

## Etude du diagramme ternaire $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$

DANIEL CHIPPAUX ET ALFRED DESCHANVRES

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251,  
ISMRA–Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France*

Received January 18, 1982; in revised form April 12, 1982

L'étude du système  $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  met en évidence un vaste domaine de type thiogallate dans lequel les composés ont un taux de lacunes inférieur ou égal à celui de  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ . Une analyse par régression linéaire permet de relier les paramètres expérimentaux  $a$  et  $c$  à la composition des différents points du diagramme. Une relation entre composition et paramètres a été établie sur la base d'un modèle simple: la blende à lacunes isolées. Elle a permis l'évaluation du rayon de la lacune [structure thiogallate:  $r_1 = (0,97 \pm 0,05) \text{ \AA}$ ].

The system  $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  has been investigated. A large domain of thiogallate-type compounds was found with a number of cation vacancies less or equal to that of  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  compound. A study with a least-squares method was performed on the experimental parameters  $a$  and  $c$  and relations with the compositions are given. The blende-structure model with cation vacancies was used for evaluation of the vacancy radius [ $r_1 = (0.97 \pm 0.05) \text{ \AA}$ ] in the thiogallate compounds.

### Introduction

Le concept de structure tétraédrique normale ou déficitaire (1) permet de mettre facilement en évidence les analogies existant entre des types structuraux dérivant de la blende tels que:

—le type chalcopirite représenté par  $\text{CuFeS}_2$  de groupe d'espace  $I\bar{4}2d$ , de paramètres  $a = 5,289 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,423 \text{ \AA}$  et dont les positions atomiques sont les suivantes: 4Cu en site 4a (0 0 0); 4Fe en site 4b (0 0  $\frac{1}{2}$ ); 8S en site 8d (0,2574  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{8}$ ) (19).

—le type thiogallate représenté par  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  de groupe d'espace  $I\bar{4}$ , de paramètres  $a = 5,577 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,08 \text{ \AA}$  et dont les positions atomiques sont les suivantes: 2Cd en site 2a (0 0 0); 2Ga en site 2b (0 0  $\frac{1}{2}$ ); 2Ga en site 2c (0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{4}$ ); 8S en site 8g (0,27 0,26 0,14) (2).

Le but de ce travail est d'étudier un système pseudo ternaire— $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ —où la proportion des lacunes et la population des sites cationiques puissent varier de façon très large de manière à déterminer les domaines de stabilité de ces différentes phases, préciser la variation des paramètres cristallins et essayer de représenter celle-ci par un modèle où la taille de la lacune puisse être précisée.

Deux raisons ont conduit à choisir le système  $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ . D'une part, les travaux antérieurs (2 à 13) consacrés aux systèmes limites, qui mettent en évidence les transitions entre les phases blende, chalcopirite, thiogallate; d'autre part, l'intérêt des propriétés physiques de bon nombre de ces dérivés séléniés soit dans le domaine de la conversion photovoltaïque, soit dans l'étude des propriétés optiques non linéaires.

### Methode Experimentale

Les éléments de départ de pureté 5 N pesés à  $10^{-4}$  g près dans les proportions stoechiométriques sont introduits dans une ampoule en quartz préalablement nettoyée et scellée sous vide dynamique de  $10^{-2}$  Torr. Les composés sont ensuite synthétisés dans un four vertical de grande capacité permettant d'obtenir une zone réactionnelle et une zone supérieure plus chaude, de façon à éviter la migration des produits à l'intérieur de l'ampoule.

Le traitement thermique des différents composés s'effectue par paliers successifs de manière à ce que toutes les combinaisons intermédiaires puissent se former. Les points de fusion des éléments et des principaux composés du système ternaire (14, 15) ont permis de fixer la température maximale entre 950 et 1100°C. La descente en température est également effectuée par paliers afin que les transitions éventuelles puissent se faire et que le composé final soit le plus ordonné possible, la durée d'un cycle complet étant en moyenne de 15 à 20 jours.

Les ampoules, après refroidissement, contiennent tantôt une phase, tantôt deux phases franchement séparées qui sont alors analysées par absorption atomique. L'identification radiocristallographique des différentes phases a été faite sur poudre, soit sur clichés de diffraction en retour provenant d'une chambre Seeman-Bohlin de 480 mm de circonférence, soit sur enregistrements diffractométriques.

Les incertitudes absolues ont été évaluées sur chaque composé. En moyenne, l'incertitude absolue sur les variables  $\alpha$  et  $l$ , définies dans le paragraphe suivant, est de 0,02, celle sur le paramètre  $a$  est de 0,002 Å et celle sur le paramètre  $c$  de 0,010 Å.

### Resultats

Pour étudier la variation des paramètres

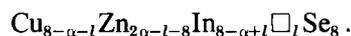
cristallins, il est commode d'introduire deux paramètres définissant le taux d'occupation et la nature des atomes métalliques présents sur les sites cationiques.

Pour huit atomes de sélénium, on définit ainsi:

$l$  = nombre de lacunes,

$\alpha$  = nombre de cations autres que le cuivre.

Un composé du diagramme ternaire  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe-In}_2\text{Se}_3$  peut donc s'écrire sous la forme suivante:



#### A. Parametres

1. *Paramètre a.* La Fig. 1 représente l'évolution du paramètre  $a$  en fonction du taux de lacunes  $l$ , chaque composition étant repérée par un numéro et chaque structure indiquée par un point caractéristique.

