

# *République Algérienne Démocratique et Populaire*

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès

Faculté De Génie Electrique

Département D'électronique



## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**DOCTORAT**

Recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs ternaires basés sur les III-V tel que l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pour des applications en électronique et en conversion photovoltaïque

## OPTION

Matériaux et Composants optoélectroniques

Présenté par :  M.Labdelli Boutaleb

Soutenu le:07/02/2019

devant le jury composé de :

M <sup>me</sup>	S. Tizi-Boudissa	Pr.	Président	UDL-SBA
M <sup>me</sup>	H. Mansour-Mazari	Pr.	Promoteur	UDL-SBA
M <sup>me</sup>	A. Ould Abbas-Bensaoula	Pr.	Examineur	UAB-Tlemcen
M <sup>f</sup>	M. Sahnoun	Pr.	Examineur	UMS-Mascara
M <sup>me</sup>	Z. Benamara	Pr.	Invitée	UDL-SBA

Année universitaire 2018-2019

## **REMERCIEMENTS**

*Je tiens à remercier en tout premier lieu notre Dieu, ALLAH le Tout Puissant, Créateur de la terre et de l'univers, qui veille sur nous à chaque instant de notre vie.*

*Je tiens à remercier et à exprimer toute ma reconnaissance à Madame H. MANSOUR-MAZARI, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour avoir accepté de diriger cette thèse. Elle m'a fait bénéficier de son expérience et de sa rigueur scientifique. Elle m'a apporté une aide considérable tout au long de ce travail, ses conseils judicieux et ses encouragements ont été bénéfiques dans la réalisation de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Madame S. TIZI-BOUDISSA, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier Madame A. OULDABBAS-BENSAOULA, Professeurs à l'université de Tlemcen, qui m'a fait un grand honneur en acceptant de juger le travail de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur M. SAHNOUN, Professeur à l'université de Mascara, qui m'a fait un grand honneur en acceptant de juger le travail de cette thèse.*

*Le travail, présenté dans cette thèse de doctorat, a été réalisé au laboratoire de Micro-Electronique Appliquée AMEL de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.*

*Je voudrais tout particulièrement exprimer mes sincères reconnaissances et ma profonde gratitude à Madame Z. BENAMARA, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et directrice du laboratoire AMEL, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire de recherche. Aussi, je tiens à lui présenter mes remerciements les plus élogieux pour m'avoir honoré par sa présence au jury autant qu'invitée.*

*Je n'oublie pas d'exprimer ma reconnaissance et mon affection à Melle K. AMEUR, Maitre-Assistante (A) à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour son aide, son soutien et ses encouragements.*

*Je remercie tous les post-graduant avec qui j'ai pu échanger des points de vue sur ce travail. Je remercie tous mes amis et toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces années de recherche. Sans eux, le travail accompli n'aurait pas eu la même saveur.*

*Mes sincères gratitudes s'adressent à tous les membres de ma famille, sans leurs encouragements permanents et leurs soutiens moraux je ne serais parvenu là où je suis maintenant.*

Abstract.....	I
Remerciements.....	ii
Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	V
Objectif de la thèse.....	11
Introduction Generale.....	i

**CHAPITRE 1**

**Notions de base photovoltaïque**

1.1 Introduction .....	1
1.2 La jonction PN.....	7
1.3 Spectre solaire.....	10
1.4 Effet photovoltaïque.....	11
1.4.1 Historique.....	11
1.4.2 Effet photovoltaïque.....	13
1.5 Coefficient d'absorption.....	13
1.6 Réflexion.....	15
1.7 Cellule photovoltaïque à jonction PN.....	16
1.7.1 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque à jonction PN.....	16
1.7.2 Caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque.....	17
1.8 Définition des paramètres photovoltaïque.....	18
1.8.1 Courant ICC.....	18
1.8.2 Tension de circuit ouvert VCO.....	18
1.8.3 Puissance maximale Pm.....	19
1.8.4 Facteur de forme FF .....	19
1.8.5 Rendement de conversion $\eta$ .....	19
1.9 Modélisation de la cellule solaire .....	20
1.9.1 Modélisation idéale .....	20
1.9.2 Modélisation réelle .....	21

1.10 Efficacité quantique ou réponse spectrale.....	25
1.11 Architecture des cellules photovoltaïques .....	25
1.11.1 Passivation des faces avant et arrière .....	25
1.11.2 Couche antireflet.....	26
1.11.3 Texturation de la surface.....	27
1.11.4 Contacts face avant et arrière.....	27
1.11.5 Le BSF .....	27
1.12 Les différents filières du photovoltaïques .....	28
1.12.1 la filière du Silicium .....	29
1.12.2 La filière des matériaux III-V .....	30
1.12.3 La filière Tellure de Cadmium (CdTe) et Diséléniure de Cuivre (CIS) .....	30
1.12.4 La filière des matériaux nitrurés III-V-N.....	31
1.12.5 La filière des matériaux organiques.....	31
1.13 Conclusion .....	32
Bibliographies.....	33

## CHAPITRE 2

### Les semi-conducteurs III-V dans la technologie solaire.

2.1 Introduction .....	36
2.2 Les semiconducteurs :.....	37
2.2.1 Structure cristalline .....	37
2.2.1.1 Structure blende de zinc .....	38
2.2.1.2 Structure hexagonale ou wurtzite.....	39
2.2.2 Réseau réciproque, zone de Brillouin .....	40
2.2.3 Structure des bandes d'énergie .....	42
2.2.4 Principales propriétés physiques des composés binaires III-V.....	42
2.2.5 Propriétés optiques des composés binaires III-V.....	44
2.2.5.1 Coefficient de réflexion.....	44
2.2.5.2 Indice de réfraction.....	44
2.2.5.3 Coefficient d'absorption.....	45

2.3 Les composés ternaires.....	48
2.3.1 Energie du gap.....	48
2.3.2 Constante de réseau.....	48
2.3.3 Propriétés du matériau ternaire InGaP .....	49
2.3.3.1 Propriétés physiques.....	49
2.3.3.1.1 Energie de gap.....	50
2.3.3.1.2 Affinité électronique.....	50
2.3.3.1.3 Constante diélectrique.....	51
2.3.3.1.4 Masses effectives.....	51
2.3.3.2 Propriétés optiques.....	52
2.3.3.2.1 Indice de réfraction et d’extinction.....	52
2.3.3.2.2 Coefficient d’absorption.....	53
2.4 Propriétés du Germanium.....	54
2.4.1 Structure cristalline du germanium.....	54
2.4.2 Structure de bande d’énergie du Germanium.....	54
2.4.3 Coefficient d’absorption.....	55
2.5 Techniques de croissance .....	57
2.5.1 Elaboration du germanium massif.....	57
2.5.1.1 Méthode Czochralski (CZ).....	57
2.5.1.2 Méthode de la zone fondue (FZ).....	57
2.5.2 Elaboration du GaAs en couche mince .....	56
2.5.2.1 Technique de croissance MOCVD ou MOVPE .....	56
2.5.2.2 Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	59
2.5.3 Exemple de procédé de fabrication de la cellule solaire tandem GaInP/GaAs/Ge	61
2.6 L’alliage ternaire InGaP et ses applications.....	61
2.6.1 Cellule solaire à couches minces.....	61
2.6.2 Cellule de guide d’ondes en forme solaire.....	63
2.6.3 Cellules solaires triple-jonctions.....	64
2.7 Conclusion.....	67
Bibliographies.....	68

**CHAPITRE 3**  
**DFT et méthode de calcul FP-LAPW.**

3.1 Introduction.....	72
-----------------------	----

3.2 L'équation d'Erwin Schrödinger .....	72
3.3 Approximation de Born-Oppenheimer .....	73
3.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	73
3.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	75
3.6 Les équations de Kohn et Sham .....	76
3.7 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	77
3.8 Traitement du terme de l'échange et de corrélation.....	80
3.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	80
3.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	81
3.8.3 L'approximation EV-GGA.....	82
3.8.4 La modification de Becke et Johnson par Tran et Blaha.....	82
3.9 Méthode de calcul FP-LAPW.....	84
3.10 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total.....	87
3.10.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	87
3.10.2 Principe de la méthode LAPW.....	90
3.10.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	91
3.11 Code Wien2K.....	92
3.11.1 Paramètre de coupure.....	93
3.11.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	93
3.11.4 Définition des programmes.....	94
3.12 Conclusion.....	94
Bibliographies .....	95

## CHAPITRE 4

### Simulation avec Wien2k résultats et discussions.

4.1 Introduction.....	99
4.2 Relaxation de la structure.....	99
4.3 Tests de convergence .....	99
4.4 Détails de calcul.....	100
4.4.1 Configuration électronique des composés .....	101
4.5 Propriétés structurales.....	101
4.6 Propriétés électroniques .....	105
4.6.1 Structure de bande.....	106
4.6.2 Densité d'états électronique .....	109

4.7 Propriétés optiques .....	112
4.7.1 Méthode de calcul .....	112
4.7.2.1 Fonction diélectrique du deux binaire.....	114
4.7.2.2 Fonction diélectrique pour l’alliage ternaire .....	115
4.7.3 L’indice de réfraction .....	117
4.7.4 Coefficient d'extinction.....	118
4.7.5 Coefficient d’absorption.....	118
4.7.6 Conductivité optique.....	121
4.7.7 Réflectivité.....	122
4.7.8 Fonction de perte d’énergie « Fonction loss » .....	123
4.8 Conclusion.....	125
Bibliographies.....	126

## CHAPITRE 5

### Simulation d’une cellules solaires à triples-jonctions InGaP/GaAs /Ge

5.1 Introduction.....	128
5.2 Logiciel PC1D.....	130
5.2.1. Aperçu du logiciel.....	130
5.2.2. Paramètres du dispositif (Device).....	132
5.2.3. Paramètres des régions.....	132
5.2.4. Paramètres d’excitation .....	133
5.2.5. Les résultats .....	134
5.3 Méthode de calcul.....	134
5.3.1 Paramètres des différentes régions.....	135
5.3.2 Présentation de la cellule solaire triple jonction.....	136
5.3.2.1 Cellule solaire monolithique triple jonction.....	136
5.3.2.2 Cellule solaire triple jonctions empilées mécaniquement.....	139
5.3.3 Modèle électrique.....	140
5.4 Simulation des sous cellules .....	141
5.4.1 Les paramètres appliqués au dispositif entier.....	142
1.Le contact ohmique.....	142

2.La vitesse de recombinaison en surface .....	142
3.Le coefficient de réflexion .....	142
5.4.2 Les paramètres technologiques.....	142
5.4.3 Résultats .....	143
5.5 Simulation de la cellule supérieure Top-cell-InGaP.....	143
5.5.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule InGaP (P)/InGaP (N).....	143
5.5.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche InGaP (P) .....	143
5.5.1.1.1 Effet de l'épaisseur du front InGaP (P) sur les grandeurs photovoltaïques...	143
5.5.1.1.2 Effet de l'épaisseur du front InGaP (P) sur la réponse spectrale.....	145
5.5.1.2 Effet du dopage de la couche InGaP (P) .....	145
5.5.1.2.1 Effet du dopage du front InGaP (P) sur les grandeurs photovoltaïques.....	145
5.5.1.2.2 Effet du dopage de front InGaP (P) sur la réponse spectrale .....	146
5.5.1.3 Effet de l'épaisseur de la couche InGaP (N) .....	147
5.5.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base InGaP (N) sur les grandeurs photovoltaïque .	147
5.5.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base InGaP (N) sur la réponse spectrale.....	148
5.5.1.4 Effet du dopage de la couche InGaP (N) .....	148
5.5.1.4.1 Effet du dopage de la base InGaP (N) sur les grandeurs photovoltaïques .....	148
5.5.1.4.2 Effet du dopage de la base InGaP (N) sur la réponse spectrale .....	149
5.5.2 Caractéristiques I(V) de la cellule solaire supérieure Top-cell- InGaP.....	150
5.5.3 Réponse spectrale de la cellule supérieure Top-cell-InGaP.....	151
5.6 Simulation de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.....	151
5.6.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule GaAs (P)/ GaAs (N).....	151
5.6.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche GaAs (P).....	151
5.6.1.1.1 Effet de l'épaisseur du front GaAs (P) sur les grandeurs photovoltaïques.....	151
5.6.1.1.2 Effet de l'épaisseur du front GaAs (P) sur la réponse spectrale.....	153
5.6.1.2 Effet du dopage de la couche GaAs (P) .....	153
5.6.1.2.1 Effet du dopage du front GaAs (P) sur les grandeurs photovoltaïques.....	153
5.6.1.2.2 Effet du dopage de front GaAs (P) sur la réponse spectrale .....	154
5.6.1.3 Effet de l'épaisseur de la couche GaAs (N) .....	154
5.6.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base GaAs (N) sur les grandeurs photovoltaïques..	154
5.6.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base GaAs (N) sur la réponse spectrale.....	155
5.6.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base GaAs (N) sur la réponse spectrale .....	155
5.6.1.4 Effet du dopage de la couche GaAs (N) .....	156

5.6.1.4.1 Effet du dopage de la base GaAs (N) sur les grandeurs photovoltaïques .....	156
5.6.1.4.2 Effet du dopage de la base GaAs (N) sur la réponse spectrale.....	157
5.6.2 Caractéristiques I(V) de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs.....	158
5.6.3 Réponse spectrale de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs.....	158
5.7 Simulation de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.....	159
5.7.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule Ge (P)/ Ge (N).....	159
5.7.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche Ge (P) .....	159
5.5.3.2 Effet de l'épaisseur sur la réponse spectrale .....	160
5.7.1.2 Effet du dopage de la couche Ge (P) .....	160
5.7.1.2.1 Effet du dopage du front Ge (P) sur les grandeurs photovoltaïques.....	160
5.7.1.2.2 Effet du dopage de front Ge (P) sur la réponse spectrale.....	161
5.7. 1.3 Effet de l'épaisseur de la couche Ge (N) .....	162
5.7.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base Ge (N) sur les grandeurs photovoltaïques.....	163
5.7.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base Ge (N) sur la réponse spectrale .....	163
5.7.1.4 Effet du dopage de la couche Ge (N) .....	163
5.7.1.4.1 Effet du dopage de la base Ge (N) sur les grandeurs photovoltaïques .....	163
5.7.1.4.2 Effet du dopage de la base Ge (N) sur la réponse spectrale .....	164
5.7.2 Caractéristiques I(V) de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge.....	165
5.7.3 Réponse spectrale de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge.....	166
5.8 Simulation de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.....	166
5.8.1 Caractéristique courant-tension de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.....	166
5.8.2 Réponse spectrale de la cellule solaire tandem InGaP/GaAs/Ge.....	168
5.8.3 Comparaison des résultats de simulation avec les résultats publiés.....	169
5.8.4 Comparaison des résultats de simulation avec les résultats publiés.....	169
5.9 Conclusion.....	170
Bibliographies.....	172
5.11 Conclusion générale.....	175
Publication international et communications écrites et orales .....	A1

<b>DFT</b>	Théorie de La fonctionnelle de la densité
<b>E</b>	l'énergie totale du système
<b><math>\Psi</math></b>	Fonction d'onde (fonction propre)
<b><math>\hat{H}</math></b>	Hamiltonien.
<b>HF</b>	Hartree-Fock.
<b>F[n]</b>	fonctionnelle.
<b>KS</b>	Kohn et Sham
<b>LCAO</b>	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
<b>OPW</b>	Ondes planes Orthogonalisées.
<b>APW</b>	Ondes planes augmentées
<b>KKR</b>	Korringa, Kohn et Rostoker
<b>LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées.
<b>LMTO</b>	Orbitales «Muffin-Tin» linéarisées.
<b>LDA</b>	Approximation de la Densité Locale
<b>LSDA</b>	Approximation de la Densité Locale de Spin.
<b>GGA</b>	Approximation des gradients généralisés
<b>EV-GGA</b>	Engel et Vosko.
<b>TB</b>	Tran et Blaha
<b>mBJ</b>	Modified Becke Johnson Potentiel
<b>Wien2k</b>	Code de calcul basé sur la DFT
<b>FP-LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total.
<b>ASA</b>	Atomique Sphere Approximation.
<b>PP</b>	Pseudo Potentiels.
<b>PW</b>	Ondes planes
<b>MT</b>	Muffin-Tin
<b>LO</b>	Local Orbital.
<b>Kmax</b>	Plus grand vecteur d'onde K note.
<b>Rmt</b>	Le plus petit rayon des sphères atomiques.
<b>K points</b>	Nombre de points dans la zone de Brillouin
<b>ZB</b>	Zone de Brillouin.
<b>ZBI</b>	Zone de Brillouin irréductible.
<b>WZ</b>	Wurtzite
<b>ZB</b>	Zinc-blende.
<b>CSTJ</b>	Cellules solaires tri-jonctions.
<b>Gmax</b>	Paramètre de coupure des ondes planes.
<b>DOS</b>	Densités d'états totales.
<b>PDOS</b>	Densité d'états partielle.
<b>VB</b>	Bande de valence.
<b><math>\Delta_c</math></b>	L'opérateur sciseau
<b>F-D</b>	Fermi-Dirac
<b>Icc</b>	Courant de court-circuit
<b>Voc</b>	Tension de circuit-ouvert
<b>FF</b>	Facteur de forme.
<b>P<sub>max</sub></b>	puissance maximale
<b><math>\eta</math></b>	Rendement
<b>ZCE</b>	Zone décharge d'espaces

## Liste des figures

Figure 1.1	Evolution de la production mondiale des cellules photovoltaïques en Gigawatts (GW).	06
Figure 1.2	Illustration des phénomènes observés après la mise en contact des deux régions N et P de la jonction PN [2] : (●) électrons, (○) trous, (□) charges (ions) positives fixes, (⊖) charges (ions) négatives fixes.	07
Figure 1.3	Représentation d'une jonction PN abrupte: jonction PN après formation (a), variation de la densité de charge $\rho(x)$ (b), variation du champ électrique $E(x)$ (c), variation du potentiel $\phi(x)$ (d).	09
Figure I.4	Le spectre solaire AM0, AM1.5G (Global) et AM1.5D (Direct), obtenus par le standard ASTM G173-03 1	11
Figure 1.5	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à jonction p-n	12
Figure 1.6	Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour : le silicium cristallin (c-Si) , le silicium amorphe (a-Si(n)) , l'arséniure de gallium (GaAs) , le phosphore de gallium (GaP) et le germanium (Ge)	13
Figure I.7	Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur . (a) correspond à gap direct, (b) à un gap indirect.	15
Figure 1.8	Schéma montrant les grandeurs de la loi Snell-Descartes	15
Figure 1.9	Principe de fonctionnement de la cellule solaire	16
Figure 1.10	Caractéristique I-V d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclaircissement	17
Figure 1.11	Schéma équivalent de la cellule solaire idéale	20
Figure 1.12	Schéma équivalent d'une cellule solaire réelle.	21
Figure 1.13	Caractéristiques J(V) et P(V) pour une cellule solaire sous illumination avec modèle électrique cellule solaire réelle avec RP et RS .	22
Figure 1.14	EQE et EQI pour le silicium cristallin avec une couche antireflet (ARC)	23
Figure 1.15	Composition d'une cellule photovoltaïque .	25
Figure 1.16	Image MBE de la surface d'une couche de silicium texturée en formes de pyramides	26
Figure 1.17	Photo d'une cellule solaire en silicium monocristallin	27
Figure 1.18	Photo d'une cellule solaire en silicium polycristallin	28
Figure I.19	Photo d'une cellule solaire en silicium amorphe	28
Figure 1.20	Photo d'une cellule solaire tandem	29
Figure 1.21	Structure d'une cellule solaire tandem	29
Figure 1.22	Photo d'une cellule solaire en CIS	30
Figure 1.23	Photo d'une cellule solaire en CdTe	30
Figure 1.24	Structure d'une cellule solaire en matériaux III-V-N	31
Figure 1.25	Photo d'une cellule solaire en matériaux organiques	31
Figure 2.1	Structure cristalline des matériaux III-V, la maille zinc-blende (a), la maille wurtzite (b) (Élément III : jaune et élément V : Gris)	37
Figure 2.2	La structure le long de la direction [111] de la structure zinc-blende, montrant la séquence d'empilement "décalée" .	38
Figure 2.3	Structure le long de l'axe c de la Structure wurtzite avec la géométrie "éclipse"	38
Figure 2.4	1ère zone de Brillouin d'un réseau f.c.c	39
Figure 2.5	Structure de la bande d'énergie de GaP (à l'aide de simulation Wien2k par l'approximation GGA) gap indirecte.	40
Figure 2.6	n et ke en fonction de la longueur d'onde du matériau GaAs	43
Figure 2.7	n et ke en fonction de la longueur d'onde du matériau InP	44

