulation within a DFT framework and experimental study of the valence-band electronic structure and optical properties of quaternary selenide $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ ", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 202 (2020) 163709. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163709>

[42] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, General relation between refractive index and energy gap in semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609–615