Une étude par régression linéaire des valeurs expérimentales amène à constater que le paramètre  $a$ , pour un type de structure donné, varie linéairement en fonction de  $l$  et de  $\alpha$  et peut s'écrire sous la forme suivante:

$$a = A\alpha + Bl + D. \quad (1)$$

Après traitement par la méthode des moindres carrés, les résultats ci-dessous sont obtenus pour le domaine thiogallate (Tableau I).

Soit:

$$a = 5,9068 - 0,0289\alpha - 0,0122l.$$

En raison du nombre insuffisant de points expérimentaux dans les domaines blende et chalcopyrite, la relation  $a = f(l, \alpha)$  ne peut être déterminée avec autant de précision. Toutefois, en raison des résultats obtenus précédemment, il semble possible de considérer une relation linéaire du même type dans ces deux autres cas. Ainsi en tenant compte d'une part des points expérimentaux (chalcopyrites n° 1, 2, 3, 4, 7, 8 et point

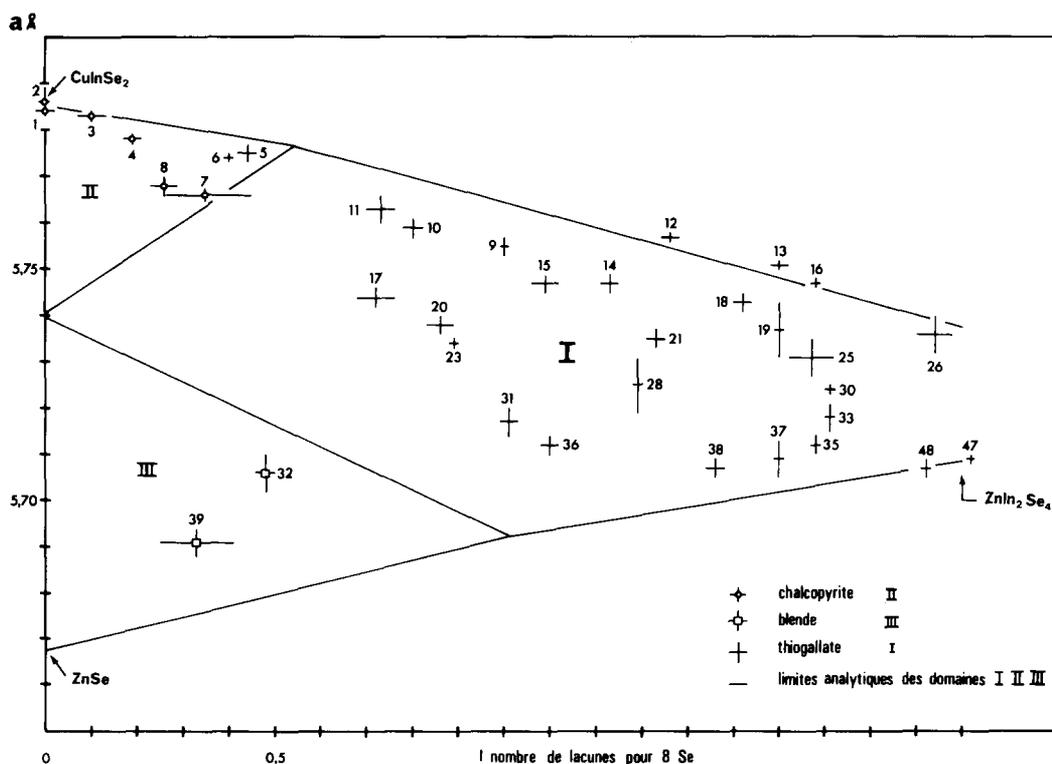


FIGURE 1

thiogallate limite n° 6) (blendes n° 32, 39), et d'autre part de quelques valeurs issues de la littérature (limite chalcopyrite-blende  $\text{CuZn}_2\text{InSe}_4$  (4),  $\text{ZnSe}$  (13), composés de type blende (2, 3)), les relations suivantes peuvent être proposées:

Domaine chalcopyrite:

$$a = 5,8872 - 0,0255\alpha - 0,0031l,$$

Domaine blende:

$$a = 5,9275 - 0,0325\alpha - 0,0080l.$$

L'ensemble de ces résultats permet de déterminer analytiquement les frontières chalcopyrite-thiogallate et blende-thiogallate en cherchant les intersections de ces trois fonctions, ainsi que les limites constituées par les systèmes binaires  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{ZnSe}$ ,

TABLEAU I

	Constantes calculées par moindres carrés	Ecart quadratique moyen sur les constantes	Incertitudes absolues sur les constantes
A	-0,0289	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
B	-0,0122	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$
D	5,9068	$4,7 \times 10^{-3}$	$22,3 \times 10^{-3}$
Ecart quadratique moyen entre $a$ expérimental et $a$ calculé		$2,6 \times 10^{-3}$ Å	

$\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnSe-In}_2\text{Se}_3$ . Ces limites sont représentées sur la Fig. 1.

2. Paramètre  $c$ . L'analyse des résultats concernant la variation du paramètre  $c$  en fonction de la composition, représentée par exemple par les données  $\alpha$  et  $l$ , conduit à des résultats plus complexes.

A la différence des variations de  $a$ , celles du paramètre  $c$  montrent une discontinuité bien mise en évidence sur la Fig. 2,  $c = f(l, \alpha)$ . Elle est manifeste de part et d'autre de

la droite FG correspondant à  $\alpha + l = 6$ , soit deux atomes de cuivre pour huit atomes de sélénium.