Figure 2.8	$n$ et $k_e$ en fonction de la longueur d'onde du matériau GaP	44
Figure 2.9	Evolution du coefficient d'absorption de GaAs en fonction de la longueur d'onde	45
Figure 2.10	Evolution du coefficient d'absorption de l'InP en fonction de la longueur d'onde	45
Figure 2.11	Evolution du coefficient d'absorption de GaP en fonction de la longueur d'onde	46
Figure 2.12	Bandes interdites de différents semiconducteurs utilisés en optoélectronique en fonction de leur paramètre de maille	48
Figure 2.13	Bandes interdites des principaux composés III-V en fonction du paramètre de maille	49
Figure 2.14	Evolution du gap du $Gax In_{1-x}P$ en fonction de la composition de gallium $x$ et la focalisation des travaux autour de $x=0.51$	51
Figure 2.15	Indice de réfraction et Coefficient d'extinction $k_e$ en fonction de la longueur d'onde du matériau $In_{1-x}GaxP$ pour $x=0.51$	52
Figure 2.16	Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du matériau $In_{1-x}GaxP$ pour $x=0.51$	52
Figure 2.17	Structure cristalline du Ge	53
Figure 2.18	Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (GaAs) et à gap indirect (Ge)	
Figure 2.19	Evolution du coefficient d'absorption du Ge en fonction de la longueur d'onde	54
Figure 2.20	Tirage d'un lingot par la technique Czochralski .	56
Figure 2.21	Cristallisation du lingot et purification par la méthode de fusion de zone.	57
Figure 2.22	Schéma synoptique d'un bâti de MOCVD et une photo du bâti	58
Figure 2.23	Technique MBE et une photo du bâti	59
Figure 2.24	Illustration schématique d'un film mince flexible (a) de InGaP / GaAs à double jonctions d'une cellule solaire et (b) Photographie de la cellule de film stratifié 4x7cm	61
Figure 2.25	Cellules à couches minces. (a) faible $V_{oc}$ , (b) haut $V_{oc}$	61
Figure 2.26	Comparaison des courbes $I(V)$ de cellules à couches minces (a) sans et (b) avec une couche de contact jonction tunnel sur film métallique. AM 0, $T_a$ : 25°C .Size: 2cm X 2cm	62
Figure 2.27	Diagramme en coupe transversale schématique de la cellule de GaAs de guide d'ondes en forme solaire avec couche arrière métallique	62
Figure 2.28	Diagrammes en coupe transversale schématique du réseau appariés (LM : Lattice matched) et métamorphiques (MM) GaInP / GaInAs / Ge Les configurations de cellules trois jonction, correspondant au 40.1 % LM 40,1 et 40,7% MM cellules concentration	63
Figure 2.29	Caractéristiques courant-tension d'une cellule métamorphique de 3-jonction. Ce type pour atteindre plus de 40% de rendement (mesure NREL).	64
Figure 2.30	Figure 2.30 : Caractéristiques courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) de la cellule tandem InGaP / GaAs mesurées par Japan Quality Assurance Organisations	65
Figure 3.1	Evolution de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de 1985 jusqu'à 2014	73
Figure 3.2	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.	78

Figure 3.3	Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes	84
Figure 3.4	Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations	85
Figure 3.5	Découpage de l'espace en sphère Muffin-Tin (MT) et espace interstitiel (I) dans le cas de trois atomes différents.	87
Figure 3.6	(a)- Potentiel muffin-tin,(b)- Potentiel complet	90
Figure 4.1	Structure cristalline de $\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{P}$ (cellule primitive)	101
Figure 4.2	Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne rouge).	103
Figure 4.3	Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration L'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , en comparons avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne rouge)	104
Figure 4.4	Structure de bande et la densité totale d'états calculée pour $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ et $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{P}$ utilisant la méthode Becke-Johnson modifié TB-mBJ.	107
Figure 4.5	Variation de l'énergie de gap $E_g$ (eV) calculée par les différentes approches.	107
Figure 4.6	Le spectre du rayonnement solaire par rapport à la variation de l'écart de bande d'énergie.	108
Figure 4.7	Densités d'états partiels du composé $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{P}$ .	109
Figure 4.8	Densités d'états partielles du composé $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	110
Figure 4.9	Différentes étapes du calcul du constant diélectrique complexe.	111
Figure 4.10	Comparaisons de la partie imaginaire de la fonction diélectrique les composés binaires GaP et InP par rapport aux données	113
Figure 4.11	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ pour les concentrations 0.375,0.125 et 0.625.	114
Figure 4.12	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les concentrations 0.125,0375 et 0.625.	115
Figure 4.13	Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ .	116
Figure 4.14	l'indice de réfraction calculé par la méthode mBJ.	116
Figure 4.15	l'indice de réfraction calculé pour la concentration $x=0.5$ .	117
Figure 3.16	Coefficient d'extinction $k(\omega)$	117
Figure 4.17	Coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour la concentration $x=0.5$ .	118
Figure 3.18	Coefficient d'absorption calculé par la méthode Becke-Johnson modifié TB-mBJ.	119
Figure 4.19	Coefficient d'absorption calculé pour la concentration $x=0.5$ .	119
Figure 4.20	la conductivité optique calculée par l'approche mBJ.	120
Figure 4.21	La conductivité optique calculée par l'approche mBJ pour la concentration $x=0.5$ .	121
Figure 4.22	illustration du spectre de réflectivité.	121
Figure 4.23	Illustration du spectre de réflectivité pour la concentration $x=0.5$ .	122
Figure 4.24	Fonction de perte d'énergie d'électrons (loss function).	123
Figure 4.25	Fonction de perte d'énergie d'électrons pour la concentration $x=0.5$	123
Figure 5.1	Energie de la bande interdite en fonction paramètre du réseau	127
Figure 5.2	Présentation de l'interface du logiciel PC1D version 5.9	130
Figure 5.3	Présentation de l'interface du logiciel PC1D montrant quatre graphes.	131

Figure 5.4	Structure de la cellule solaire monolithique à triple jonction.	136
Figure 5.5	Caractéristique de la jonction tunnel, (a) Schéma du diagramme de bande, (b) caractéristique I-V expérimentale de la diode tunnel P <sup>++</sup> -GaAs/N <sup>++</sup> -GaAs avec IPIC= 25 A/cm <sup>2</sup>	137
Figure 5.6	Cellules solaires triple jonctions empilées mécaniquement InGaP-cell1, GaAs-cell2 et Ge-cell3 : (a) Présentation des trois sous cellules, (b) Schéma des sous cellules avec les six terminaux	138
Figure 5.7	Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque tandem InGaP/GaAs/Ge.	139
Figure 5.8	L'étendue du spectre solaire que la cellule peut absorber grâce aux trois types de matériaux	140
Figure 5.9	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur du front pour cellule supérieur Top-cell In 0.5 Ga 0.5 P.	143
Figure 5.10	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front pour cellule supérieur Top-cell In 0.5 Ga 0.5 P.	144
Figure 5.11	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage du front pour la cellule supérieur Top-cell In 0.5 Ga 0.5 P.	145
Figure 5.12	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde pour différentes dopage du front pour la cellule supérieur Top-cell -In 0.5 Ga 0.5 P.	146
Figure 5.13	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base pour la cellule supérieur Top-cell - In 0.5 Ga 0.5 P.	146
Figure 5.14	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs de la base pour la cellule supérieure Top-cell-InGaP.	147
Figure 5.15	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage de la base pour la cellule de haut Top-cell-InGaP.	148
Figure 5.16	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes valeurs du dopage de la base pour la cellule supérieure Top-cell InGaP.	149
Figure 5.17	Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire supérieure Top-cell- InGaP optimisée.	149
Figure 5.18	Réponse spectrale de la cellule solaire supérieure Top-cell-InGaP optimisée	150
Figure 5.19	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche GaAs (P).	151
Figure 5.20	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front GaAs (P).	152
Figure 5.21	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage du front GaAs (P).	153
Figure 5.22	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde Avec différentes valeurs du dopage du front GaAs (P).	153
Figure 5.23	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base N. (GaAs).	154
Figure 5.24	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'épaisseur de la base pour la cellule de milieu (GaAs).	155
Figure 5.25	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage de la base GaAs (N).	156
Figure 5.26	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde Avec différentes valeurs du dopage de la base GaAs (N).	156

Figure 5.27	Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs optimisée	157
Figure 5.28	Réponse spectrale de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs optimisée.	158
Figure 5.29	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche Ge (P).	159
Figure 5.30	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge (P).	160
Figure 5.31	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge .	160
Figure 5.32	Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes valeurs du dopage du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.	161
Figure 5.33	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base P (Ge).	162
Figure 5.34	Réponse spectrale en fonction de la variation de l'épaisseur de la base pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.	163
Figure 5.35	Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction de dopage de la base N (Ge).	163
Figure 5.36	réponse spectrale en fonction de la variation du dopage de la base pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.	164
Figure 5.37	Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge optimisée.	165
Figure 5.38	Réponse spectrale de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge optimisée.	166
Figure 5.39	Les caractéristiques courant-tension I-V de cellule solaire Top-cell-InGaP, Middle-cell-GaAs, Bottom-cell-Ge et de cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.	167
Figure 5.40	Réponse spectrale des cellules solaires à base de l'InGaP simple jonction, GaAs simple jonction, Ge simple jonction et tandem InGaP/GaAs/Ge	168
Figure 5.41	Caractéristiques puissances courant en fonction de la tension cellule solaire tandem InGaP/GaAs/Ge.	168
Figure 5.42	Efficacité atteinte et prévue dans cellules solaires terrestres pour différentes filières	170

### Liste des tableaux

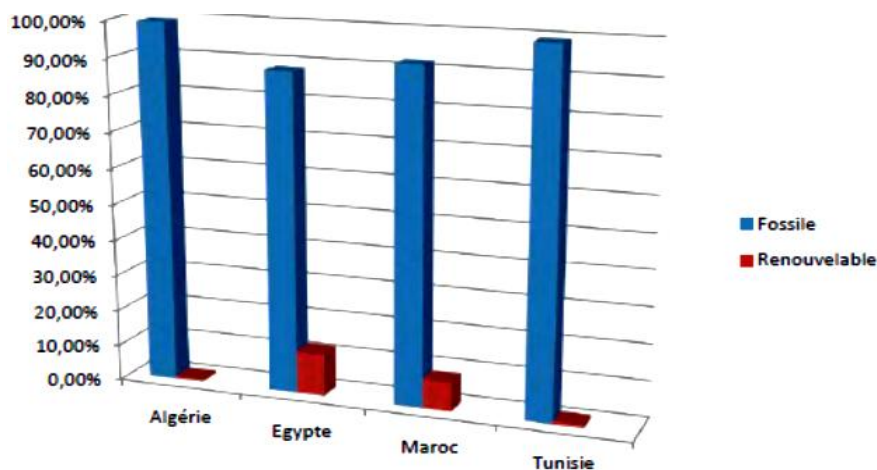
Tableau 1.2	Approximations utilisé dans le coude Wien2k	
Tableau 2.2	Structure cristalline, space group et parameter de maille a et c (T =300K) pour le group semi-conducteurs III-V. zb = zinc-blende; h =hexagonal; w = wurtzite.	40
Tableau 2.3	Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K	41
Tableau 2.4	Structure cristallographique, paramètre de maille, nombre atomique et états de valence du composée III-V à base de phosphore	41
Tableau 2.5	Paramètres physiques et optiques du GaAs, InP et GaP à température ambiante (300 K)	46
Tableau 2.6	propriétés physiques et optiques du Ge, du GaAs et de l'In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> P pour x=0.51 à température ambiante (300 K)	55

Tableau 3.1	Approximations utilisées dans le code Wien2k	82
Tableau 4.1	Les paramètres de la structure zinc-blende utilisés dans le calcul.	100
Tableau 4.2	Constante du réseau optimisée à (Å), module de compressibilité B (GPa) et B' calculés Pour les différentes concentrations étudiées.	102
Tableau 4.3	Energie de gap des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ à différents concentrations x calculées par les différentes approximations comparées aux valeurs théoriques et expérimentales.	107
Tableau 4.4	Indice de réfraction statique, réflectivité statique et constant diélectrique optique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ obtenus par l'approximation mBJ.	124
Tableau 4.1	les différents fichiers utilisés durant l'exécution du PC1D	71
Tableau 4.2	les différents fichiers utilisés durant l'exécution du PC1D.	72
Tableau 4.3	l'ordre des grandeurs des différents Paramètres de simulations utilisées dans PC1D.	73
Tableau 4.4	Valeurs des paramètres technologiques de la simulation numérique pour une cellule à jonction P+N.	77
Tableau 4.5	Performances de sortie de la cellule InGaP.	84
Tableau 4.6	Regroupe les paramètres technologiques (valeurs par défaut et étendu de variation) pour chaque région (front et base) de la cellule solaire à jonction PN à base de GaAs	84
Tableau 4.7	Résume les paramètres de sortie de la cellule.	90
Tableau 4.8	les paramètres électriques de la cellule à base de Ge.	95
Tableau 5.1	Les différents fichiers utilisés durant l'exécution du Pc1D.	133
Tableau 5.2	Les différents résultats visualisés.	133
Tableau 5.3	Paramètres physiques spécifiques de l' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , du GaAs et du Ge	134
Tableau 5.4	Propriétés physiques et optiques du GaAs et du Ge installés dans le Pc1D à 300K	134
Tableau 5.5	Paramètres appliqués au dispositif entier : $\square M$ : le travail de sortie du métal (platine face avant et titane face arrière), $S_n$ : la vitesse de recombinaison face avant (Front), $S_p$ : la vitesse de recombinaison face arrière (Base), $R_F$ : coefficient de réflexion au niveau du front (face avant), $R_B$ : coefficient de réflexion au niveau de la base (face arrière).	141
Tableau 5.6	Valeurs des paramètres technologiques de la simulation numérique.	142
Tableau 5.7	Performances de sortie de la cellule supérieure Top-cell-InGaP : Nos résultats en comparaison avec les résultats de la référence	150
Tableau 5.8	Performances de sortie de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs : Nos résultats en comparaison avec les résultats des références	157
Tableau 5.9	Performances de sortie de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge : Nos résultats en comparaison avec les résultats la référence	165
Tableau 5.10	Meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge	167
Tableau 5.11	Paramètres de sortie rapportés dans la littérature pour des cellules tandem InGaP/GaAs/Ge [23, 24] comparés à nos résultats.	169

L'importance accordée par les pouvoirs publics en Algérie aux énergies renouvelables a guidé le développement du photovoltaïque par la création d'une multitude d'organismes œuvrant dans ce secteur et le lancement d'importants projets témoignent de cette volonté.

Le potentiel énergétique solaire en Algérie font apparaître un potentiel considérable pour l'utilisation et l'exploitation de cette forme d'énergie, par exemple l'hybridation des centrales diesel par le photovoltaïque permet de réduire considérablement la consommation de fuel acheminé sur de longues distances et dont le coût réel de livraison sur sites s'avère très onéreux.

Dans les pays d'Afrique du Nord, la production d'électricité est principalement basée sur les combustibles fossiles figure.1. L'Algérie présente la plus faible part d'énergies renouvelables (hydraulique) dans la structure de sa production électrique, plus de 99% de la production totale d'électricité provient des combustibles fossiles.



**Figure 1 :** Part des énergies fossiles et renouvelables dans la production d'électricité dans les pays arabes nord africains. Source : Observ'ER, 2008 [1].

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable, peu polluante, disponible universellement et abondante. Elle est donc une solution de choix pour résoudre les problèmes Énergétiques et environnementaux de l'humanité.

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure.

Différents matériaux ainsi que plusieurs architectures de cellules solaires sont apparus pour fabriquer un module à haut rendement. En effet, le paramètre principal limitant le rendement des cellules solaires réside dans leur spectre d'absorption inadéquat avec le spectre solaire incident. Pour pallier ce problème, la solution est d'adapter le rayonnement solaire à la sensibilité spectrale des cellules solaires afin d'augmenter leur gamme d'absorption.

Pour les Pertes par transmission, la capacité d'absorption du spectre solaire est améliorée par l'utilisation du concept de la conversion multispectrale. Un empilement de cellules solaires, dans un ordre décroissant du gap (cellules solaires tandem ou multijonctions), est réalisé, où chaque cellule exploite la partie du spectre solaire adaptée à son gap.

L'institut Fraunhofer développe, depuis une décennie, des cellules PV à multi-jonctions métamorphiques, à base de semi-conducteurs des groupes III-V, ils avaient déjà élevé le record européen de conversion solaire, de 37,6% à 39,7%. Les scientifiques ont commencé leurs recherches avec un rendement de 32 % pour atteindre 35% à la clôture du projet, en septembre 2008. En se basant sur ces résultats, Andreas Bett pense qu'une efficacité de 42 % à 43 % est raisonnablement accessible dans un futur proche [2].

Plusieurs types de semiconducteurs ternaires et quaternaires ont été développés. Parmi les nouveaux matériaux, considérés prometteurs pour le photovoltaïque, le semiconducteur ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Cet alliage, avec ses propriétés intéressantes, présente un grand potentiel dans le développement des dispositifs, aussi bien pour l'optoélectronique (photodétecteurs et photovoltaïque) que pour l'électronique (transistors à haute mobilité (HEMTs) et transistors bipolaires à hétérojonctions (HBTS)) en raison de la capacité de contrôler la largeur de bande interdite  $E_g$  qui varie en fonction de la concentration  $x$  [3-5].

Les cellules solaires multi-jonctions (CSMJ) constituées de plusieurs types de couches épitaxiées les unes après les autres promettent de donner un meilleur rendement. Les CSMJ détiennent actuellement tous les records de rendement énergétique.

Notre travail présente une double contribution. La première va porter sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  par la méthode FP-LAPW moyennant le logiciel Wien2K. Ensuite la deuxième, s'appuyant sur les différents paramètres calculés par Wien2K, sur simulation et l'optimisation, avec le logiciel Pc1D, de la cellule solaire triple jonctions à base d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ .

La thèse est constituée de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les notions générales sur la conversion photovoltaïque telles que le rayonnement solaire, le spectre solaire et l'effet photovoltaïque ainsi que de brefs rappels sur la théorie de la jonction PN classique à l'obscurité et sous éclairage solaire, la cellule solaire et ses paramètres de sortie, son architecture et la présentation de ses différentes filières.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons l'ensemble des propriétés des matériaux InGaP, GaAs et Ge leurs structures cristallines, leurs gaps, leurs paramètres physiques et optiques et les technologies utilisées pour leurs élaborations.

Dans le troisième chapitre on présentera le logiciel Wien2K utilisé pour la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques. Dans ce chapitre, dans une première partie, nous présenterons le cadre théorique et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) : les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham et les approximations de la densité locale et du gradient généralisé. Puis, nous montrerons en quoi consiste un cycle d'auto-cohérence du calcul de la densité électronique. Nous aborderons également la façon dont on peut améliorer le calcul de la structure de bande, ainsi que la méthode de calcul FP-LAPW et son concept dans le code Wien2k.

Dans le quatrième chapitre abordons la simulation avec le logiciel Wien2k. Notre étude dans ce contexte a pour but de calculer, par la méthode FP-LAPW, les propriétés de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . ces propriétés sont de trois catégories : les propriétés structurales tel que le paramètre de réseau ; les propriétés électroniques telles que la structure de bande et densités d'états ; les propriétés optiques tels que la constante diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption. Notre but est de déterminer les différents paramètres de notre alliage et par la suite, les utiliser pour étudier les performances de la cellule solaire à triple-jonctions à base  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Dans le Chapitre 5, nous aborderons la simulation d'une cellule triple jonctions par logiciel de simulation PC1D. Nous présenterons le logiciel de simulation PC1D et les résultats de la simulation. La simulation numérique sera consacrée à la caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire tandem, ou triple jonctions, sous les conditions d'éclairage standard AM1.5 à base d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ . La cellule supérieure ou Bottom-cell à base de Phosphure de gallium indium (InGaP), la cellule du milieu ou Middle-cell à base de GaAs et la cellule inférieure ou Bottom-cell à base de Germanium. Ces caractéristiques I-V, nous permettrons l'extraction et l'optimisation des grandeurs photovoltaïques en fonction des paramètres

technologiques fondamentaux qui sont : le dopage et l'épaisseur de chaque région des trois cellules. Nos résultats seront comparés aux résultats obtenus par d'autres chercheurs.

Nous achèverons notre thèse par une conclusion générale et comme suite à notre travail quelques perspectives seront suggérées.

## **Bibliographies**

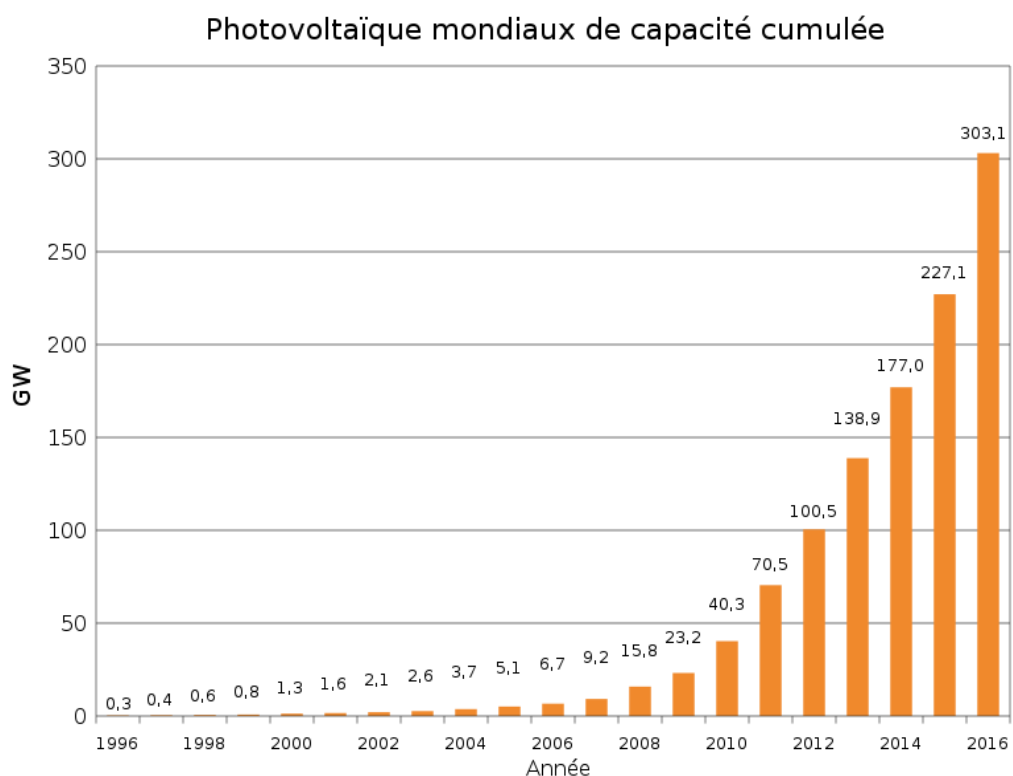
- [1] Le secteur des énergies renouvelables en Afrique du Nord: situation actuelle et perspectives, Septembre 2012.
- [2] Revue de Presse « Les cellules Photovoltaïques au zénith » Amy Shifflette research n° 60 Juin 2009
- [3] C. Ghezzi R. Magnanini, A. Parisini, L. Tarricone, E. Gombia, and M. Longo, Phys. Rev. B 77, 125317, 2008.
- [4] M. Feng, N. Holonyak Jr., G. Walter, and R. Chan, Appl. Phys. Lett. 87, 131103, 2005.
- [5] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, and N. Karam, Energy Environ. Sci. 2, 174, 2009.

## 1.1 Introduction

L'accroissement de la demande énergétique et le réchauffement climatique dans le monde ont contribué au développement des énergies renouvelables. L'énergie photovoltaïque fait partie de ces énergies. C'est une source d'énergie gratuite, propre et inépuisable. Elle pourrait par ailleurs nous libérer de notre dépendance aux énergies fossiles ou aux autres alternatives peu sûres ou polluantes. L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire et elle est disponible partout sur la Terre. Pour exploiter cette énergie, on doit concevoir des cellules photovoltaïques qui convertissent l'énergie lumineuse en électricité.

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue directement utilisable. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire.

D'importantes recherches sont en cours en faveur des cellules photovoltaïques, par liaison étroite entre les constructeurs des équipements, et les spécialistes de l'électronique et ses composants. La figure 1.1 nous montre l'évolution de la production des cellules photovoltaïques [1].



**Figure 1.1 :** Evolution de la production mondiale des cellules photovoltaïques en Gigawatts (GW) [1].

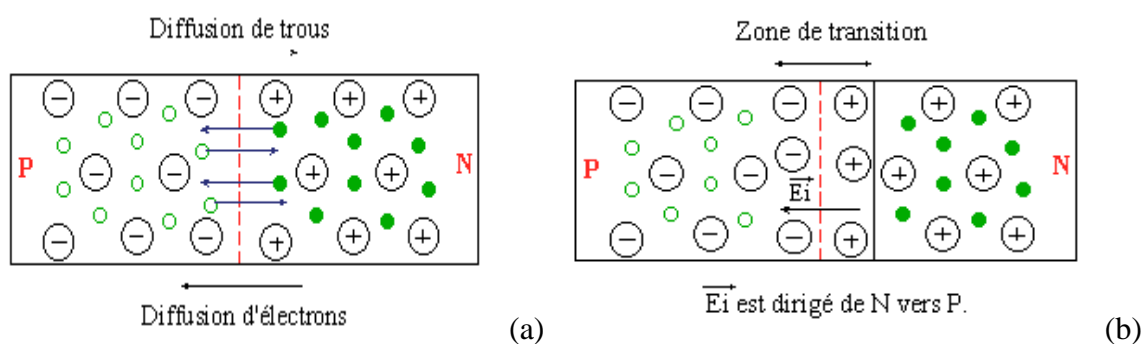
Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron-trou créées par les photons est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN.

Une compréhension qualitative des mécanismes mis en jeu dans une jonction PN suffit à dégager les principales caractéristiques et les principales contraintes directement applicables pour les composants optoélectroniques.

Dans ce chapitre nous allons présenter les notions de base du photovoltaïque, la jonction PN, l'effet photovoltaïque et le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Les notions qui nous serviront dans la suite de ce travail. Les principales filières développées pour le photovoltaïque seront rappelées en fin de chapitre.

## 1.2 La jonction PN

Une jonction PN est l'accolement d'une région dopée P et d'une région dopée N [2]. Lorsqu'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les trous de la région P vont diffuser vers la région N laissant derrière eux des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes ; de même pour les électrons de la région N qui diffusent vers la région P laissant derrière eux des charges positives fixes [3] (figure 1.2.a).



**Figure 1.2 :** Illustration des phénomènes observés après la mise en contact des deux régions N et P de la jonction PN [2] : (●) électrons, (○) trous, (⊕) charges (ions) positives fixes, (⊖) charges (ions) négatives fixes.

Il apparaît ainsi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives, appelée zone de charge d'espace. Ces charges créent un champ électrique  $E$  qui

s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse (figure 1.2.b), et l'existence de ce champ électrique  $E$  entraîne nécessairement l'existence d'un potentiel  $V_d$  appelé potentiel de diffusion ou barrière de potentiel.

La résolution de l'équation de Poisson nous donne la variation du champ électrique.

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_{sc}} = -\frac{dE(x)}{dx} \quad (1.1)$$

Avec  $\rho(x)$  : la densité de charge (figure I.3.b) et  $\epsilon_{sc}$  : la permittivité du semiconducteur.

Le champ est maximal à la jonction en  $x = 0$  (figure I.3.c):

$$E_{max} = -\frac{qN_A}{\epsilon_{sc}} X_P = -\frac{qN_D}{\epsilon_{sc}} X_N \quad (1.2)$$

La présence d'une zone de charge d'espace entraîne l'existence d'un champ électrique et d'une différence de potentiel. Le potentiel varie d'une valeur  $V_p$  dans la région neutre de type P, à une valeur  $V_n$  dans la région neutre de type N. La différence de potentiel entre ces deux régions constitue une barrière de potentiel que l'on appelle tension de diffusion (figure 1.3.d).

$$V_d = V_n - V_p \quad (1.3)$$

Après la résolution de l'équation de Poisson le potentiel  $V_d$  devient égal à:

$$V_d = \frac{qN_A X_P^2}{2\epsilon_{sc}} \left(1 + \frac{X_N}{X_P}\right) = \frac{qN_A X_P^2}{2\epsilon_{sc}} \left(1 + \frac{N_A}{N_D}\right) \quad (1.4)$$

Avec  $X_P$  : l'extension de la zone de charge d'espace coté P,  $X_N$  : l'extension de la zone de charge d'espace coté N.

La largeur de la zone de charge d'espace totale correspond à :

$$X_N + X_P = W \quad (1.5)$$

Les expressions des zones de charge d'espace ont pour équations:

$$X_P = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon_{sc}V_d}{qN_A\left(1+\frac{N_A}{N_D}\right)}\right)} \quad (1.6)$$

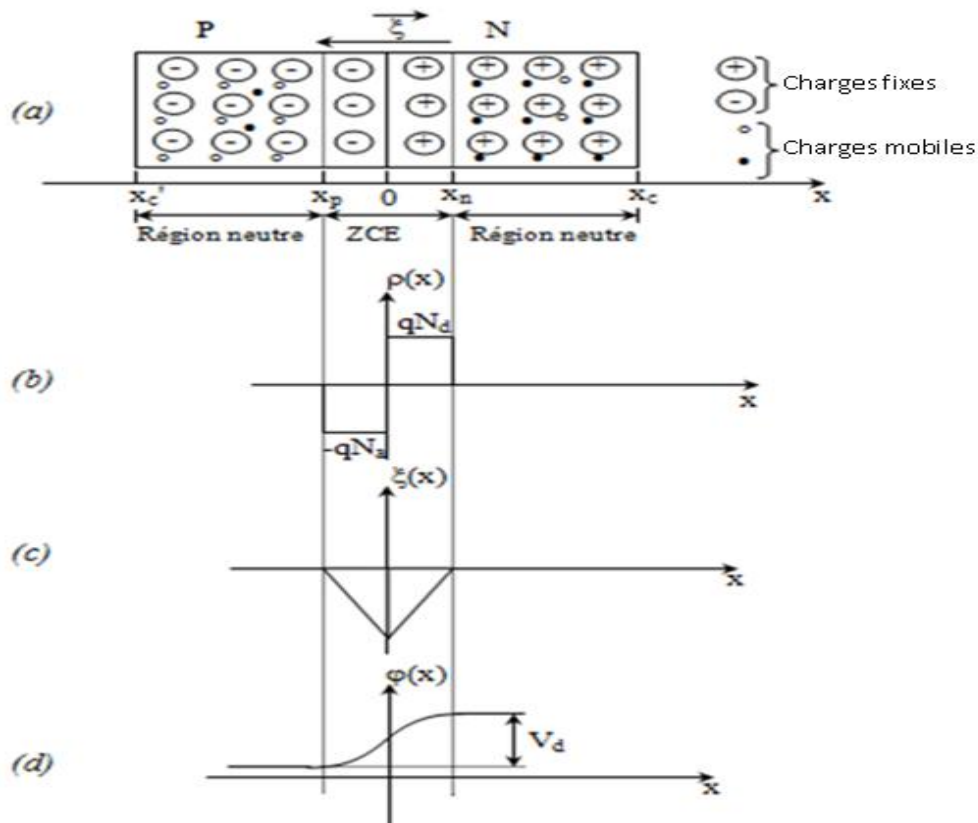
$$X_N = \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon_{sc}V_d}{qN_D\left(1+\frac{N_D}{N_A}\right)}\right)} \quad (1.7)$$

et

$$W = \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon_{sc}(N_A+N_D)V_d}{qN_A N_D}\right)} \quad (1.8)$$

où le potentiel  $V_d$  est exprimé par :

$$V_d = \frac{kT}{q} \operatorname{Ln} \frac{N_D N_A}{n_i^2} \quad (1.9)$$



**Figure 1.3 :** Représentation d'une jonction PN abrupte: jonction PN après formation (a), variation de la densité de charge  $\rho(x)$  (b), variation du champ électrique  $\xi(x)$  (c), variation du potentiel  $\phi(x)$  (d).

Dans cette première partie la jonction PN a été étudiée à l'équilibre thermodynamique correspondant à une polarisation nulle et à l'obscurité.

### 1.3 Spectre solaire

Jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, la lumière était considérée seulement comme une onde électromagnétique. Mais certains phénomènes n'ont pas été expliqués dans le cadre de cette théorie ondulatoire, comme l'effet photoélectrique par exemple. En 1900 Planck a proposé une nouvelle approche attestant que la lumière est composée de paquets d'énergie, appelés ultérieurement photons par Einstein, où chaque paquet d'énergie est lié à une longueur d'onde par la relation [4] :

$$E_{\text{photon}} = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (1.10)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence du rayonnement,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  est la longueur d'onde. Dans le domaine du photovoltaïque, on s'intéresse à l'aspect, qui atteste que la lumière se propage sous forme de paquets d'énergie appelés photons.

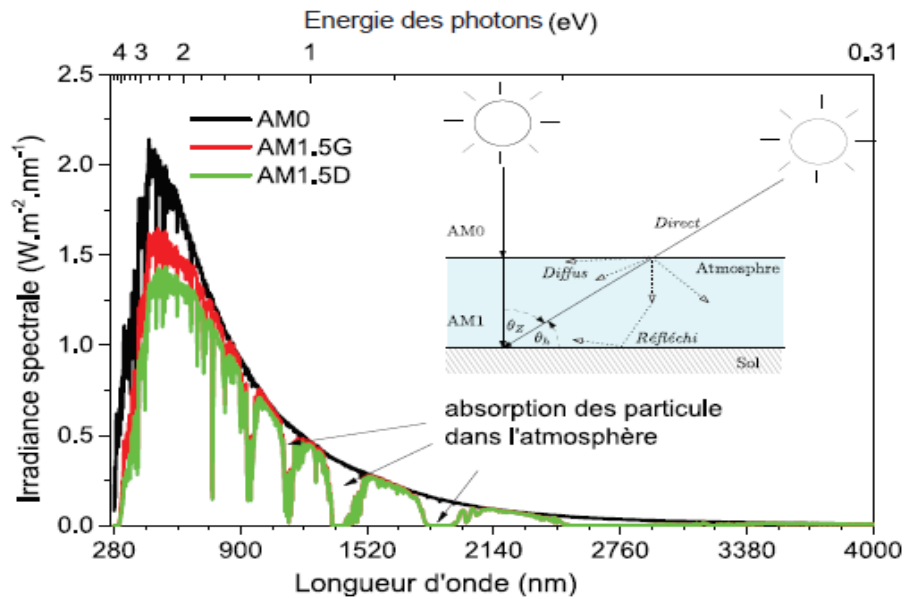
Dans son parcours au cours de la journée et au cours de l'année, le rayonnement solaire traverse plusieurs couches de l'atmosphère, ce qui modifie l'irradiance spectrale solaire suivant la position dans le globe. Ceci est estimé par la masse d'air traversée, AM (Air Mass en anglais), qui est calculée par :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta_Z)} = \frac{1}{\sin(\theta_h)} \quad (1.11)$$

où  $\theta_Z$  et  $\theta_h$  sont les angles d'incidence par rapport au zénith et par rapport à l'horizon, respectivement.

Dans la figure 1.4., le spectre AM1.5, qui correspond à un angle  $\theta_Z = 48, 2^\circ$ , a été choisi comme le spectre solaire standard. Les lettres G et D désignent le faisceau lumineux global et le faisceau lumineux direct, respectivement. Le faisceau global prend en compte les faisceaux lumineux réfléchis par le sol ou diffus par les nuages ou autres particules dans l'air, alors que le faisceau direct est celui qui arrive directement au travers l'atmosphère. AM0 signifie que la masse d'air est nulle, c'est-à-dire le spectre solaire en dehors de l'atmosphère [5].

La figure 1.4 montre l'intensité de la lumière émise par le soleil en fonction de la longueur d'onde, que l'on appelle l'irradiance du spectre solaire [5].



**Figure 1.4:** Le spectre solaire AM0, AM1.5G (Global) et AM1.5D (Direct), obtenus par le standard ASTM G173-03 1 [5]

## 1.4 Effet photovoltaïque

### 1.4.1 Historique

Découvert en 1839 par Henri Becquerel, l'effet photovoltaïque permet la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. Ce principe repose sur la technologie des semi-conducteurs. Il consiste à utiliser les photons pour libérer des électrons et créer une différence de potentiel entre les bornes de la cellule, qui génère un courant électrique continu.

L'idée d'Henri Becquerel commença à être étudiée un siècle plus tard et aboutit à l'invention des panneaux solaires photovoltaïques. Cette énergie est apparue en 1930 avec les cellules à oxyde cuivreux puis au sélénium. Ce n'est qu'en 1954 que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque au silicium dans les laboratoires de la compagnie « Bell Téléphone ».