Cette discontinuité est également bien visible dans la Fig. 3 où la valeur de  $c$  est représentée en fonction de la composition en  $\text{CuInSe}_2$  notée  $X$  ( $X = \text{moles CuInSe}_2 / \text{moles CuInSe}_2 + \text{ZnSe} + \text{In}_2\text{Se}_3$ ). Ce diagramme met en évidence deux zones de paliers ( $qq'rr'$  et  $tt'ss'$ ) qui sont particulièrement nettes dans le système

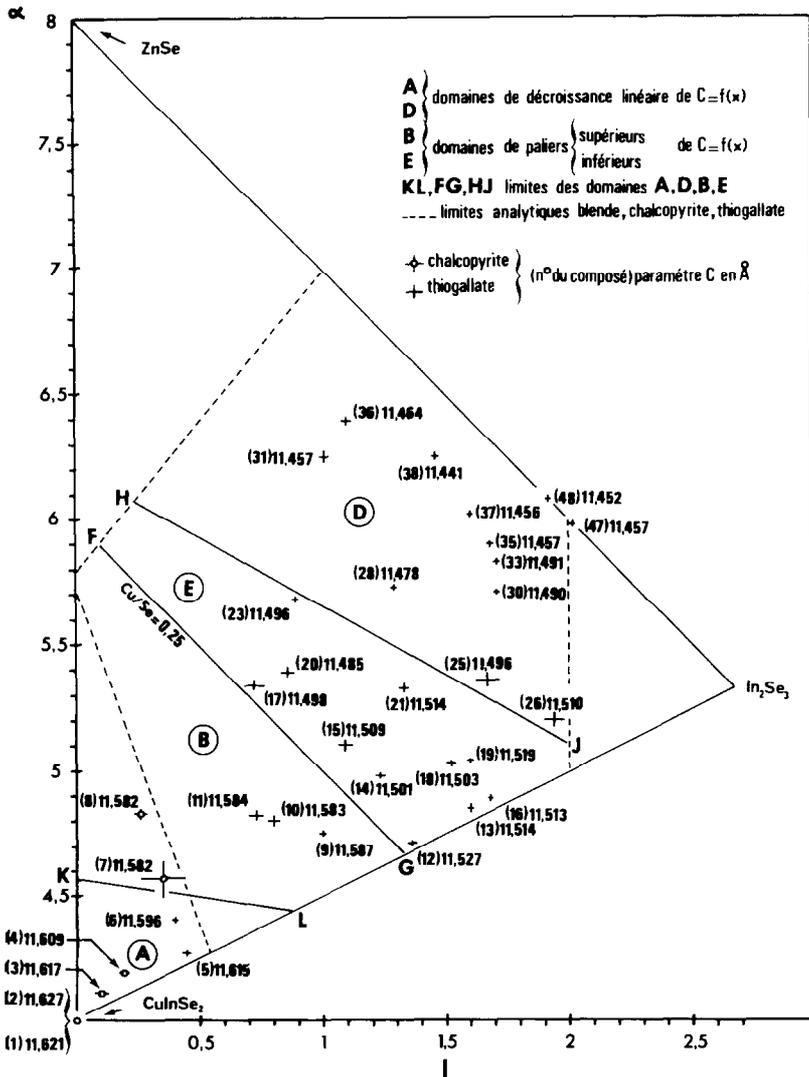


FIGURE 2

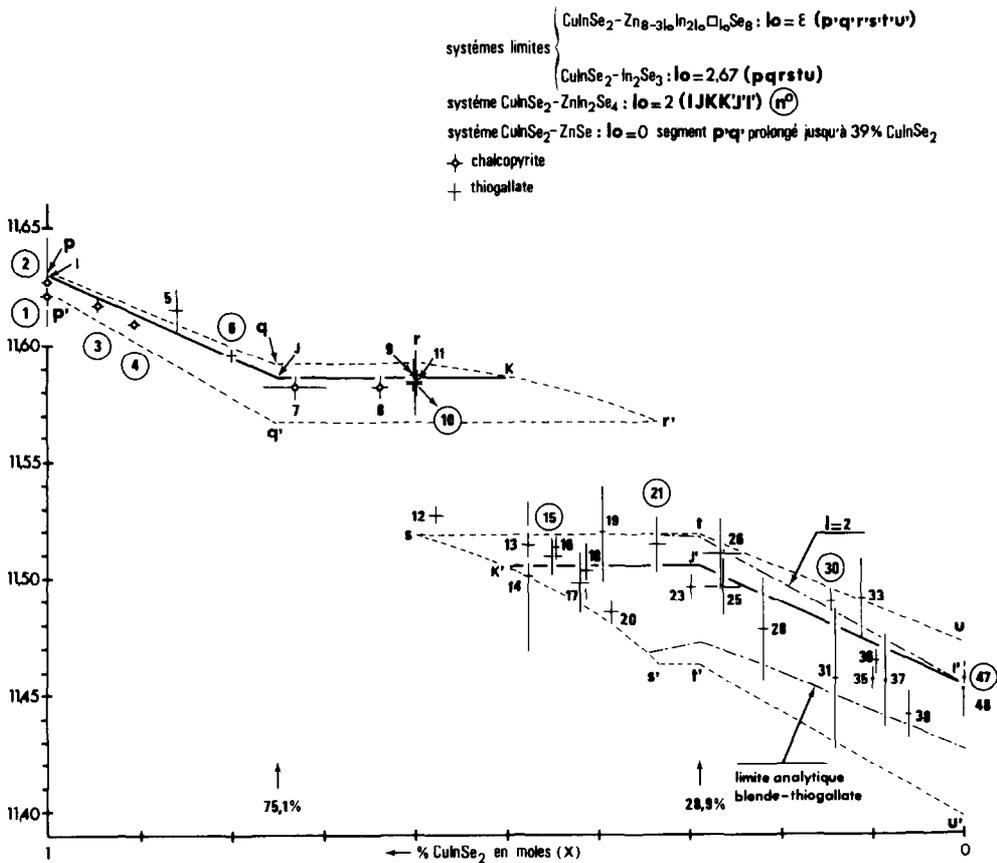


FIGURE 3

$\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$  représenté par la courbe  $IJKK'J'I'$  pour laquelle les droites  $IJ$  et  $J'J'$  sont colinéaires.

Il est donc indiqué de chercher à représenter la variation de  $c$  en dehors des zones de paliers par une relation plus générale décrivant un système quelconque  $\text{CuInSe}_2\text{-Zn}_{8-3l_0}\text{In}_{2l_0}\square_{l_0}\text{Se}_8$ :

$$c = (al_0 + b) X + (el_0 + d). \quad (2)$$

Les coefficients  $a, b, e, d$  sont des constantes à déterminer et le facteur  $l_0$  représente le taux de lacunes dans le composé limite correspondant à  $X = 0$  ( $\text{Zn}_{8-3l_0}\text{In}_{2l_0}\square_{l_0}\text{Se}_8$ ) et appartenant au système  $\text{ZnSe}$  ( $l_0 = 0$ )- $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $l_0 = 2,67$ ). Le facteur  $l_0$  est lié aux paramètres  $\alpha$  et  $l$  par la relation suivante:

$$l_0 = \frac{4l}{\alpha + l - 4}.$$

De fait, l'emploi d'une méthode de calcul par moindres carrés montre que cette hypothèse est compatible avec les résultats expérimentaux et conduit aux valeurs ci-dessous (Tableau II).

Les composés correspondant aux paliers observés sur la Fig. 3 sont situés de part et d'autre de la discontinuité  $\alpha + l = 6$  mise en évidence sur la Fig. 2. En portant les valeurs de  $c$  et de  $l_0$  de ces composés dans la formule (2), les valeurs de  $X$  obtenues sont constantes:

Paliers supérieurs:  $X = 0,751$

écart-type: 0,018,

TABLEAU II