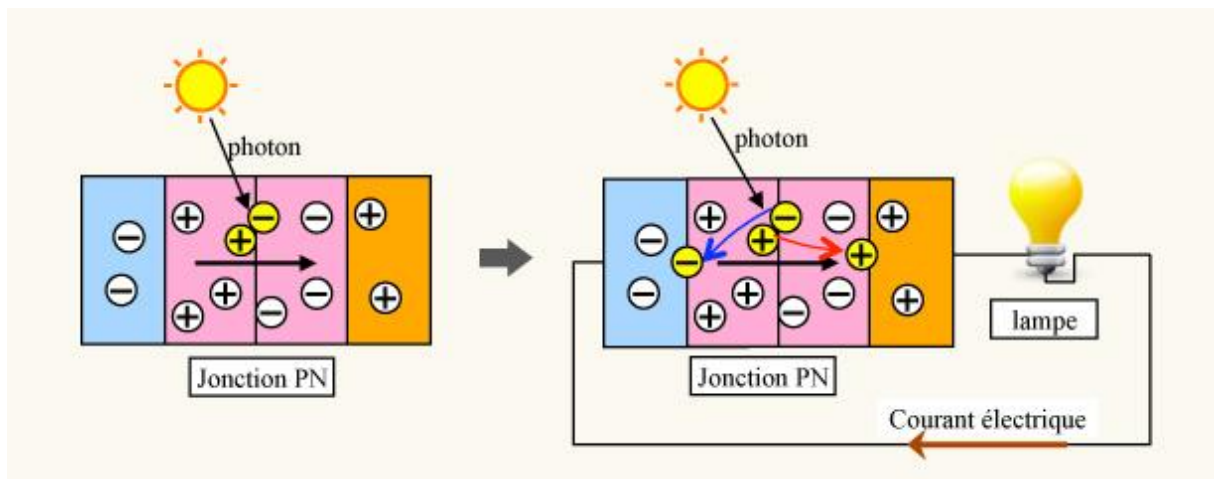
En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point et en même temps, les premiers satellites avec panneau solaires sont envoyés dans l'espace.

Au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et est même devenue familière à des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel : montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et même réfrigérateurs solaires [6].

### 1.4.2 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la transformation de l'énergie de la lumière en énergie électrique. Pour les semiconducteurs, quand un photon arrive sur un matériau, trois possibilités s'imposent :

- s'il a une énergie plus faible que l'énergie de gap ( $E_g$ ), dans ce cas le matériau est transparent pour ce photon,
- s'il a une énergie équivalente à  $E_g$ , il sera absorbé et une paire électron-trou sera créée. Si l'on arrive à séparer cette paire électron-trou et collecter les porteurs avant qu'ils ne se recombinent, on obtient un courant électrique. En général, la séparation d'une paire électron-trou est faite grâce à une jonction p-n qui crée un champ électrique séparant les porteurs libres (figure 1.5).



**Figure 1.5:** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à jonction p-n [7].

- s'il a une énergie très supérieure à  $E_g$ , cela donne lieu à un excès d'énergie pour les électrons. Cette énergie excessive sera perdue sous forme de chaleur, c'est ce qu'on appelle la thermalisation.

L'effet photovoltaïque repose principalement sur trois grands principes dont l'action conjuguée de manière quasi-simultanée engendre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique:

- L'absorption de photons.
- La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres.
- La collection de ces particules dans un circuit électrique extérieur.

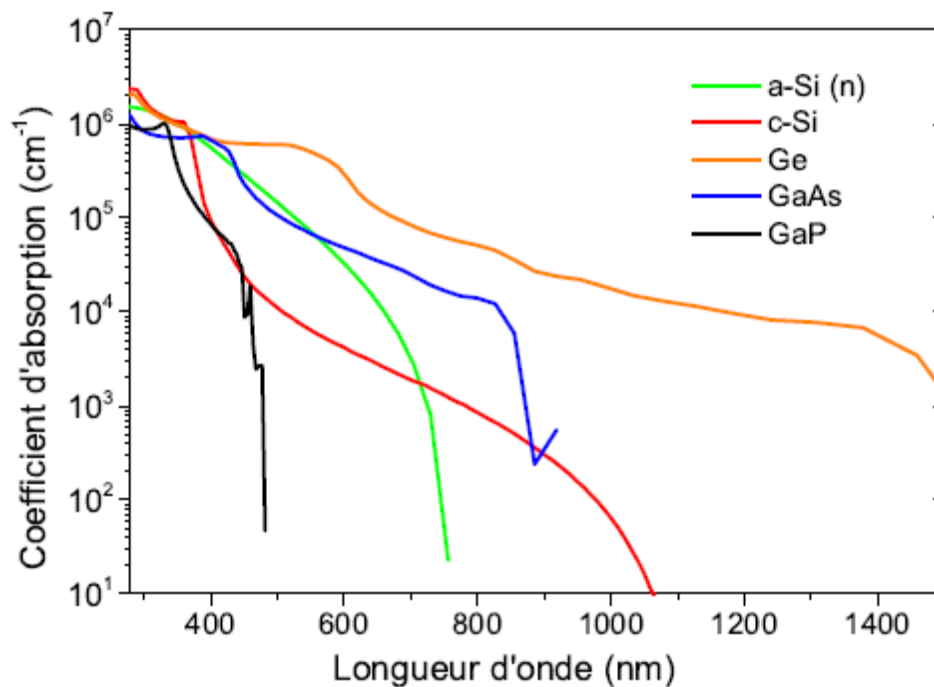
Un dispositif photovoltaïque doit donc être constitué:

- D'un matériau absorbant dans la gamme du spectre solaire et possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie.
- D'une structure de collecte, de résistance électrique la plus faible possible.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant: d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

### 1.5 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) d'un matériau est un paramètre qui permet de savoir à quelle profondeur la lumière peut se propager dans le matériau avant qu'elle ne soit totalement absorbée. Le flux lumineux à une certaine profondeur est donné par la loi de Beer-Lambert [8] :



**figure 1.6:** Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour :le silicium cristallin (c-Si) [9], le silicium amorphe (a-Si(n)) [10], l'arséniure de gallium (GaAs) [11], le phosphure de gallium (GaP) [11] et le germanium (Ge) [11].

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha \cdot x) \quad (1.12)$$

où  $\phi_0$  est le flux lumineux à la surface et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $x$  est la distance parcourue par la lumière dans le matériau. La figure 1.6 montre le coefficient d'absorption pour quelques semi-conducteurs en fonction de la longueur d'onde.

Pour les longueurs d'onde supérieures à  $\lambda_g$  ( $\lambda_g = hc/E_g$ ), le coefficient d'absorption est nul et le matériau est transparent pour cette longueur d'onde.

Pour les longueurs d'onde inférieures à  $\lambda_g$ , le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde. Plus la longueur d'onde est petite, plus le coefficient d'absorption est élevé. Cela veut dire que les photons ayant une énergie très élevée, sont absorbés proche de la surface, selon la loi Beer-Lambert. Le coefficient d'absorption, peut être exprimé sous la forme [12] :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (1.13)$$

où  $A$  est une constante,  $E_g$  la largeur de la bande interdite (gap) et  $\gamma$  un paramètre dépendant de la nature des transitions.

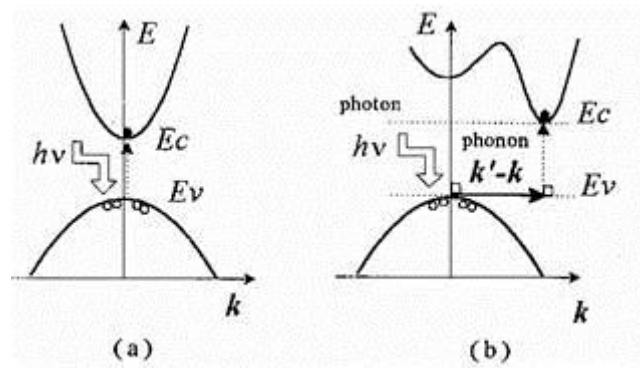
On peut trouver des:

- transitions verticales permises entre extremums, dites transitions directes:  $\gamma = 1/2$ .

Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction dans l'espace  $k$ , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement (figure 1.7 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique.

- transitions indirectes entre extremums situées à des points différents dans la zone de Brillouin:  $\gamma = 2$ .

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de  $k$  par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence. Les transitions électroniques seront alors assistées par les phonons (particules associées à la vibration du réseau), il s'agit d'un gap indirect. C'est le cas du silicium ou le germanium. (figure 1.7 (b)).



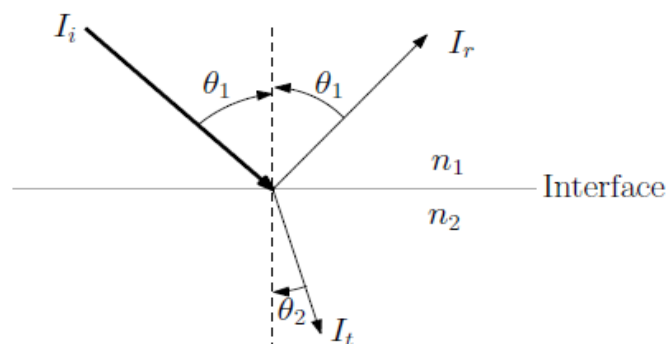
**Figure 1.7 :** Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur [7]:  
(a) correspond à un gap direct, (b) à un gap indirect.

## 1.6 Réflexion

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension et il détermine le comportement de la lumière dans le matériau. La lumière incidente sur une interface entre deux matériaux ayant différents indices de réfraction va avoir une partie transmise et une partie réfléchie. La trajectoire de chaque partie est déterminée par la loi Snell-Descartes [7] :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (1.14)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction des deux matériaux.  $\theta_1$  est l'angle d'incidence et  $\theta_2$  est l'angle de réfraction du faisceau transmis. L'angle de réflexion est le même que l'angle d'incidence. Ces grandeurs sont présentées dans la figure I.8.



**Figure 1.8:** Schéma montrant les grandeurs de la loi Snell-Descartes [7].

L'intensité du faisceau réfléchi ( $I_r$ ) et du faisceau transmis ( $I_t$ ) est déterminée, pour une incidence normale, par la différence entre les indices de réfraction des deux matériaux. Elles sont données par :

$$I_r = I_i \cdot R \quad (1.14)$$

$$I_t = I_i \cdot T \quad (1.15)$$

où  $I_i$  est l'intensité du faisceau incident,  $R$  et  $T$  sont la réflectance et la transmittance à l'interface, et elles sont données par :

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.16)$$

$$T = 1 - R \quad (1.17)$$

Plus la différence entre les indices de réfraction est grande, plus l'interface est réfléchissante. Dans ce cas le flux lumineux à une certaine profondeur est donné par :

$$\phi(x) = \phi_0 (1-R) \exp(-\alpha \cdot x) \quad (1.18)$$

## 1.7 Cellule photovoltaïque à jonction PN

### 1.7.1 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque à jonction PN

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction PN [13] est illustré sur la figure ci-dessous (figure 1.9).

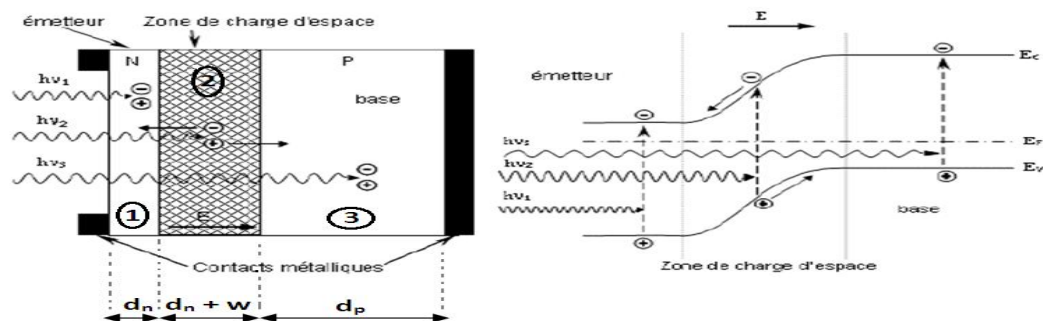


Figure 1.9 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire [13].

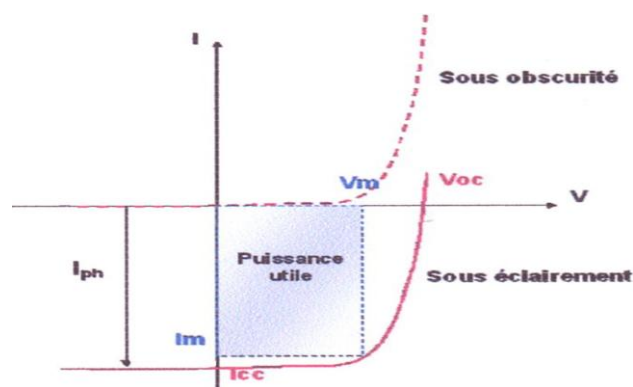
Les photons incidents créent des porteurs dans chacune des régions 1, 2 et 3 et le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création.

Dans les régions électriquement neutres P et N, les photo-porteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace sont directement propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo-porteurs contribuent donc au courant par leur diffusion, ils créent un photocourant de diffusion.

Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération.

Ces différentes contributions s'ajoutent pour créer un photocourant résultant  $I_{PH}$  qui contribue au courant inverse de la diode.

### 1.7.2 Caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque



*Figure 1.10 : Caractéristique I-V d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairement.*

Lorsqu'on illumine une jonction PN, on constate une translation de la caractéristique courant-tension vers le bas, la caractéristique courant-tension (I-V) ne passe plus par l'origine des coordonnées des axes (figure 1.10). La figure ci-dessous représente les caractéristiques courant-tension de la jonction à l'obscurité et sous éclairement.

Le courant résultant est la somme algébrique des composantes de courants dues à l'éclairement, et à celle de l'obscurité qui est le courant de la polarisation en direct de la jonction par la tension  $V$  qui apparaît aux bornes d'une résistance de charge. Le courant total s'écrit:

$$I = I_{PH} - I_{OBS} = I_{PH} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1.19)$$

où  $I_{OBS}$  est le courant d'obscurité ( $I_{OBS} = S J_{OBS}$ ),  $I_{PH}$  le courant photo généré ( $I_{PH} = S J_{PH}$ ),  $S$  la surface du contact métallique de la région du front (émetteur),  $I_s$  le courant de saturation et  $n$  le facteur d'idéalité.

## 1.8 Définition des paramètres photovoltaïque

Du point de vue pratique, une cellule solaire est caractérisée par ses cinq paramètres photovoltaïques ou paramètres de sortie :

- Courant  $I_{CC}$
- Tension de circuit ouvert  $V_{CO}$
- puissance maximale  $P_m$
- Facteur de forme  $FF$
- Rendement  $\eta$
- 

### 1.8.1 Courant $I_{CC}$

Le courant de court-circuit  $I_{CC}$  est déterminé par la puissance et le spectre de la source lumineuse, par le coefficient d'absorption  $\alpha$  (donc par la largeur de la bande interdite) et la durée de vie (en volume et en surface). Il correspond au photo courant.

$$I_{CC} = I_{PH} \quad (1.20)$$

### 1.8.2 Tension de circuit ouvert $V_{CO}$

La tension de circuit-ouvert est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule en l'absence de débit, à un niveau d'éclairement fixé et pour une température donnée, elle est directement liée au profil de dopage et aux temps de vie. Elle est influencée par la température et dépend du rapport de courant de court-circuit  $I_{CC}$  et du courant de saturation  $I_s$  par une relation logarithmique s'écrivant comme suit:

$$V_{CO} = \frac{nkT}{q} \ln \left[ \frac{I_{CC}}{I_s} + 1 \right] \quad (1.21)$$

### 1.8.3 Puissance maximale $P_m$

Suivant la formule  $P = V \times I$ , pour que la puissance soit maximale, il faut être dans les conditions où le produit  $V \times I$  est maximal: c'est le point de charge idéal de la cellule ou point de puissance maximale  $P_m$  ( $P_{max}$  figure 1.10). Elle est donnée par la relation suivante:

$$P_m = I_m \times V_m \quad (1.22)$$

Avec  $I_m$  (figure 1.10) qui est le courant correspondant à la puissance maximale fournie et  $V_m$  (figure 1.10) qui est la tension correspondante à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement optimum d'une cellule solaire est donc en  $P_{max}$ , où le produit  $I \times V$  est maximum. Sous un spectre AM1.5 à 25°C, cette puissance maximale est aussi appelée puissance crête et sert de référence pour comparer différentes cellules.

### 1.8.4 Facteur de forme FF

Le facteur de forme représente l'efficacité de la cellule ou encore, il peut nous renseigner sur le vieillissement de la cellule. C'est le rapport entre la puissance maximale débitée  $V_m \times I_m$  que peut débiter une cellule solaire pour une charge donnée et la puissance idéale  $V_{CO} \times I_{CC}$ , on le note:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{CO} I_{CC}} \quad (1.23)$$

Si on obtient une forme plutôt carrée, le facteur de forme sera élevé. Si au contraire, on a plutôt une forme triangulaire, le facteur de forme sera petit et le rendement sera donc faible. Physiquement, ce paramètre rend compte des pertes, notamment du coefficient d'idéalité  $n$  et des résistances série et parallèle.

Les performances des cellules photovoltaïques sont déterminées à partir de leur caractéristique courant-tension sous l'éclairement AM1.5 et dépendent fortement de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit, mais aussi du facteur de forme (FF).

### 1.8.5 Rendement de conversion $\eta$

Le rendement de conversion  $\eta$  d'une cellule solaire (en %) est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente.

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in} S} \quad (1.24)$$

où  $P_{in}$  est la puissance incidente et  $S$  la surface de la cellule.

## 1.9 Modélisation de la cellule solaire

### 1.9.1 Modélisation idéale

Dans le cas idéal, la cellule solaire est modélisée en un schéma électrique équivalent présentant une source de courant de valeur égale au photocourant  $I_{PH}$  (ou courant de court-circuit  $I_{CC}$ ) en parallèle avec la diode polarisée en directe (figure 1.11).

Dans ce cas, la cellule solaire dont les extrémités sont reliées à une charge extérieure fonctionne comme un générateur de puissance électrique débitant un photocourant dans la charge.

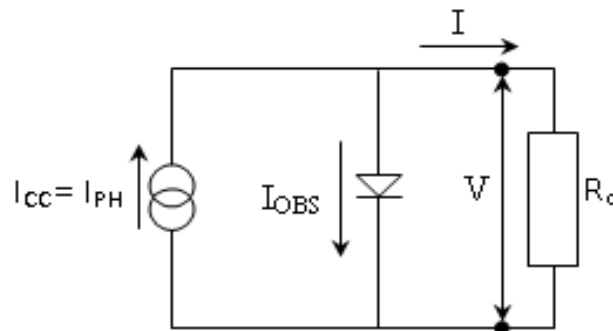


Figure 1.11 : Schéma équivalent de la cellule solaire idéale.

Le courant débité par la cellule dans le cas idéal ( $n=1$ ) est donné par:

$$I = I_{PH} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.25)$$

Pour une polarisation nulle  $V = 0$  (court-circuit: charge nulle):

$$I = I_{PH} = I_{CC} \quad (1.26)$$

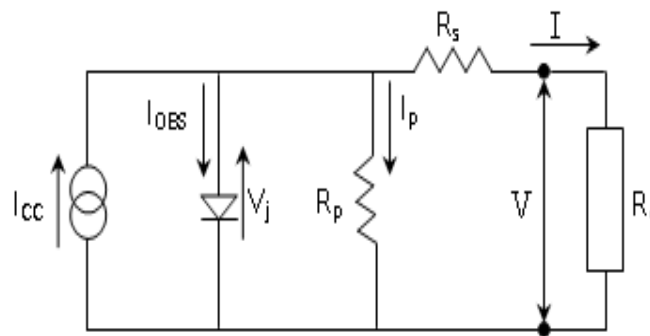
Pour un courant nul  $I = 0$  (circuit ouvert: charge infinie):

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{PH}}{I_s} + 1\right) = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{CC}}{I_s} + 1\right) \quad (1.27)$$

### 1.9.2 Modélisation réelle

Dans le cas réel, la cellule solaire est modélisée par un schéma équivalent qui tient compte des effets résistifs parasites dus à la technologie de fabrication. Ces effets sont représentés par deux résistances, une résistance série  $R_s$  représentant les diverses résistances de contacts et de connexions et une résistance  $R_p$  (parallèle ou shunt) en parallèle avec le générateur de courant qui caractérise les courants de fuite traversant la diode et aux effets de bords.