	Constantes calculées par moindres carrés	Ecart quadratique moyens sur les constantes
<i>a</i>	-0,0246	0,0102
<i>b</i>	0,2255	0,0177
<i>e</i>	0,0279	0,0089
<i>d</i>	11,3978	0,0160
Ecart quadratique moyen entre <i>c</i> expérimental et <i>c</i> calculé		$9 \times 10^{-3} \text{ \AA}$

Paliers inférieurs:  $X = 0,289$

écart-type: 0,045.

*B. Diagramme ternaire*

Le diagramme ternaire (Fig. 4) représente la nature des phases obtenues en fonction de la composition.

Il montre en particulier l'ampleur du domaine thiogallate qui paraît être la structure la plus stable du diagramme. La région blende est limitée au voisinage de ZnSe et le domaine chalcopirite ne contient que des compositions très proches de celles de la solution solide  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ . Quant au domaine voisin de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , il semble être constitué de composés lamellaires d'aspect plastique et de structure complexe (16).

Les limites blende-thiogallate et chalcopirite-thiogallate sont celles déterminées précédemment (A. 1); quant aux structures thiogallates à proximité de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , il semble qu'elles n'aillent pas au-delà de la droite  $l = 2$ .

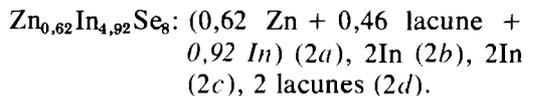
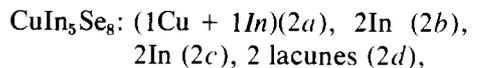
**Discussion**

*A. Diagramme ternaire*

Le diagramme ternaire est donc caractérisé par un important domaine de structure thiogallate. Cependant en raison de la différence de volatilité des composés intermédiaires ou des éléments utilisés pour

la synthèse, il peut se produire au cours de la préparation de nombreux cas de séparation de phases dans l'ampoule. De plus, la possibilité de composés métastables ou désordonnés n'est pas à écarter. D'ailleurs, quelques auteurs (5 à 10) ont proposé dans le système  $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$  plusieurs types de structures, en particulier apparentées à la blende.