Le schéma équivalent de la cellule réelle est représenté sur la figure ci-dessous (figure 1.12). Les valeurs respectives des divers éléments du schéma équivalent déterminent les performances de la cellule solaire réelle.



**Figure 1.12 :** Schéma équivalent d'une cellule solaire réelle.

Si  $V_j$  est la tension aux bornes de la jonction, l'équation caractéristique de la cellule réelle ( $n \neq 1$ ) est alors donnée par:

$$I = I_{PH} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_p} \quad (1.28)$$

$$V_j = V + R_s I \quad (1.29)$$

avec:

$$I_p = \frac{V_j}{R_p} \quad (1.30)$$

où  $I_p$  est le courant qui circule dans la résistance parallèle  $R_p$  et  $V_j$  la tension de polarisation aux bornes de la diode.

Le courant s'exprime sous la forme:

$$I = I_{PH} - I_S \left[ \exp\left(\frac{q(V+R_S I)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{(V+R_S I)}{R_p} \quad (1.31)$$

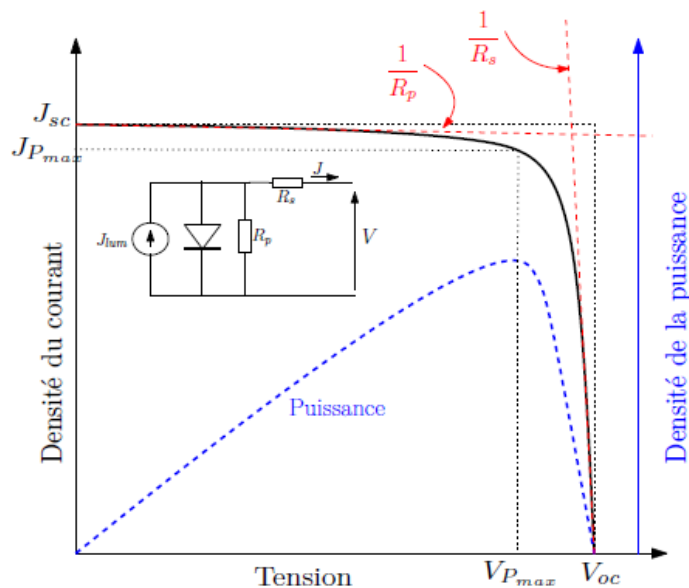
En régime de circuit ouvert:

$$V_{CO} = n \frac{kT}{q} \text{Ln} \left[ \frac{I_{PH}}{I_S} \left( 1 - \frac{V_{CO}}{R_p I_{PH}} \right) + 1 \right] \quad (1.31)$$

Si  $R_p$  prend une valeur assez élevée pour ne pas tenir compte de  $I_p$  et que  $R_s$  a une valeur négligeable, le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert deviennent:

$$I_{CC} = I_{PH} \quad (1.32)$$

$$V_{CO} = n \frac{kT}{q} \text{Ln} \left[ \frac{I_{PH}}{I_S} + 1 \right] \quad (1.33)$$



**Figure 1.13 :** Caractéristiques  $J(V)$  et  $P(V)$  pour une cellule solaire sous illumination avec modèle électrique cellule solaire réelle avec  $R_p$  et  $R_s$  [14].

Les résistances  $R_p$  et  $R_s$  peuvent être déduites de la courbe  $J(V)$ , comme c'est indiqué dans la figure 1.13 ci-dessous. Dans cette même figure, la courbe  $P(V)$  passe par un maximum qui correspond au point de fonctionnement optimal [14].

### 1.10 Efficacité quantique ou réponse spectrale

L'efficacité quantique externe (EQE) est définie par le rapport du nombre d'électrons collectés aux contacts et du nombre de photons incidents. L'efficacité quantique interne (EQI) est calculée par rapport au nombre de photons absorbés. L'efficacité quantique est une grandeur qui permet de savoir dans quelle gamme de longueurs d'onde la cellule solaire répond le mieux. On peut ainsi en déduire des informations liées à la qualité des matériaux et des contacts.

$$EQE = \frac{\text{Nombre des paires electron-trou collectées}}{\text{Nombre de photons incidents}} \quad (1.34)$$

$$EQI = \frac{\text{Nombre des paires electron-trou collectées}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (1.35)$$

L'efficacité quantique est appelée aussi réponse spectrale et est définie par le rapport entre le photocourant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident.

Suivant que l'on tient compte ou non des réflexions en surface de la cellule, on définit la réponse spectrale par :

Réponse spectrale **interne**:

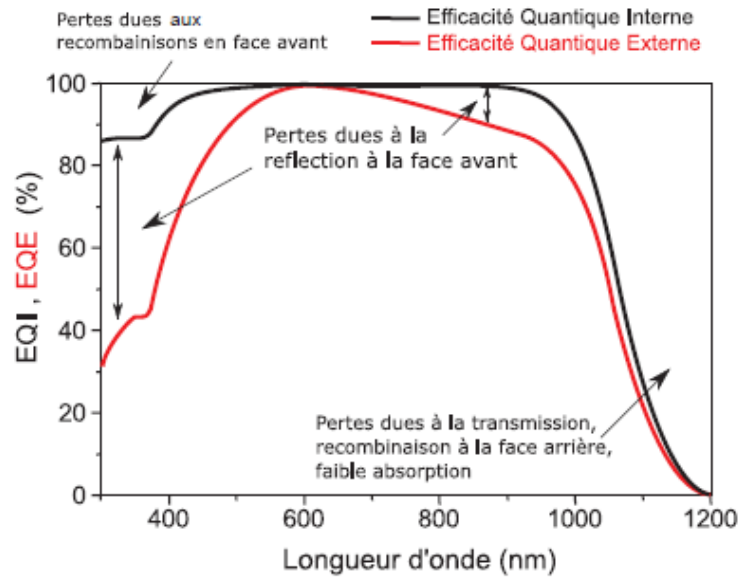
$$SR_i(\lambda) = \frac{J_E(\lambda)q^{-1}}{\phi(\lambda)(1-R(\lambda))} \quad (1.36)$$

Réponse spectrale **externe**:

$$SR_e(\lambda) = \frac{J_E(\lambda)q^{-1}}{\phi(\lambda)} \quad (1.37)$$

où  $J_E(\lambda)$  et  $\phi(\lambda)$  sont la densité du photocourant et le flux lumineux en fonction de la longueur d'onde respectivement.

La figure 1.14 montre l'EQE et EQI en fonction de la longueur d'onde, ainsi que les différentes pertes possibles indiquées pour c-Si [14]. La qualité de la jonction est d'autant meilleure que l'efficacité quantique est proche de l'unité.



**Figure 1.14:** EQE et EQI pour le silicium cristallin avec une couche antireflet (ARC) [14].

La différence entre EQE (ou RSE) et EQI (ou RSI) est due principalement à la réflexion d'une partie de la lumière en face avant. Cette réflexion est due à la différence de l'indice de réfraction entre l'air et le matériau. Cette différence peut être atténuée par le rajout d'une ou plusieurs couches antireflet (ARC) qui accorderont l'indice de réfraction entre l'air et le matériau. En outre, une surface rugueuse (texturée) permet de diminuer la réflexion.

### 1.11 Architecture des cellules photovoltaïques

Bien que différentes structures soient envisageables pour l'élaboration des cellules photovoltaïques, des parties similaires sont présentes dans chaque composant. La structure d'une cellule photovoltaïque avec contacts sur les deux faces [15] est présentée sur la figure 1.15.

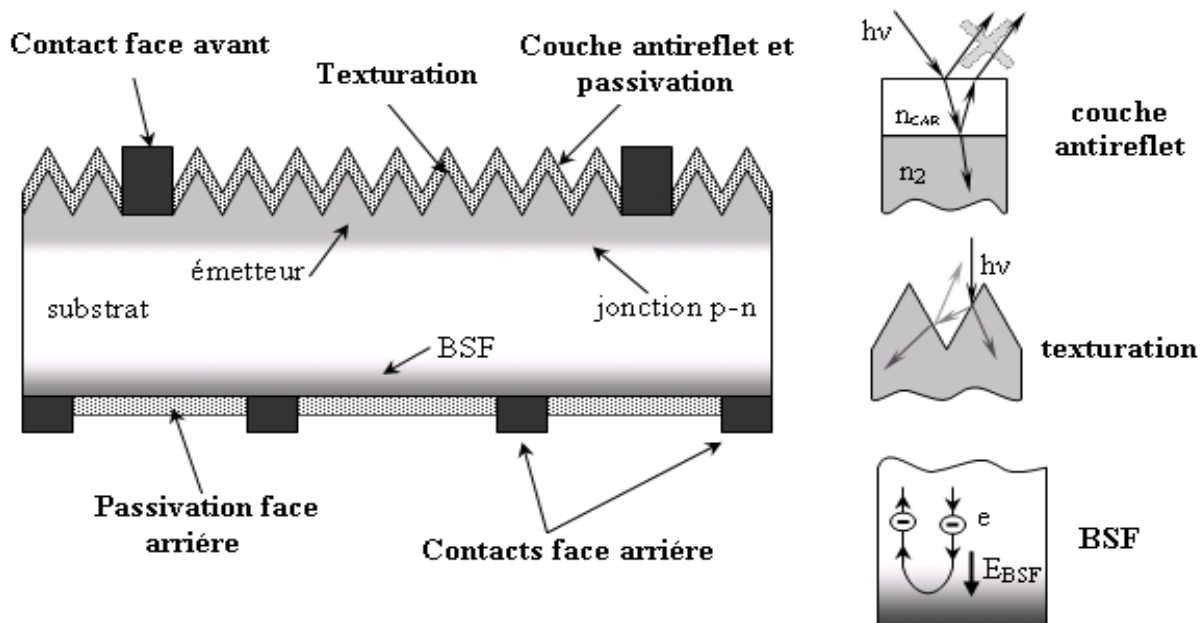


Figure 1.15 : Composition d'une cellule photovoltaïque [15].

### 1.11.1 Passivation des faces avant et arrière

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ).

### 1.11.2 Couche antireflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces (voir insertion sur la figure 1.13). Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents). Différentes CAR sont utilisées en photovoltaïque :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ , etc.....

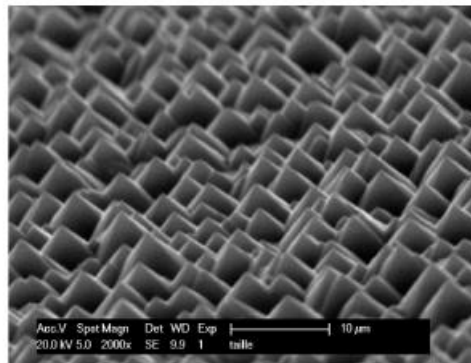
### 1.11.3 Texturation de la surface

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale.

L'insertion sur la figure 1.13 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue la réflexion totale. la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule.

Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du silicium : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturation mécanique (laminage à froid sous un peigne dentelé), texturation laser [16].

La figure 1.16 présente une image MBE de la surface d'une couche de silicium texturée en formes de pyramides [17].



*Figure 1.16 : Image MBE de la surface d'une couche de silicium texturée en formes de pyramides [17].*

#### 1.11.4 Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo-générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristique  $I=f(V)$  du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement. Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts. Dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles en silicium multi-cristallin, les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées.

### 1.11.5 Le BSF

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction P<sup>+</sup>P) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (voir l'insertion sur la figure 1.13). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite.

### 1.12 Les différents filières du photovoltaïques

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Il existe cinq principales filières [18] :

- La filière du Silicium : monocristallin, polycristallin et amorphe.
- La filière des matériaux III-V
- La filière Tellurure de Cadmium (CdTe) et Diséléniure de Cuivre (CIS) ;
- La filière des matériaux nitrurés III-V-N ;
- La filière des matériaux organiques ;

#### 1.12.1 la filière du Silicium

Les cellules monocristallines constituent la première génération de photopiles. Elles présentent un taux de rendement excellent (12-16%) (23% en Laboratoire), une méthode de fabrication laborieuse et difficile, donc très chère et il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir du cristal pur [19] (figure 1.17).



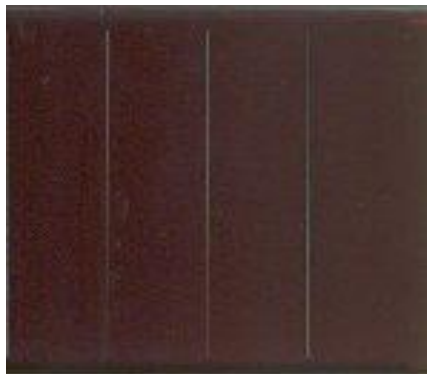
*Figure 1.17 : Photo d'une cellule solaire en silicium monocristallin [19]*

Les cellules poly-cristallines présentent un coût de production moins élevé, un procédé nécessitant moins d'énergie et un rendement 11-13% (18% en Labo) [19] (figure 1.18).



*Figure 1.18: Photo d'une cellule solaire en silicium polycristallin [19]*

Les cellules amorphes (cellules de calculatrices par exemple) présentent un coût de production bien plus bas, un rendement plus bas : 8-10% (13% en labo) et une durée de vie plus faible [20] (figure 1.19).



*Figure 1.19 : Photo d'une cellule solaire en silicium amorphe [20]*

### 1.12.2 La filière des matériaux III-V

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de « type III-V » dont le composant principal est l'arséniure de gallium (sous sa forme mono ou poly-cristalline). Ces cellules offrent de hauts rendements de photo-conversion (de l'ordre de 18 à 25%).

De l'autre côté, les cellules multi-jonctions ou tandem de type GaInP/GaAs/Ge qui constituent les cellules les plus efficaces. Ces dispositifs à multi-jonctions développent des

rendements de l'ordre de 32% mais présentent un coût très élevé qui limite leur utilisation à certains domaines comme l'aéronautique [21, 22] (figure 1.20 et 1.21).

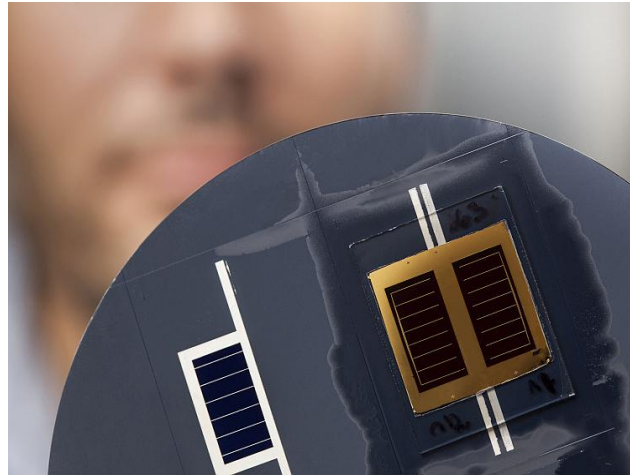


Figure 1.20 : Photo d'une cellule solaire tandem [21]

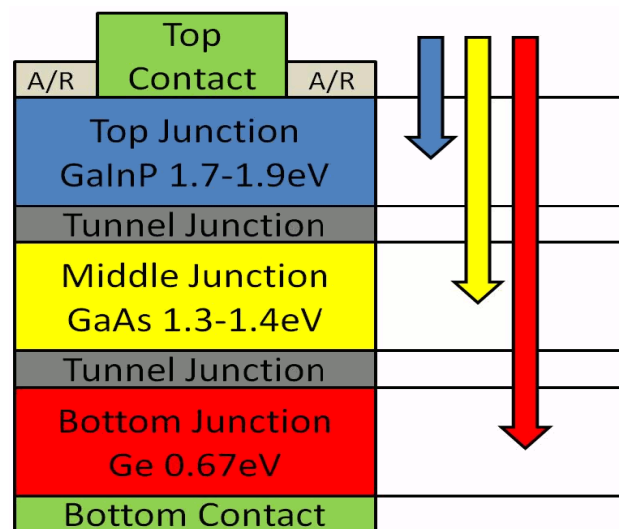
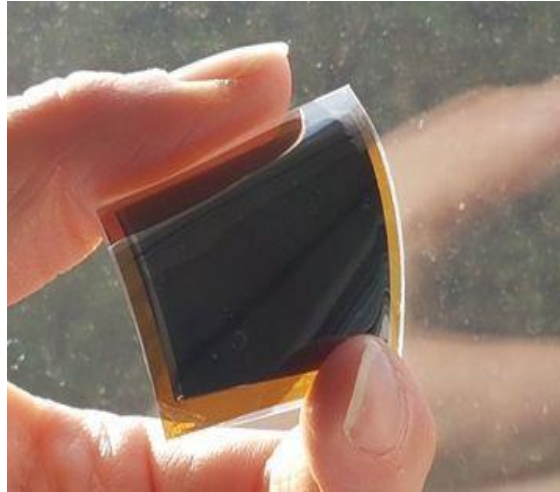


Figure 1.21 : Structure d'une cellule solaire tandem [22]

### 1.12.3 La filière Tellure de Cadmium (CdTe) et Diséléniure de Cuivre (CIS)

Les cellules CIS ou CIGS, les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) et les deuxièmes font intervenir en plus du gallium. Ces matériaux sont stables sous rayonnement et ont de très bonnes propriétés d'absorption. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication [23] (figure 1.22).



*Figure 1.22: Photo d'une cellule solaire en CIS [23]*

Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe), leur avantage réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les meilleures cellules à base de CdTe présentent des rendements de photo-conversion de l'ordre de 17% [24] (figure 1.23).

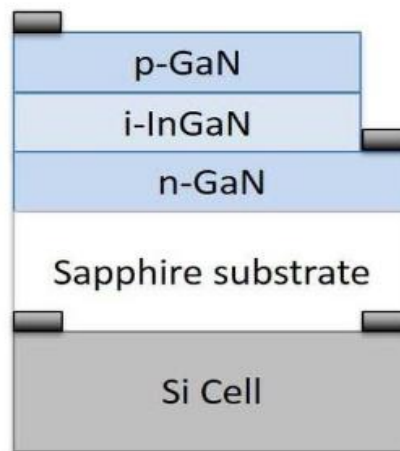


*Figure 1.23 : Photo d'une cellule solaire en CdTe [24]*

#### **1.12.4 La filière des matériaux nitrurés III-V-N**

Les nitrures d'éléments III, GaN, AlN, InN et leurs alliages ternaires et quaternaires sont des matériaux semi-conducteurs ayant une forte importance en microélectronique grâce à leurs propriétés réfractaires qui permettent d'envisager leur application dans des environnements hostiles (hautes températures, hautes puissances) et pour l'optoélectronique du fait de leurs gaps directs qui couvrent l'ensemble du spectre visible et même au-delà.

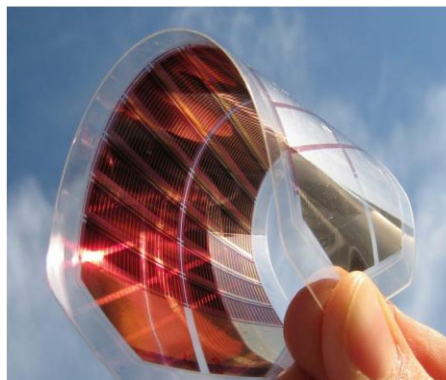
Dernièrement, les nitrures sont utilisés pour développer des cellules solaires de haute efficacité [14] (figure 1.24).



*Figure 1.24 : Structure d'une cellule solaire en matériaux III-V-N [14]*

### I.12.5 La filière des matériaux organiques

Les cellules solaires à base de composés organiques (pérovskite :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) connaissent un développement considérable. A ce jour, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 22.7%. Les rendements observés sont proches à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium. Cependant l'utilisation de matériaux organiques permet d'envisager la réalisation de cellules solaires de grandes dimensions sur des substrats flexibles, par des procédés à faible coût (utilisant les matériaux organiques sous forme d'encre ou de peinture par exemple) [25] (figure 1.25).



*Figure 1.25 : Photo d'une cellule solaire en matériaux organiques [25]*

### 1.13 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté, d'une part, un bref rappel sur la jonction PN, à l'obscurité à l'équilibre thermodynamique. Il a regroupé la présentation de l'effet photovoltaïque avec ses différentes notions. En effet, on a illustré le spectre solaire et les différents spectres, on a présenté l'effet photovoltaïque avec ses conditions, on a parlé de l'absorption et les types de semi-conducteurs et on a présenté la réflexion des matériaux et de son influence dans les cellules solaires.

Nous avons donné la définition des paramètres photovoltaïques comme le courant de court-circuit, le rendement de conversion électrique, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme. Ces derniers peuvent être extraits de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  de la cellule solaire sous éclairage. La réponse spectrale de la cellule photovoltaïque a été aussi présentée. Enfin, nous avons étudié les constituants de base d'une cellule photovoltaïque et rappelé les différentes filières du photovoltaïque.

## Bibliographiques

- [1] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/96/World\\_Photovoltaiqs\\_Installed\\_Capacity.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/96/World_Photovoltaiqs_Installed_Capacity.svg)
- [2] A. Vapaille, R. Castagné, "*Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*", édition Dunod, 1990.
- [3] M. Orgeret, "*Les piles solaires*", édition Masson, Paris 1985.
- [4] <http://www.akadem.org//medias/documents/3-Nature-lumiere.pdf>
- [5] "NREL : Reference Solar Spectrum Irradiance." <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. Accessed : 01-01-2016.
- [6] <http://www.luxol.fr/projet-toiture-solaire/14- effet-photovoltaïque.html>.
- [7] A. Ricaud, "Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés", Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [8] Sources et conversion d'énergie, Dossier Ressources Activité N°2, Le photovoltaïque.pdf
- [9] M. A. Green, "Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including Temperature coefficients," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 92, pp. 1305–1310, nov. 2008.
- [10] Z. C. Holman, A. Descoeurdes, L. Barraud, F. Z. Fernandez, J. P. Seif, S. De Wolf, and C. Ballif, "Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells," IEEE J. Photovoltaic, vol. 2, pp. 7-15, jan. 2012.
- [11] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," Phys. Rev. B, vol. 27, pp. 985–1009, jan 1983.
- [12] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", 2nd edition Wiley & Sons, New York 1981.
- [13] H. Mathieu, "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*", 5ème Ed. Masson, 2001.
- [14] W. El-Huni, thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2016.
- [15] M. Mostefaoui, Mémoire de magister, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, Algérie 2010.
- [16] W. Dimassi, M. Bouaïcha et al, Nuclear Instrum.& Methods in Physics Research B, 186 441-445, 2002.
- [17] A. Kaminski, M. Monville, « Energie photovoltaïque », 2010.
- [18] <http://slideplayer.fr/slide/3518261/#>

- [19] <http://energies-solaire.over-blog.com/article-30557596.html>
- [20] [https://www.ecosources.info/dossiers/Types\\_de\\_cellules\\_photovoltaiques](https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques).
- [21] <http://www.lechodusolaire.fr/rendement-de-conversion-nrel-csem-gintech-energy-trina-solar-dyesol-epfl/#lightbox/0/>.
- [22] <http://solarconsultant.ca/multi-junction-solar-cell/triple-junction-solar-cell/>
- [23] <http://www.lechodusolaire.fr/rd-cooperation-franco-allemande-technologie-pv-couches-minces-cigs/#lightbox/0/>
- [24] <http://lechodusolaire.europeselectronics.net/h/archives.php,MD=3&start=180>
- [25] <https://www.actu-solaire.fr/index.php,p=articles.show&id=6810> .

## 2.1 Introduction

En microélectronique les matériaux semiconducteurs interviennent dans les domaines d'électronique radiofréquences et hyperfréquences (applications militaires et spatiales) et dans les domaines de l'optoélectronique et capteur photovoltaïque.

Dans l'ensemble des matériaux les semiconducteurs constituent une classe bien définie. Avec leurs propriétés physiques particulières ils sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'élément et de composés semiconducteurs principalement remarquables par leurs propriétés électroniques. Les composés semi-conducteurs III-V sont préférables dans la majorité des applications. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances des dispositifs photovoltaïques.

L'arséniure de gallium (GaAs) a été reconnu depuis longtemps comme étant un matériau très favorable pour la conversion photovoltaïque grâce à ses propriétés importantes dont on cite: une bande interdite directe de 1.43eV et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de l'ordre de 2 à 3 $\mu$ m.

Quant au germanium, il est le substrat des wafers pour les cellules photovoltaïques de haute efficacité dédiées aux applications essentiellement spatiales : les robots martiens sont alimentés avec de telles cellules [1].

Contrairement aux cellules solaires à base de silicium, dotées d'un seul type de semi-conducteur, les cellules solaires à multi-jonctions sont constituées d'un empilement de divers semiconducteurs des colonnes III-V du tableau périodique et leurs ternaires, en l'occurrence l'InGaP, l'arséniure de gallium et le germanium. Chacun de ces semi-conducteurs convertit différentes plages de longueur d'onde de lumière en électricité [2].

La première jonction est adaptée aux longueurs d'onde courtes, la seconde aux longueurs d'onde moyennes et la troisième aux longues longueurs d'onde, à l'infrarouge, le substrat en germanium absorbant les plus lointaines [3].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semiconducteurs III-V. Un rappel est exposé sur leurs propriétés structurales, physiques et optiques. L'intérêt est porté sur l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  et ses applications dans le domaine photovoltaïque.

## 2.2 Les semiconducteurs III-V

Une classe importante des semiconducteurs sont les composés formés d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V (tableau 2.1) ce qu'on appelle ce qu'on appelle les composés III-V.

III	IV	V
$10.81^{5}\text{B}$	$12.01^{6}\text{C}$	$14.01^{7}\text{N}$
$26.98^{13}\text{Al}$	$28.09^{14}\text{Si}$	$30.97^{15}\text{P}$
$69.74^{31}\text{Ga}$	$72.59^{32}\text{Ge}$	$74.92^{33}\text{As}$
$114.82^{49}\text{In}$	$118.69^{50}\text{Sn}$	$121.51^{51}\text{Sb}$

**Tableau 2.1** : Extrait de la classification périodique des éléments [4].

Le tableau 2.1 regroupe un extrait de cette classification périodique des éléments (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique)<sup>1</sup>.

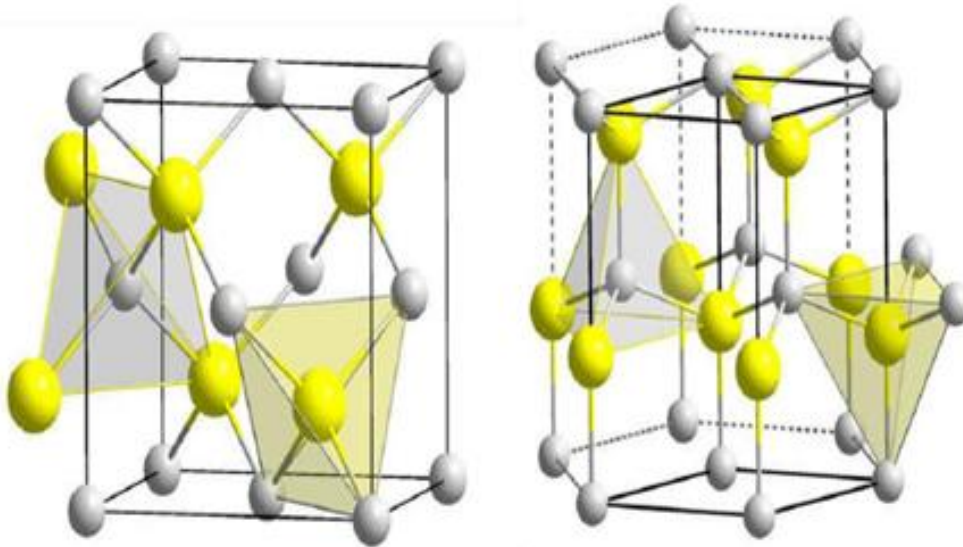
Des semiconducteurs binaires peuvent être réalisés comme le Nitrure de bore (BN), le Phosphore de bore (BP), l'Arséniure de bore (BA<sub>s</sub>), le Nitrure d'aluminium (AlN), le Phosphore d'aluminium (AlP), l'Arséniure d'aluminium (AlAs), l'Antimoniure d'aluminium (AlSb), le Nitrure de gallium (GaN), le Phosphore de gallium (GaP), l'Arséniure de gallium (GaAs), l'Antimoniure de gallium (GaSb), le Nitrure d'indium (InN), le Phosphore d'indium (InP), l'Arséniure d'indium (InAs), et Antimoniure d'indium (InSb). À travers les composés binaires nous pouvons réaliser des composés ternaires et quaternaires.

### 2.2.1 Structure cristalline

Les semiconducteurs III-V peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques : hexagonale ou wurtzite (WZ) et cubique ou zinc-blende (ZB) [4]. Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques. De manière générale, les deux phases partagent en commun un rapport stœchiométrique de 1:1, une coordinence d'ordre quatre pour chaque ion, un environnement tétraédrique du premier ordre et 12 atomes deuxièmes proches voisins de même espèce. Elles sont donc similaires, ce qui est aisément constaté quand on les observe suivant les directions cristallographiques [0001] et [111] avec une séquence d'empilement des

<sup>1</sup> Quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé III-V à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible.

tétraèdres, respectivement pour la phase WZ et la phase ZB comme : ...ABA... et ...ABCABC... (figure 2.1(a) et (b)).



**Figure 2.1:** Structure cristalline des matériaux III-V, la maille zinc-blende (a), la maille wurtzite (b) (Élément III : jaune et élément V : Gris) [5]

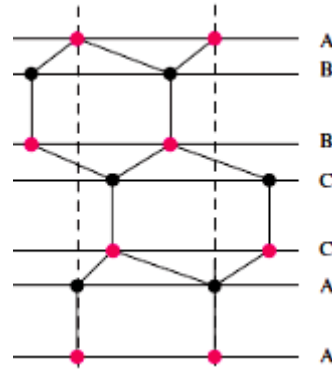
### 2.2.1.1 Structure cubique ou blende de zinc

Cette structure possède deux atomes dans la cellule unité en position : (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) définies dans une base cartésienne<sup>2</sup>. La structure cristalline est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (figure 2.2), le premier étant constitué d'un élément III (Ga, In, ...) et le deuxième d'un élément V (As, P, ...), les deux sous réseaux étant décalés du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire  $a \times \sqrt{\frac{3}{4}}$ , où  $a$  représente le paramètre de maille.

La distance entre atomes deuxièmes proches voisins est :  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ . Une particularité importante de la structure blende de zinc est qu'elle ne possède pas de centre de symétrie d'inversion en raison de la disposition des couches atomiques suivant [111]. En conséquence, les structures électroniques seront non dégénérées pour un vecteur d'onde  $k$  quelconque et présenteront des propriétés d'anisotropie optiques<sup>3</sup> par rapport aux axes cristallographiques [4].

<sup>2</sup> Un système de coordonnées cartésiennes permet de déterminer la position d'un point dans un espace affine (droite, plan, espace de dimension).

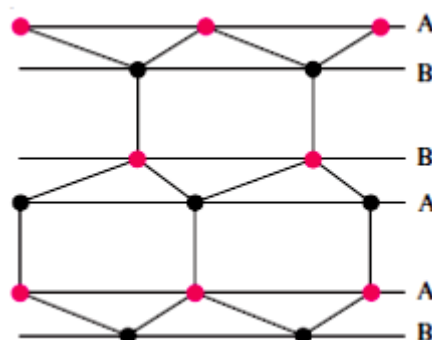
<sup>3</sup> L'anisotropie des propriétés optiques (biréfringence) se manifeste notamment par le phénomène de double réfraction.



**Figure 2.2 :** La structure le long de la direction  $[111]$  de la structure zinc-blende, montrant la séquence d'empilement "décalée" [4].

### 2.2.1.2 Structure hexagonale ou wurtzite

Elle possède quatre atomes dans la cellule unité en position :  $(0, 0, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  pour les anions et  $(0, 0, 5/8)$  et  $(2/3, 1/3, 1/8)$  pour les cations, coordonnées définies dans une base hexagonale (figure 2.3). Les atomes forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts l'un pour les atomes de type métallique, le deuxième pour les atomes de type non métallique qui sera décalé sur l'axe polaire  $c$ . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le paramètre  $a$  de l'hexagone dans le plan  $(0001)$ , et  $c$  correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe  $[0001]$ [4].



**Figure 2.3 :** Structure le long de l'axe  $c$  de la Structure wurtzite avec la géométrie "éclipse" [4].

Une forte corrélation existe entre le paramètre interne  $u$  (La valeur de  $u$  pour une structure wurtzite idéale est  $3/8$ ) et le rapport  $c/a$  qui varie lui aussi par rapport à sa valeur idéale : si  $c/a$  diminue alors  $u$  augmente [4].

### 2.2.2 Réseau réciproque et zone de Brillouin

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [Énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la (figure 2.4). Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $\vec{k}=0$ ), et un certain nombre d'axes de symétrie : il existe trois axes équivalents  $\langle 100 \rangle$  coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents  $\langle 111 \rangle$ , avec les points correspondants L[6].

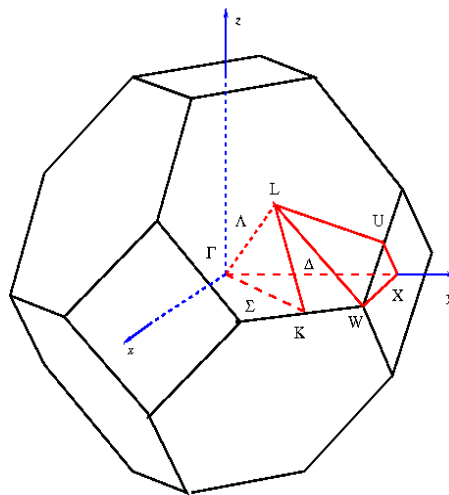


Figure 2.4 : 1ère zone de Brillouin d'un réseau f.c.c [6].

La zone de Brillouin est, par définition, la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des directions qui ont un intérêt particulier, ils sont nommés les points et les directions de haute

symétrie et qui peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des groupes<sup>4</sup>. La structure zinc-blende, est invariante par 24 opérations de symétrie [6].

Le tableau 2.2 représente la structure cristalline et le groupe d'espace des différents semiconducteurs III-V [7].

Composé III-V	Structure cristalline	groupe
c-BN	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
h-BN	h	B6 <sub>3</sub> mmc (D <sub>6h</sub> )
BP	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
BAs	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
W-AIN	w	P6 <sub>3</sub> mc (C <sub>6v</sub> )
c-AIN	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
AIP	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
AlAs	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
AlSb	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
αGaN	w	P6 <sub>3</sub> mc (C <sub>6v</sub> )
βGaN	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
GaP	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
GaAs	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
GaSb	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
InN	w	P6 <sub>3</sub> mc (C <sub>6v</sub> )
InP	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
InAs	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)
InSb	Zb	F4 <sup>-</sup> 3 m(Td)

**Tableau 2.2 :** Structure cristalline, le groupe d'espace ( $T = 300K$ ) pour les semiconducteurs III-V.

*zb = zinc-blende; h = hexagonal; w = wurtzite .[7]*

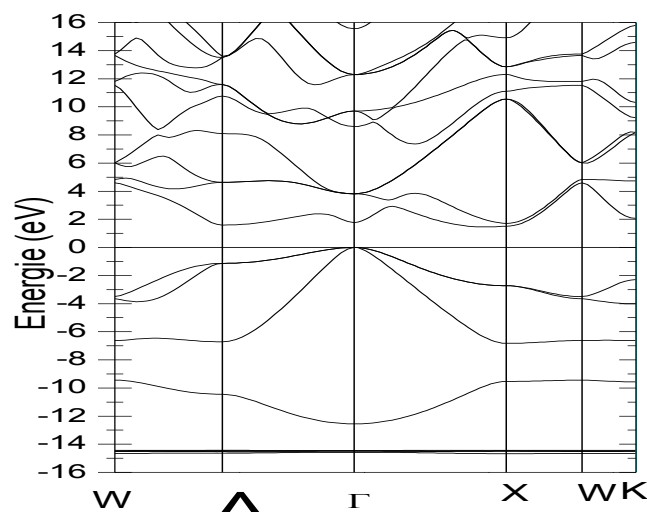
<sup>4</sup> La théorie des groupes est très utilisée en chimie. Elle sert par exemple à simplifier l'écriture de l'hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries.

### 2.2.3 Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente dans l'espace réciproque, et, pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (figure 2.5). Ce sont la bande de valence la plus haute, la bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semiconducteur [4].

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V, dont la structure de bande est directe, c'est-à-dire pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ .

Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin : quatre vallées L équivalentes, et trois vallées de type X. Ces minima sont beaucoup plus plats, les électrons de type y ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc une faible mobilité [4].



*Figure 2.5: Structure de la bande d'énergie de GaP (à l'aide de simulation Wien2k par l'approximation GGA) gap indirecte.*

### 2.2.4 Principales propriétés physiques des composés binaires III-V

Les composés binaires III-V pouvant être réalisés sont regroupés dans le tableau 2.3. Ce tableau présente quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V, bande interdite, masse effective, mobilité et paramètre de maille [8].

composé III-V	Eg (eV)	m*/m	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	a (Å)
BN	7,5	„	„	3,615
AIP	2,45	„	„	5,451
AlAs	2,16	„	„	5,6605
AlSb	1,58	0,12	200	6,1355
BP	2	„	„	4,538
GaN	3,36	0,19	380	a=3,18 ;b=5,185
GaP	2,26	0,82	110	5,4512
GaAs	1,42	0,067	8500	5,6533
GaSb	0,72	0,042	5000	5,0959
InP	1,35	0,077	4600	5,8686
InAs	0,36	0,023	33000	6,0584
InSb	0,17	0,0145	80000	6,4797

**Tableau 2.3** : Paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K [8].

Le tableau 2.4 résume la structure cristallographique des composés binaires III-V à la température de 300K , le paramètre de maille (constante du réseau) a, le nombre atomique et les états de valence, du composé III-V à base de phosphore [9] .

Composé	Paramètre a	Angle	Z	Etats de valence
BP	a=4,5380	$\alpha=\beta=\gamma=90$	B : 5	B : $2s^2 2p^1$
			P : 15	P : $3s^2 3p^3$
AIP	a=5,4510	$\alpha=\beta=\gamma=90$	Al : 13	Al : $3s^2 3p^1$
			P : 15	P : $3s^2 3p^3$
GaP	a=5,4512	$\alpha=\beta=\gamma=90$	Ga : 31	Ga : $4s^2 4p^1$
			P : 15	P : $3s^2 3p^3$
InP	a=5,8686	$\alpha=\beta=\gamma=90$	In : 49	In : $5s^2 5p^1$
			P : 15	P : $3s^2 3p^3$

**Tableau 2.4** : Structure cristallographique, paramètre de maille, nombre atomique et états de valence du composé III-V à base de phosphore [9].