La limite supérieure thiogallate semble, d'après nos résultats, correspondre à  $l = 2$ ; le taux de lacune ne doit donc pas être supérieur à celui observé pour  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  et  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Au-dessus, nous avons toujours observé des phases lamellaires. Toutefois, selon Hahn *et coll.* (2), des phases de type thiogallate pourraient exister au-delà de cette limite et la frontière supérieure au voisinage de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  serait sensiblement la droite joignant  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  à  $\text{Zn}_{0,62}\text{In}_{4,92}\text{Se}_8$  (limite selon (2) des structures thiogallates). Dans l'hypothèse d'une structure analogue à celle de  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ , les occupations des sites cationiques pour ces deux phases seraient les suivantes:



La limite observée par Hahn *et coll.* correspondrait alors sensiblement à une occu-

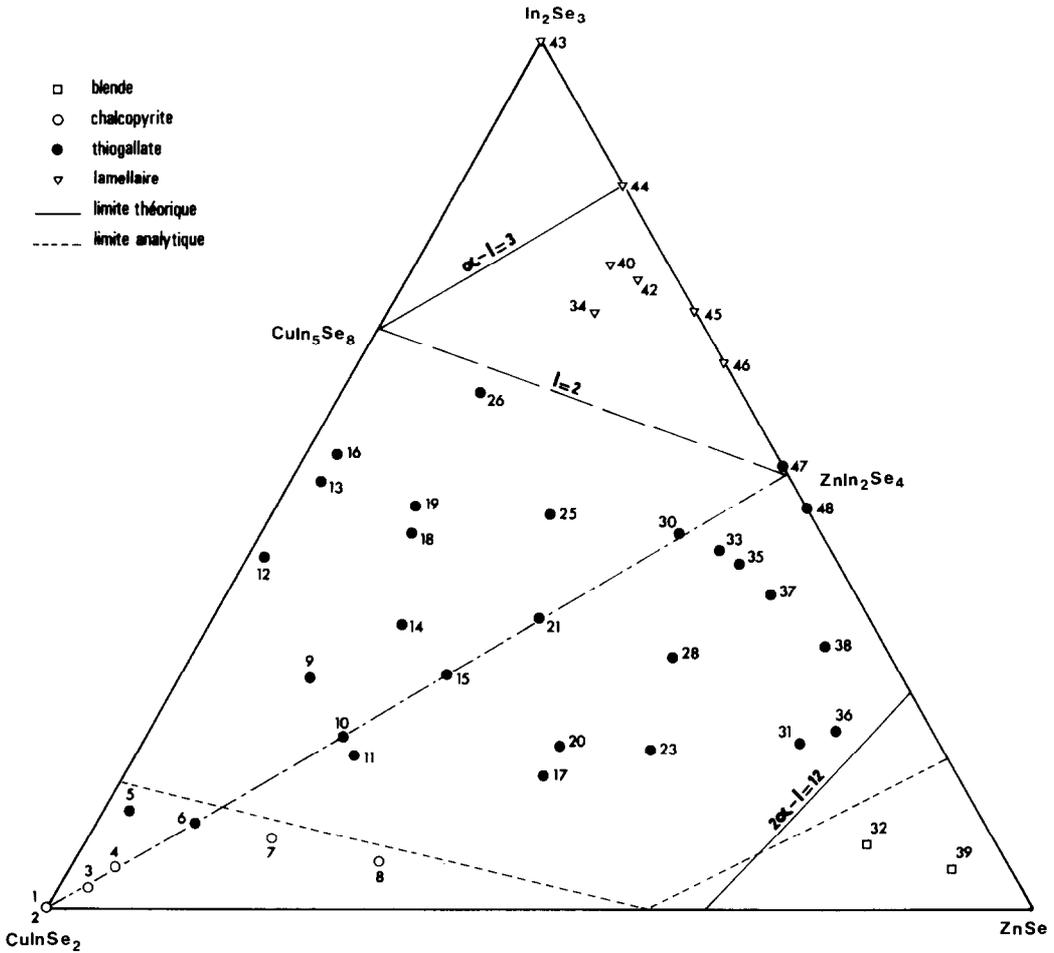


FIGURE 4

pation maximum de 1In par site 2a ce qui donnerait la relation  $\alpha - l = 3$ .

La frontière blende–thiogallate a déjà été obtenue à partir de l'analyse du paramètre  $a$ . Il est intéressant de remarquer que cette frontière peut être représentée avec une bonne approximation par une condition simple sur les sites 4a de la blende. La limite indiquée en trait plein sur la Fig. 4 correspond en effet à la condition  $2\alpha - l = 12$  qui exprime que les atomes de zinc sont majoritaires sur les sites 4a. Cette limite est également compatible avec celle observée dans les travaux antérieurs sur les systèmes  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$  (3),  $\text{ZnSe-In}_2\text{Se}_3$  (2).

### B. Paramètres

1. Paramètre  $a$ . La comparaison des équations correspondant aux domaines blende, chalcopyrite et thiogallate, permet de constater que l'influence de la composition cationique est analogue dans les trois cas avec un écart de 0,0035 par rapport à la valeur moyenne 0,0290 du coefficient de  $\alpha$ . Ce résultat est a priori logique puisque ces trois types structuraux dérivent de la blende, il est normal qu'ils aient un comportement voisin vis à vis de l'encombrement géométrique. La décroissance du paramètre  $a$  en fonction de  $\alpha$  correspond à

la décroissance du rayon cationique moyen du mélange des atomes de zinc et d'indium.

Par contre, les lacunes semblent jouer un rôle différent selon les structures. En effet, bien que le paramètre *a* soit décroissant en fonction de *l* dans les trois cas, résultat attendu compte tenu de ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, l'influence des lacunes est nettement moins importante pour les structures de type chalcopyrite (coefficient de *l*: 0,0031) que pour les structures de type blende (coefficient de *l*: 0,0080) ou thiogallate (coefficient de *l*:

0,0122). Le nombre de lacunes par site et la dispersion de celles-ci dans la structure sont des causes possibles de cette différence de comportement.