A travers les composés binaires nous pouvons réaliser des composés ternaires et quaternaires.

### 2.2.5 Propriétés optiques des composés binaires III-V

Les caractéristiques optiques des matériaux sont le coefficient de réflexion  $R$ , l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$ .

#### 2.2.5.1 Coefficient de réflexion

Le coefficient de réflexion  $R$  est lié à l'indice de réfraction  $n$  par la relation :

$$\left[ \frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad (2.1)$$

#### 2.2.5.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction complexe s'écrit sous la forme:

$$n^* = n - jk_e \quad (2.2)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction réel et  $k_e$  est le coefficient d'extinction qui sont fonction de la longueur d'onde.

Les figures 2.6, 2.7 et 2.8 représentent  $n$  et  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde des matériaux III-V GaAs, InP et GaP respectivement [10].

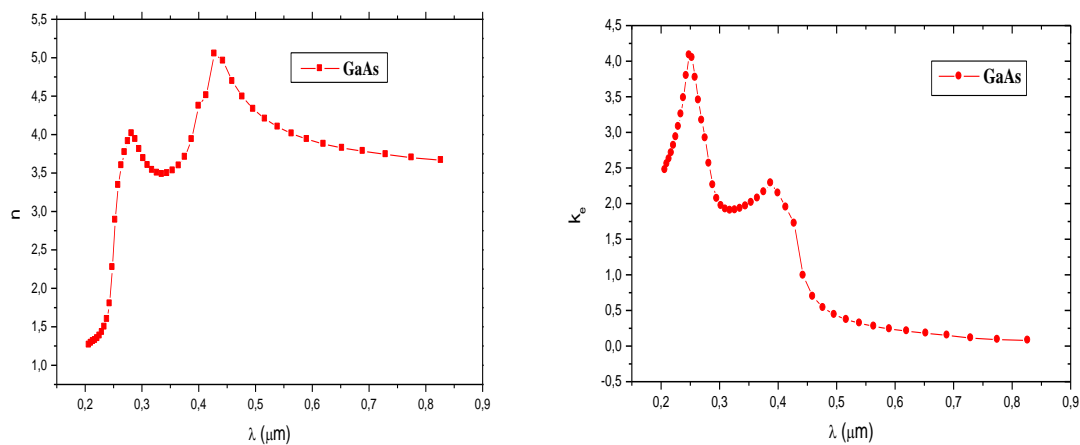
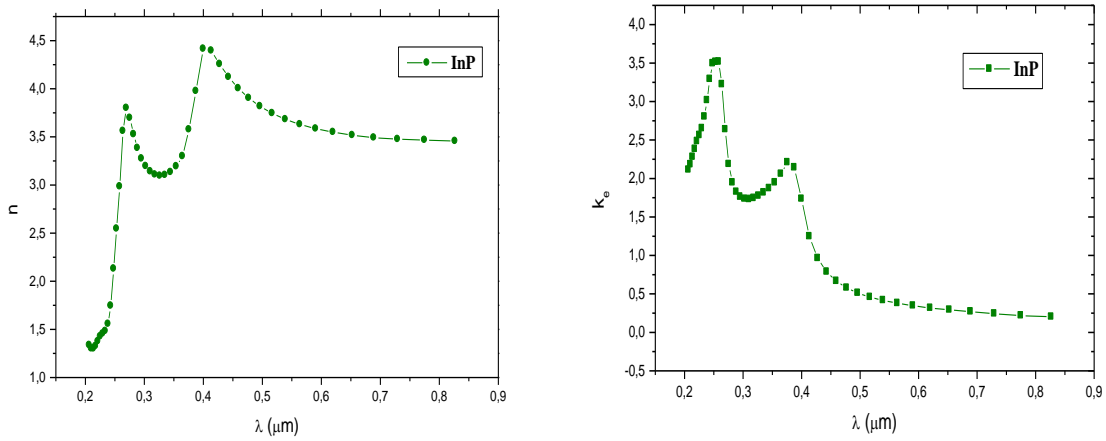
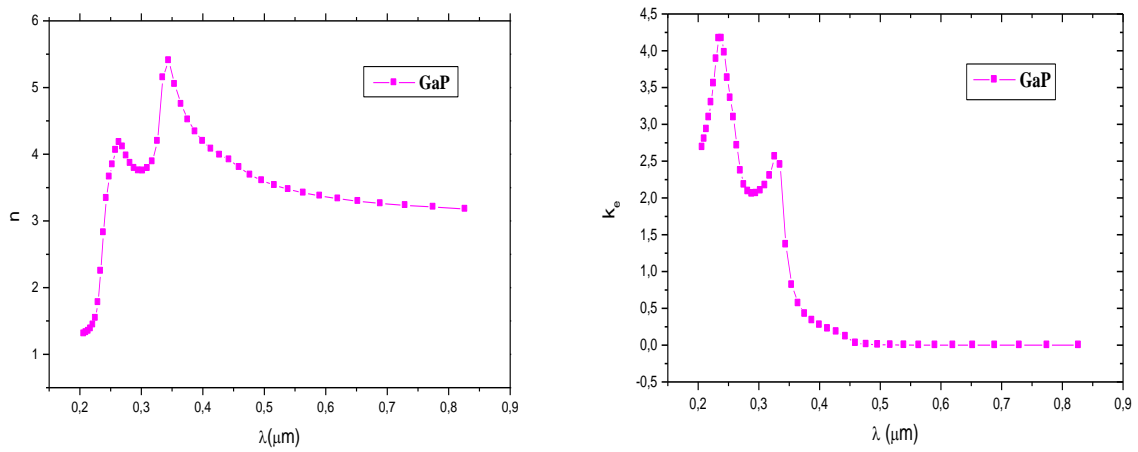


Figure 2.6 :  $n$  et  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde du matériau GaAs [10]



**Figure 2.7:**  $n$  et  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde du matériau InP [10]



**Figure 2.8:**  $n$  et  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde du matériau GaP [10]

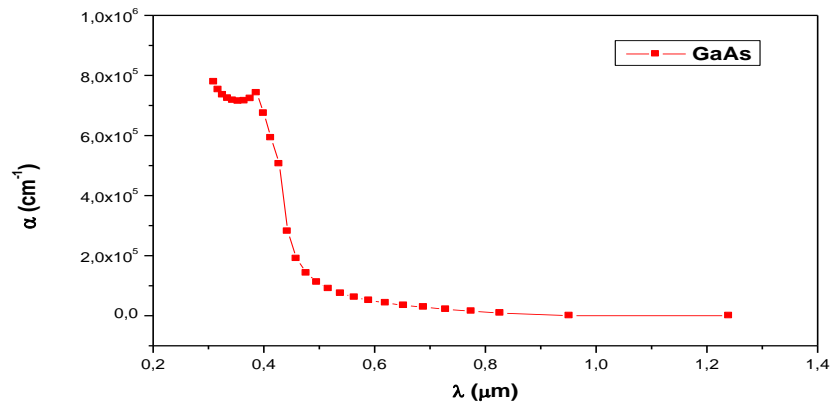
### 2.2.5.3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la relation [11]:

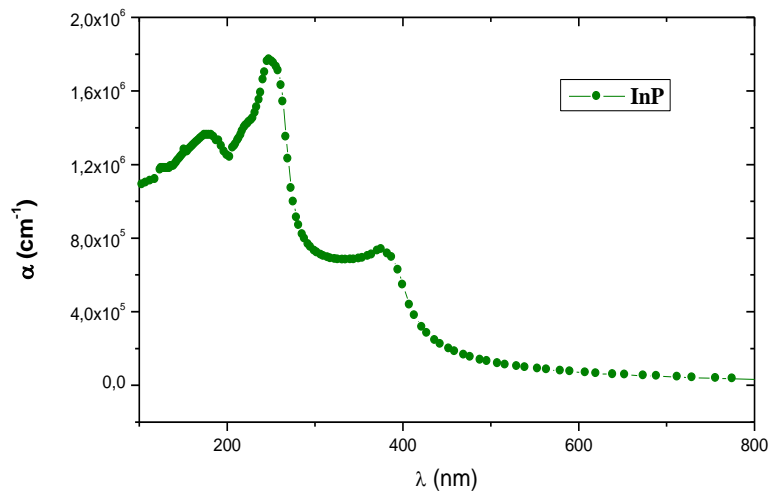
$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \quad (2.3)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde.

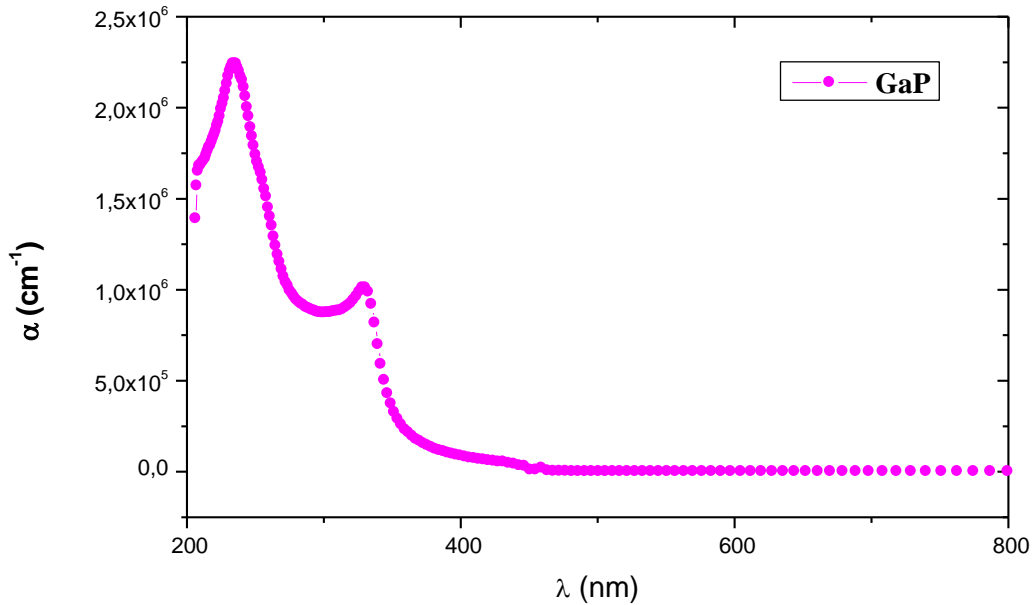
La variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est représentée dans la figure 2.9 pour le GaAs, dans la figure 2.10 pour l'InP et dans la figure 2.11 pour le GaP [10].



**Figure 2.9 :** Evolution du coefficient d'absorption de GaAs en fonction de la longueur d'onde [10].



**Figure 2.10:** Evolution du coefficient d'absorption de l'InP en fonction de la longueur d'onde [10].



**Figure 2.11** : Evolution du coefficient d'absorption de GaP en fonction de la longueur d'onde [10].

Le tableau 2.5 regroupe les propriétés physiques et optiques du GaAs, InP et GaP à 300K [12, 13].

Propriétés	GaAs	InP	GaP
Structure	Zinc blende	Zinc blende	Zinc blende
densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.32	4.81	4.129
Constante diélectrique	13.18	12.4	11.1
Nc (cm <sup>-3</sup> )	$4.7 \times 10^{17}$	$5.7 \cdot 10^{17}$	$1.9 \times 10^{19}$
Nv (cm <sup>-3</sup> )	$1.29 \times 10^{19}$	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1.2 \times 10^{19}$
Affinité électronique (eV)	4.07	4.5	3.8
Energie du Gap à 300K (eV)	1.42	1.344	2.272
Concentration intrinsèque des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	$10^{10}$	$1.3 \cdot 10^7$	1.6
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	8500	5000	110
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	400	150	75
Indice de réfraction	3.94	3.58	3.37
coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^5$	$10^4$	$10^3$

**Tableau 2.5** : Paramètres physiques et optiques du GaAs, InP et GaP à température ambiante (300 K) [12, 13].

## 2.3 Les composés ternaires

### 2.3.1 Energie du gap

La possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne, permet d'obtenir des alliages ternaires, qui sont identifiés de la façon  $A_x B_{1-x} C$ , exemple  $In_x Ga_{1-x} P$ . La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance.

En général, le gap énergétique  $E_g(x)$  de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} + bx(1 - x) \quad (2.4)$$

Avec :  $E_{AC}$  est le gap du composé AC,  $E_{BC}$  est le gap du composé BC et b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominants dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

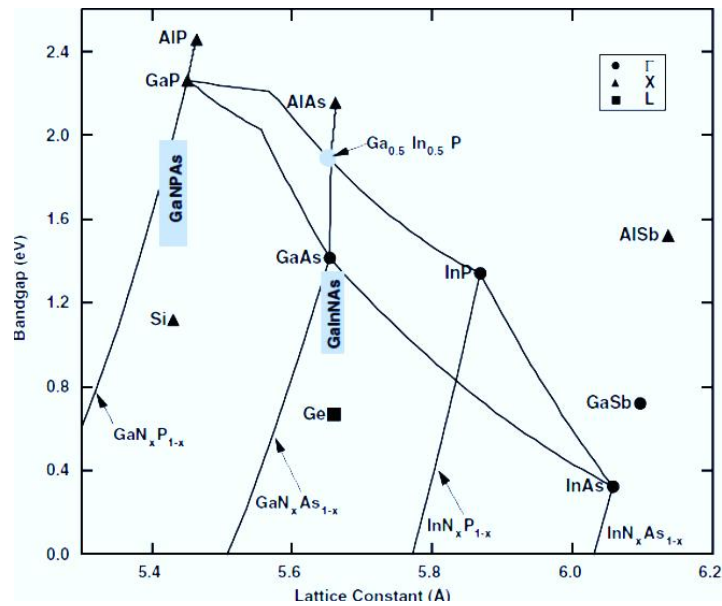
### 2.3.2 Constante de réseau

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) [8] :

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} + bx(1 - x) \quad (2.5)$$

$a_{BC}$  et  $a_{AC}$  : sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

La figure 2.12 représente les bandes interdites de différents semiconducteurs utilisés en optoélectronique en fonction de leur paramètre de maille [14].



**Figure 2.12 :** Bandes interdites de différents semiconducteurs utilisés en optoélectronique en fonction de leur paramètre de maille [14].

Les lignes continues représentent les cas intermédiaires (ternaires) entre des composés binaires [14], il constitue une référence générale pour toute conception d'un système optoélectronique. On remarque alors qu'il est possible d'obtenir un paramètre de maille adapté à celui du Ge en utilisant une composition spécifique pour le ternaire InGaAs (faible pourcentage d'indium). D'où la possibilité de faire croître ces matériaux sans engendrer de défauts structuraux majeurs. De plus, les bandes interdites de ces matériaux sont suffisamment bien repartis dans le visible et l'infrarouge, ce qui est intéressant pour la conception de cellules solaires triple jonctions [CSTJ]. On comprend à partir de ce diagramme pourquoi les CSTJ faites d'InGaP/GaAs/Ge attirent autant l'attention des chercheurs et industriels dans la quête de cellules solaires à haut rendement énergétique.

### 2.3.3 Propriétés du matériau ternaire InGaP

#### 2.3.3.1 Propriétés physiques

L' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ , matériau ternaire, se situe entre les deux semiconducteurs binaires le **GaP** ( $x=1$ ,  $E_g=2.26$  eV) et l'**InP** ( $x=0$ ,  $E_g=1.344$  eV). Il a un gap direct pour une fraction molaire du Gallium inférieure à 0.74 et un gap indirect sinon. Il forme une bonne interface avec le matériau GaAs pour  $x = 0.51$  [15].

### 2.3.3.1.1 Energie de gap

Généralement, la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la composition  $x$  du gallium est donnée par une interpolation quadratique. Le terme  $x$  est le coefficient stœchiométrique évalué en %.

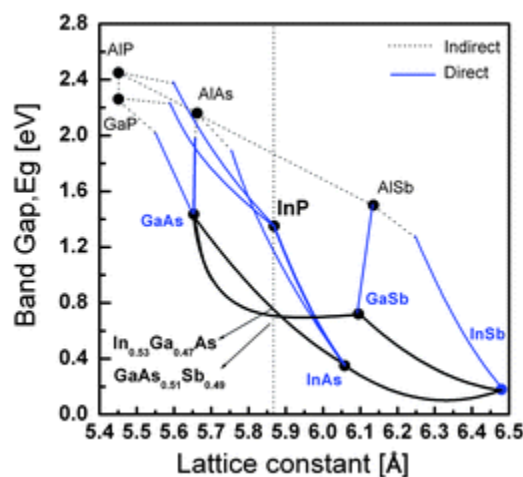
Pour  $0 < x < 0.63$  le gap est direct et s'exprime sous la forme [16] :

$$E_g(x) = -0.2722 x^2 + 1.1925 x - 1.3399 \quad (2.6)$$

Pour  $0.71 < x < 1$  le gap est indirect et s'exprime sous la forme [17]:

$$E_g(x) = x E_g^{\text{GaP}} + (1 - x) E_g^{\text{InP}} \quad (2.7)$$

La figure ci- dessous (figure 2.13) représente les bandes interdites des principaux composés III-V en fonction du paramètre de maille et en particulier l'évolution du gap du ternaire InGaP [18].



*Figure 2.13 : Bandes interdites des principaux composés III-V en fonction du paramètre de maille [18].*

### 2.3.3.1.2 Affinité électronique

L'évolution de l'affinité électronique  $\chi$  en fonction du coefficient stœchiométrique  $x$  est donnée par la relation [19]:

$$\chi(x) = 4.38 - 0.58 x \quad (2.8)$$

### 2.3.3.1.3 Constante diélectrique

L'évolution de la constante diélectrique relative (ou permittivité relative) avec le coefficient stœchiométrique  $x$  est donnée par la relation [20]:

$$\epsilon_r(x) = 12.5 - 1.4x \quad (2.9)$$

### 2.3.3.1.4 Masses effectives

Les masses des électrons et des trous en fonction du coefficient stœchiométrique  $x$  sont données par les relations suivantes [16]:

$$m_n^*(x)/m_0 = 0.0254 x^2 - 0.114 x + 0.08 \quad (2.10)$$

$$m_h^*(x)/m_0 = 0.19 x + 0.6 \quad (2.11)$$

Les densités effectives d'états  $N_C$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $N_V$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) sont données par [20] :

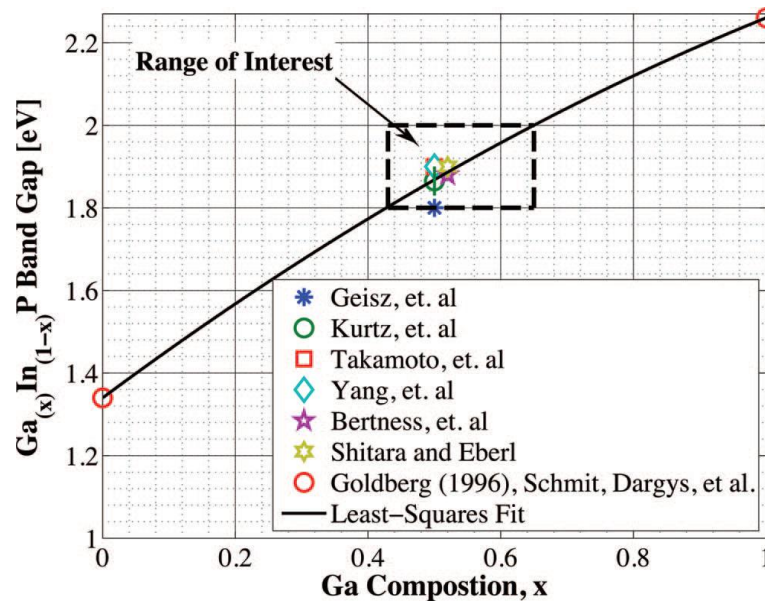
$$N_C = 2.5 \times 10^{19} (m_e^*)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \quad (2.12)$$

$$N_V = 2.5 \times 10^{19} (m_t^*)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \quad (2.13)$$

La concentration intrinsèque  $n_i$  est exprimée par la relation suivante [20] :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.14)$$

La plupart des travaux sur le matériau  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  ont montré que ce dernier présentait des propriétés intéressantes avec un coefficient stœchiométrique voisin de  $x=0.5$  comme le montre la figure 2.14 [15].