Par ailleurs, la relation *a* = *f*(*l*, α) peut être calculée pour chaque domaine à partir d'un modèle de sphères dures dans lequel les rayons utilisés sont ceux de Phillips (17). La lacune est supposée posséder un rayon *r<sub>l</sub>* et joue le rôle d'un atome de valence nulle ainsi que l'a déjà proposé Palatnik et coll. (5).

Deux nouveaux paramètres sont alors introduits:

$$\begin{cases} \text{Paramètre moyen expérimental} & \left\{ \begin{array}{l} \text{chalcopyrite, thiogallate: } \bar{a}_e = \frac{1}{3} \left( 2a_e + \frac{c_e}{2} \right), \\ \text{blende} & : \bar{a}_e = a_e, \\ a_e \text{ et } c_e \text{ paramètres expérimentaux;} \end{array} \right. \\ \\ \text{Paramètre moyen calculé} & \left\{ \begin{array}{l} \bar{a}_c = \frac{4}{3^{1/2}} (\bar{r}_c + r_a), \\ \bar{r}_c: \text{ rayon cationique moyen,} \\ r_a: \text{ rayon anionique,} \end{array} \right. \end{cases}$$

et en raison des constatations faites sur les composés I.III.VI<sub>2</sub> et II.VI qui présentent une similitude directe avec le système étudié, la relation d'échelle suivante peut être proposée:

$$\bar{a}_e = u \bar{a}_c + v, \tag{3}$$

où *u* et *v* sont des constantes dans le domaine étudié.

Ce modèle conduit donc aux relations:

(4) Domaines chalcopyrites  
lacunaires et thiogallates

$$\begin{aligned} a_e = & \left| \frac{3(r' - 2r + r_l)u}{|4 + (c/a)|3^{1/2}} \right| l \\ & + \left| \frac{3(r - r')u}{|4 + (c/a)|3^{1/2}} \right| \alpha \\ & + \left| \frac{24(r' + r)u}{|4 + (c/a)|3^{1/2}} + \frac{6v}{|4 + (c/a)|} \right|, \end{aligned}$$

(4) domaine blendes lacunaires

$$\begin{aligned} a_e = & \left| \frac{(r' - 2r + r_l)u}{2 \cdot 3^{1/2}} \right| l + \left| \frac{(r - r')u}{2 \cdot 3^{1/2}} \right| \alpha \\ & + \left| \frac{4(r' + r)u}{3^{1/2}} + v \right|, \end{aligned}$$

$$r = r_{Cu} = r_{Zn} = r_{Se}; r' = r_m;$$

*r<sub>l</sub>* rayon de la lacune.

L'identification terme à terme des relations calculées (relations (4)) et expérimentales (relation (1)) conduit alors à l'expression du rayon de la lacune dans les structures apparentées à la blende:

$$r_l = 2r - r' + (r - r')B/A$$

et les résultats suivants sont obtenus

Domaines	<i>r<sub>l</sub></i>
thiogallate	(0,97 ± 0,05) Å
chalcopyrite	1,00 Å
blende	1,02 Å

L'incertitude absolue sur  $r_1$ , calculée à partir des expressions de  $A$  et  $B$ , permet de remarquer que le rayon de la lacune peut être considéré comme constant dans les trois domaines. Il est par ailleurs indépendant des paramètres  $u$  et  $v$  ainsi que du rapport  $c/a$ .

Cette valeur est à comparer à celle que l'on peut déduire des calculs de Kuznetsov *et coll.* (18) sur  $ZnIn_2Se_4$  ( $r_1 = 0,93 \text{ \AA}$ ) et à celle obtenue par Palatnik *et coll.* (5) dans le système  $CuInSe_2-In_2Se_3$  ( $r_1 = 1,17 \text{ \AA}$ ). Toutefois, ces derniers ne précisent pas les rayons covalents choisis et utilisent des formules de calcul très approximatives.

2. Paramètre  $c$ . De façon à expliquer la zone de paliers observée dans les variations du paramètre  $c$ , il est intéressant de chercher à représenter comme dans le cas du paramètre  $a$  la variation de  $c$  en fonction de  $\alpha$  et  $l$ .

Une méthode de calcul par moindres carrés est utilisée et les expressions valables dans les différents domaines  $A$ ,  $B$ ,  $E$ ,  $D$  de la Fig. 2 sont données dans le Tableau III.

Dans le domaine ( $A + D$ ), la variation de  $c$  est analogue à celle observée pour le paramètre  $a$ . Pour les domaines  $B$  et  $E$  qui correspondent, dans la représentation de la Fig. 3, à des paliers la valeur de  $c$  augmente

à  $\alpha$  constant quand  $l$  croît. Ce phénomène met très probablement en évidence une compétition entre deux réactions de la structure à l'introduction de lacunes: une extension due aux doublets électroniques non liants et une contraction due à la polarisation des liaisons de plus en plus grande; l'augmentation du taux de lacunes étant lié à un accroissement de la substitution du cuivre par le zinc et l'indium.

L'évolution du paramètre  $c$  d'un système quelconque  $CuInSe_2-Zn_{8-3l_0}In_{2l_0}\square_{l_0}Se_8$  peut alors s'expliquer par les rôles tantôt semblables tantôt opposés des facteurs  $\alpha$  et  $l$  (Fig. 5). Alors que dans les parties  $A$  et  $D$  la composition cationique et l'augmentation du taux de lacunes contribuent tous deux à faire décroître le paramètre  $c$ , dans les parties  $B$  et  $E$ , au contraire, la variation de la composition cationique et l'augmentation de lacunes sollicitent le paramètre  $c$  de manière opposée. Les paliers sont probablement dus à un déplacement des atomes de sélénium qui passeraient des positions  $8d$  de la structure chalcopryrite ( $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$ ) aux positions  $8g$  de la structure thiogallate ( $x, y, z$ ) pour deux atomes de cuivre dans la maille quadratique de type chalcopryrite lacunaire ou thiogallate. En effet, la transition chalcopryrite-thiogallate n'est pas responsable de la discontinuité la partie supérieure

TABLEAU III

	Paliers sup. $B$	Paliers inf. $E$	Composés hors paliers thiogallates ou chalcopryrites $A + D$	
			Constantes	Ecart quadrat.
Expressions de $c$	$m_1\alpha + n_1l + Co_1$	$m_2\alpha + n_2l + Co_2$	$m_3\alpha + n_3l + Co_3$	
Résultats obtenus à l'aide d'un calcul par moindres carrés	$m_1 = -0,0012$ $n_1 = 0,0058$ $Co_1 = 11,5854$	$m_2 = -0,0236$ $n_2 = 0,0130$ $Co_2 = 11,6106$	$m_3 = -0,0657$ $n_3 = -0,0204$ $Co_3 = 11,8904$	$4,3 \times 10^{-3}$ $5,2 \times 10^{-3}$ $18,7 \times 10^{-3}$
Ecart quadratique moyen entre $c$ expérimental et $c$ calculé	$1,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$	$9,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$		$9,3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$

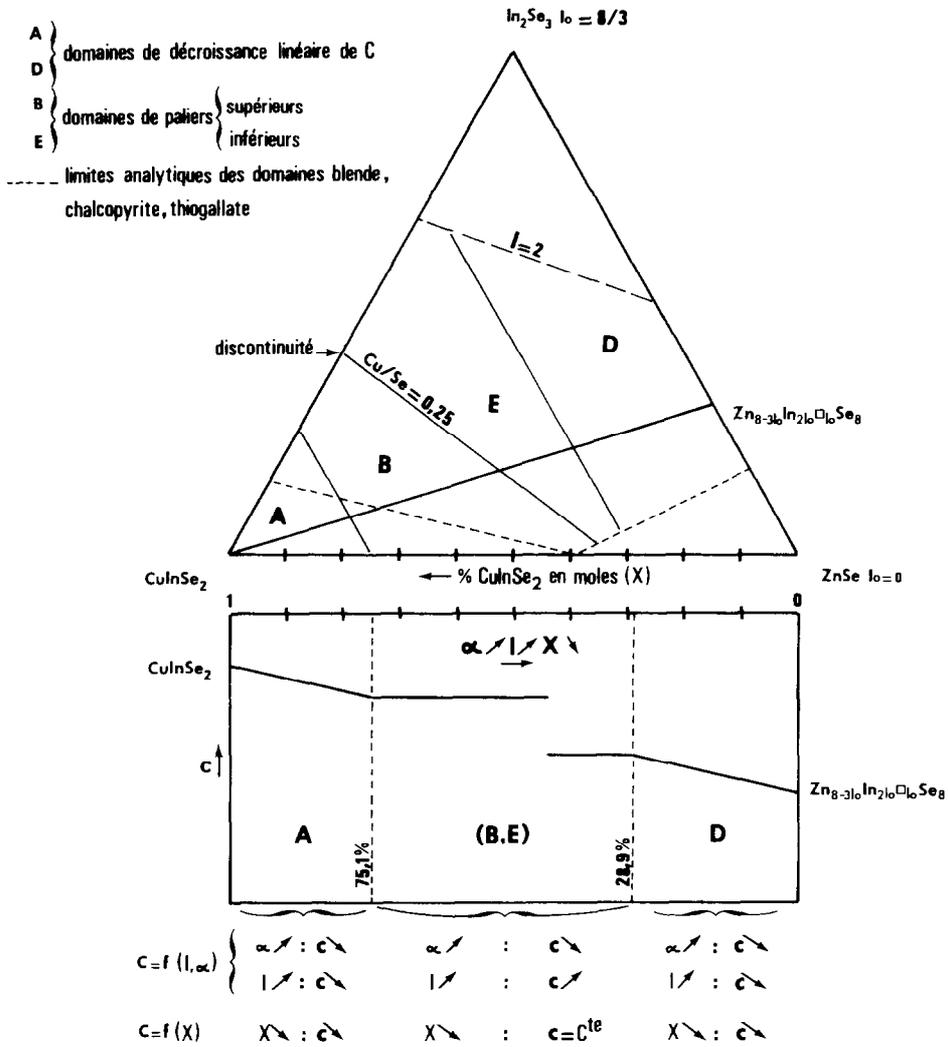


FIGURE 5

du diagramme  $c = f(X)$  (Fig. 3) contenant les deux types structuraux. Par contre, on remarque que dans le premier intervalle, le paramètre  $c$  reste voisin de celui de  $\text{CuInSe}_2$ , même lorsque le composé devient de type thiogallate, alors que dans le second intervalle, le paramètre  $c$  est à rapprocher de celui de  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ . Il est donc probable que dans le domaine (A + B) les anions sélénium conservent les positions 8d de la structure chalcopryrite alors qu'ils passent en sites 8g de la structure thiogallate dans

le domaine (E + D); cette hypothèse n'étant pas incompatible avec le passage chalcopryrite-thiogallate existant dans la partie supérieure du diagramme de la Fig. 3, caractérisé essentiellement par l'éclatement des sites 4a en positions 2a et 2d.

Le système  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$  est le seul domaine qui ne possède pas de lacune. La Fig. 2 met nettement en évidence l'absence de discontinuité dans les valeurs du paramètre  $c$  des phases chalcopryrites de ce système. Par ailleurs, l'absence de lacune ne semble

pas compatible avec l'existence d'un palier. Le paramètre  $c$  doit en effet décroître constamment de  $\text{CuInSe}_2$  vers  $\text{ZnSe}$  puisque la polarisation des liaisons augmente, ce qui est en accord avec (3).

### C. Compacité

La compacité  $\rho$  exprimée en fonction du pourcentage en moles de  $\text{CuInSe}_2$ , noté  $X$ , dans le système  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ , varie de façon monotone selon la relation:

$$\rho = kX + \rho_0.$$

De même que dans le cas du paramètre  $c$ , la relation suivante est posée a priori pour un système binaire quelconque  $\text{CuInSe}_2\text{-Zn}_{8-3i_0}\text{In}_{2i_0}\square_{i_0}\text{Se}_8$ :

$$\rho = (aI_0 + b)X + (eI_0 + d). \quad (5)$$

Les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $e$ ,  $d$ , sont calculées comme précédemment à l'aide d'une méthode de calcul par moindres carrés et les résultats obtenus sont portés dans le Tableau IV.

Par ailleurs, une extrapolation à  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $I_0 = 8/3$ ) conduit à une compacité de 0,327 pour une valeur expérimentale de 0,328<sub>4</sub> (d'après les données de la Réf. (11)). Il semble donc que la relation (5) décrive l'ensemble du diagramme ternaire où aucune discontinuité n'apparaît mettant ainsi en évidence la similitude des couches struc-

turales et des empilements à travers les différentes structures du diagramme.

### Conclusion

Dans le diagramme ternaire la structure thiogallate est la plus étendue. Les paramètres évoluent régulièrement en fonction de la composition et du taux de lacunes. Cependant le paramètre  $c$  présente une anomalie qui peut être expliquée par le déplacement des atomes de sélénium.

La variation des paramètres peut être représentée par un modèle de sphères dures dans lequel la lacune possède une dimension constante.

La compacité varie peu et régulièrement en fonction de la composition sur l'ensemble du diagramme ternaire.

### Références

1. E. PARTHE, "Cristallochimie des structures tétraédriques," Gordon & Breach, New York, 1972.
2. H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. STÖRGER, ET G. STÖRGER, *Z. Anorg. Chem.* **279**, 241 (1955).
3. V. G. LAMBRECHT, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1383 (1973).
4. E. PARTHE, K. YVON, ET R. H. DEITCH, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25** (6), 1164 (1969).
5. L. S. PALATNIK, YU. F. KOMNIK, ET O. I. ROGACHOVA, *Ukr. Fiz. Zh.* **9** (8), 862 (1964).
6. L. S. PALATNIK, YU. F. KOMNIK, V. M. KOSHKIN, L. P. GAL'CHINETS'KII, ET L. G. MANYUKOVA, *Ukr. Fiz. Zh.* **9** (9), 962 (1964).
7. C. MANOLIKAS, J. VAN LANDUYT, R. DE RIDDER, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **55**, 709 (1979).
8. R. LESUEUR, C. DJEGA-MARIADASSOU, P. CHARPIN, ET J. H. ALBANY, *Conf. Ser. Inst. Phys.* n° 35 (ternary Compd.), 15-20 (1977).
9. D. M. GAMBAROV, G. G. GUSEINOV, ET Z. SH. KARAEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **8** (12), 2211 (1972).
10. V. I. TAGIROV, N. F. GAKHRAMANOV, A. G. GUSEINOV, F. M. ALIEV, ET G. G. GUSEINOV, *Kristallografiya* **25** (2), 411 (1980).
11. A. LIKFORMAN, D. CARRE, ET R. HILLEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1), 1 (1978).
12. J. PARKES, R. D. TOMLINSON, ET M. J. HAMPSHIRE, *J. Appl. Crystallogr.* **6**, 414 (1973).

TABLEAU IV

Constantes calculées sur l'ensemble des points du diagramme ternaire $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe-In}_2\text{Se}_3$		Écart quadratique moyens sur les constantes
$a$	0,0040	$0,7 \times 10^{-3}$
$b$	0,0171	$1,1 \times 10^{-3}$
$e$	-0,0048	$0,5 \times 10^{-3}$
$d$	0,3405	$0,8 \times 10^{-3}$
Ecart quadratique moyen entre $\rho$ expérimental et $\rho$ calculé: $0,9 \times 10^{-3}$		

13. S. LARACH, R. E. SHRADER, ET C. F. STOCKER, *Phys. Rev.* **108** (3), 587 (1957).
14. N. A. GORYUNOVA, "The Chemistry of Diamond Like Semiconductors," Fletcher & Son, Norwich, 1965.
15. A. LIKFORMAN ET M. GUITTARD, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **279**, 33 (1974).
16. J. VIZOT, Thèse, Caen, 1977.
17. J. C. PHILLIPS, "Bonds and Bands in Semiconductors," Academic Press, New York/London, 1973.
18. G. M. KUZNETSOV, A. D. BARSUKOV, ET V. V. OLENIN, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metall. SSSR* **11**, 128 (1972).
19. S. R. HALL ET J. M. STEWART, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 579 (1973).