**Figure 2.14 :** Evolution du gap du  $Ga_x In_{1-x} P$  en fonction de la composition de gallium  $x$  et la focalisation des travaux autour de  $x=0.51$  [15].

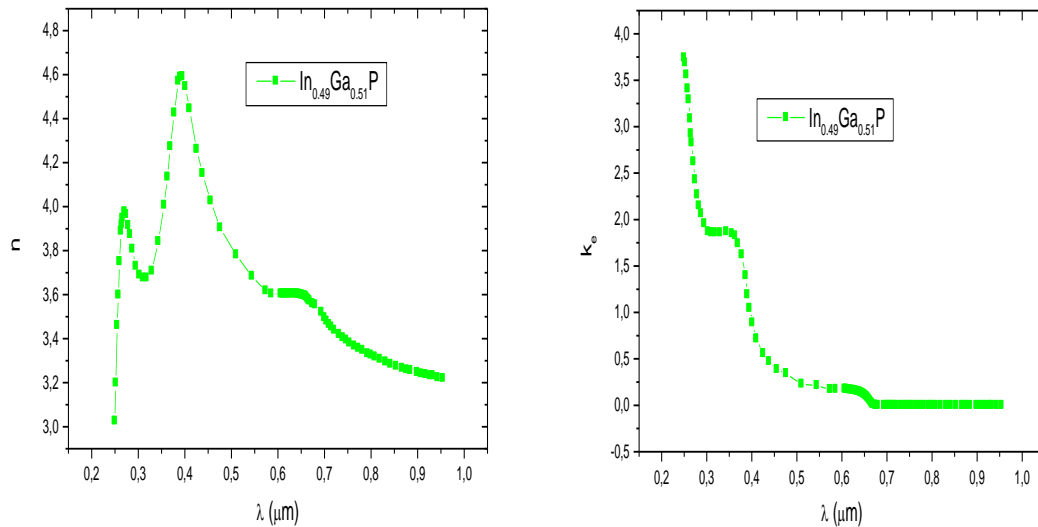
### 2.3.3.2 Propriétés optiques

On donnera dans cette partie uniquement les propriétés optiques du  $In_{1-x}Ga_xP$  pour  $x=0.51$ .

#### 2.3.3.2.1 Indice de réfraction et d'extinction

Comme vu précédemment l'indice de réfraction complexe s'écrit sous la forme (2.2) .  
où  $n$  est l'indice de réfraction réel et  $k_e$  est le coefficient d'extinction qui sont fonction de la longueur d'onde.

La figure 2.15 représentent  $n$  et  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde du matériau  $In_{1-x}Ga_xP$  pour  $x=0.51$  respectivement [21].

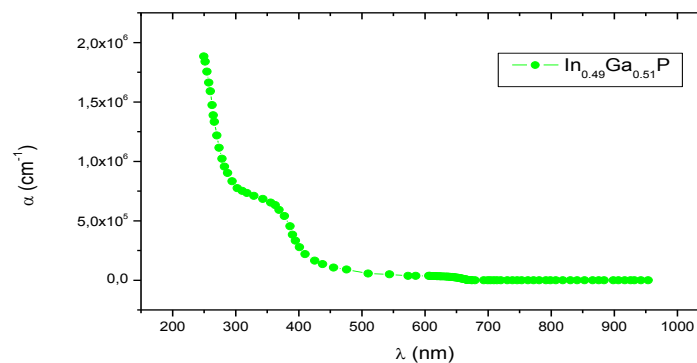


**Figure 2.15 :** Indice de réfraction et Coefficient d'extinction  $k_e$  en fonction de la longueur d'onde du matériau  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  pour  $x=0.51$  [21]

### 2.3.3.2.2 Coefficient d'absorption

Comme vu précédemment le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la relation (2.3).

La figure 2.16 montre l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde [21].



**Figure 2.16:** Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde du matériau  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  pour  $x=0.51$  [21]

Le substrat de base utilisé pour la croissance de la cellule solaire tandem triple jonction,  $\text{InGaP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ , est le Germanium. Il est donc nécessaire de rappeler les principales propriétés physiques et optiques de ce matériau.

## 2.4 Propriétés du Germanium

### 2.4.1 Structure cristalline du germanium

La figure 2.17 montre la structure cristalline du germanium. Cette structure est typique des éléments de la colonne IV du tableau périodique, mais aussi des composés III –V dans lesquels les sites  $(0,0,0)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$  sont occupés par différents types d'atomes. On parle dans ce cas de structure Zinc blende [22].

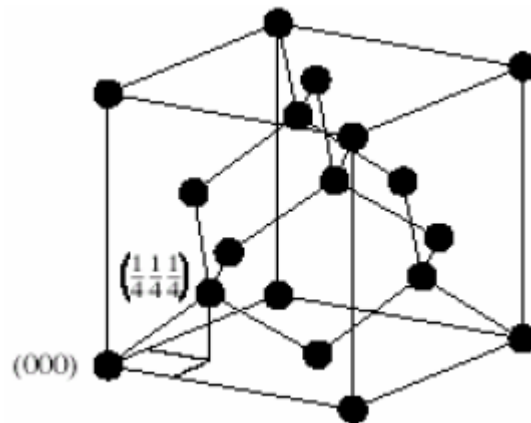


Figure 2.17 : Structure cristalline du Ge [22].

### 2.4.2 Structure de bande d'énergie du Germanium

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur  $k$  :  $E(k)$ . On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe  $E(k)$  en forçant le vecteur d'onde  $k$  à demeurer dans une direction remarquable de l'espace des  $k$ , c'est à dire une direction cristallographique du réseau réciproque.

La structure de bande du GaAs est donnée dans la figure 2.18 [23]. On remarque que dans ce cas le minimum de la bande de conduction est situé au centre de la zone de Brillouin. C'est un semi-conducteur à gap direct situé au point  $\Gamma$ . Si le minimum de la bande supérieure correspond au même vecteur d'onde que maximum de la bande inférieure alors on dit que la bande interdite est directe (gap direct), c'est le cas du GaAs, dans l'autre cas la bande interdite est indirecte comme c'est le cas du germanium [23] (figure 2.18).

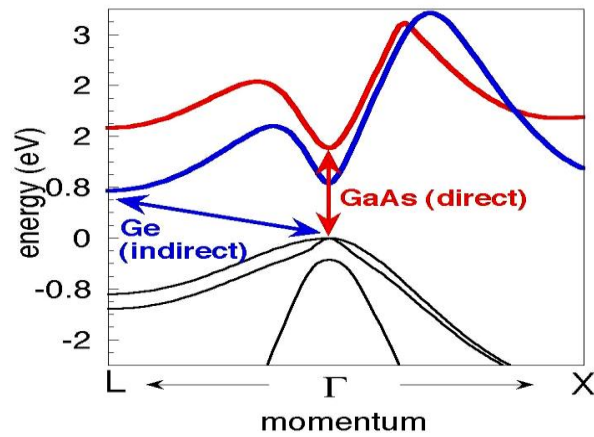


Figure 2.18 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (GaAs) et à gap indirect (Ge) [23].

### 2.4.3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la relation (2.3):

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $k_e$  le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde.

La variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est représentée dans la figure 2.19 pour le Ge [24].

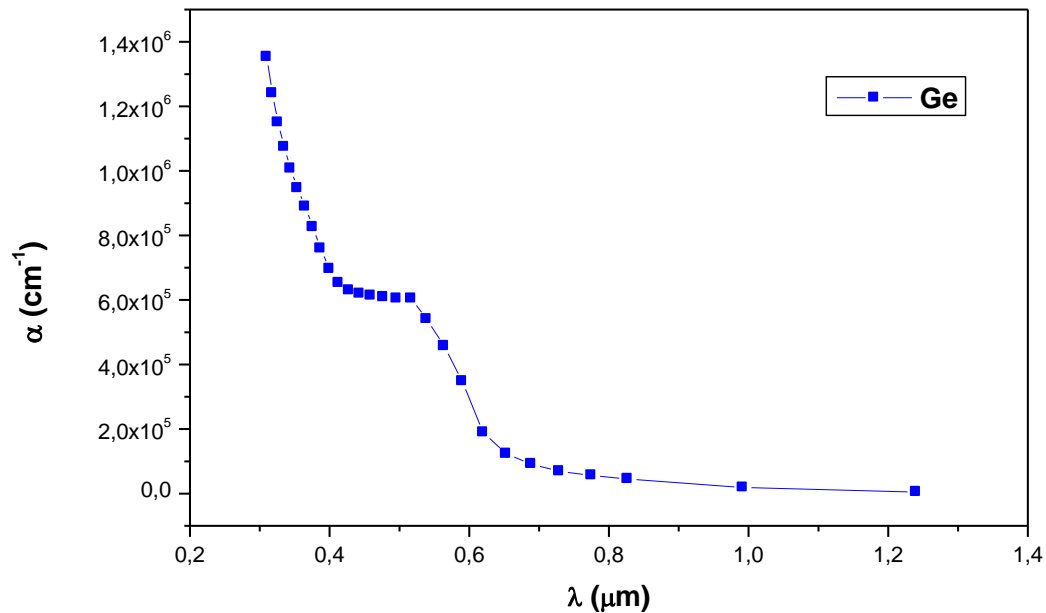


Figure 2.19 : Evolution du coefficient d'absorption du Ge en fonction de la longueur d'onde [24].

On conclue ce paragraphe par la présentation d'une comparaison entre les propriétés du Ge du GaAs et de l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  pour  $x=0,51$ . Ceci montre le grand potentiel de leur applications

dans le domaine du photovoltaïque en particulier dans la réalisation de cellules solaires tandem ou multijonctions.

Le tableau 2.6 résume les propriétés physiques et optiques du Ge, du GaAs et de l'InGaP pour  $x=0.51$  à 300K.

Propriétés	Ge	GaAs	In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> P
Structure	Zinc blende	Zinc blende	Zinc blende
densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.3267	5.32	4.47
Constante diélectrique	16.0	13.18	11.8
N <sub>c</sub> (cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{19}$	$4.7 \times 10^{17}$	$6.5 \times 10^{17}$
N <sub>v</sub> (cm <sup>-3</sup> )	$5 \times 10^{18}$	$1.29 \times 10^{19}$	$1.45 \times 10^{19}$
Affinité électronique (eV)	4.0	4.07	4.01
Energie du Gap à 300K (eV)	0.66	1.42	1.85
Concentration intrinsèque des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	$2.4 \times 10^{13}$	$10^{10}$	391
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	4000	8500	2500
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1200	400	80
Indice de réfraction	3.97	3.30	3.60
coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^6$	$8 \times 10^5$	$2 \times 10^6$

**Tableau 2.6 :** propriétés physiques et optiques du Ge, du GaAs et de l'In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P pour  $x=0.51$  à température ambiante (300 K).

## 2.5 Techniques de croissance

Les cellules photovoltaïques les plus efficaces jusqu'à présent sont fabriquées par croissance épitaxiale de semiconducteurs composés III-V. Les techniques les plus utilisées pour leur fabrication sont l'épitaxie en phase vapeur aux organo-metalliques (MOVPE metalorganic vapour phase epitaxy, aussi appelée MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE molecular beam epitaxy). De ces deux techniques, la MOVPE est la seule qui est utilisée en industrie jusqu'à maintenant. Ces deux techniques existent depuis longtemps et sont bien établies dans le domaine de la recherche.

Les méthodes de préparation de Si sont toujours applicables au Ge. Les principales sont la méthode Czochralski et la méthode de la zone fondue.

### 2.5.1 Elaboration du germanium massif

Les méthodes de préparation de Si sont toujours applicables au Ge. Les principales sont la méthode Czochralski et la méthode de la zone fondue [25].

### 2.5.1.1 Méthode Czochralski (CZ)

La charge, mise dans un creuset en graphite, est fondue (figure 2. 20). A partir d'un germe, on effectue un tirage progressif du lingot moyennant des conditions très précises (températures du creuset de charge fondue, de l'enceinte, gradient de température, transfert de chaleur, vitesse de tirage du germe, etc...). On obtient des lingots de différents diamètres suivant la vitesse de tirage. Cette méthode de tirage est appelée "Czochralski" [25].

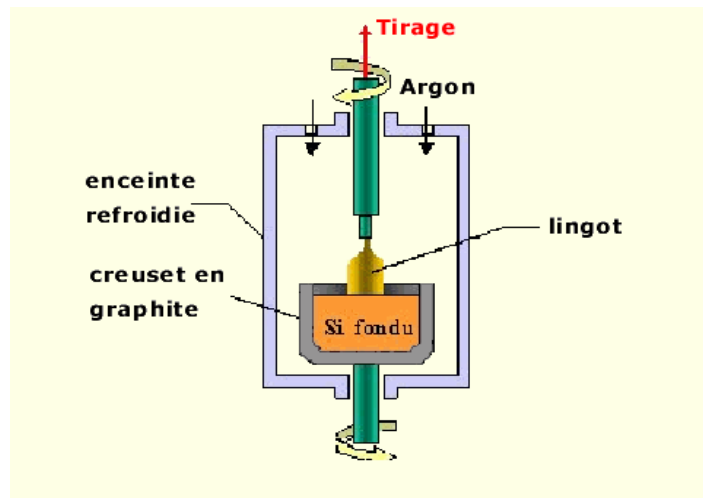


Figure 2 .20 : Tirage d'un lingot par la technique Czochralski [25].

### 2.5.1.2 Méthode de la zone fondue (FZ)

Une autre technique peut être employée pour réaliser des lingots de grande dimension. Elle se fait à partir d'un lingot de silicium ou germanium polycristallin. La cristallisation est obtenue en pilotant la croissance à partir d'un germe fixé en extrémité de lingot par le déplacement d'une zone fondue (figure 2.21). Cette zone est chauffée en limite de fusion du silicium ou du germanium grâce à l'alimentation d'une bobine parcourue par un courant haute fréquence (courant de Foucault). Cette méthode est appelée "fusion de Zone" [25].

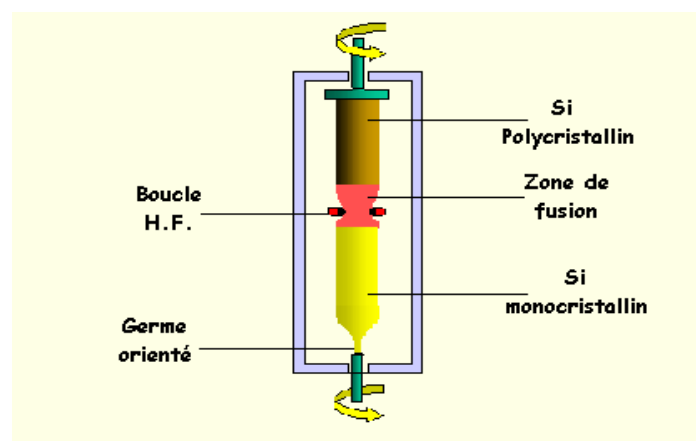


Figure 2 .21: Cristallisation du lingot et purification par la méthode de fusion de zone [25].

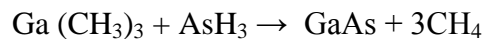
## 2.5.2 Elaboration du GaAs en couche mince

L'épitaxie est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins.

On distingue l'homo-épitaxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et l'hétéro-épitaxie, dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes. Étymologiquement, « épi » signifie « sur » et « taxis », « arrangement ». L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces. On utilise pour cela une surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir.

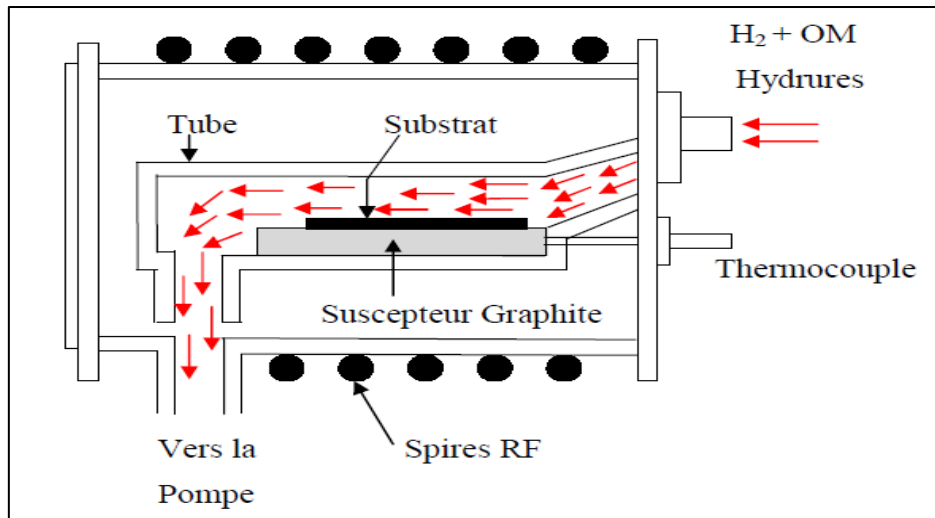
### 2.5.2.1 Technique de croissance MOCVD ou MOVPE

Les composants de GaAs sont en phase vapeur. Les sources de GaAs sont des organométalliques. L'abréviation de cette méthode MOCVD (Métal organic Chemical Vapor Déposition). La source du Ga est le trimethylgallium  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  et la source de As est le trihydrure d'arsenic  $\text{AsH}_3$ . La réaction entre ces deux composés [26] :



Pour un dopage de type n, on introduit un des éléments :  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ , et pour un dopage de type P, l'un des éléments:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ .

Le schéma synoptique typique d'un bâti de MOCVD et une photo du bâti sont représentés sur la figure 2.22.



*Figure 2.22 : Schéma synoptique d'un bâti de MOCVD et une photo du bâti [26, 27].*

Cette technique est aussi adaptée pour la croissance du matériau InGaP.

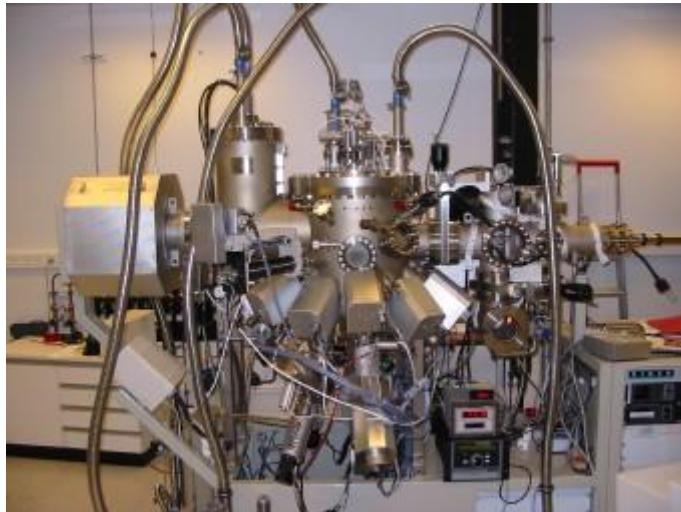
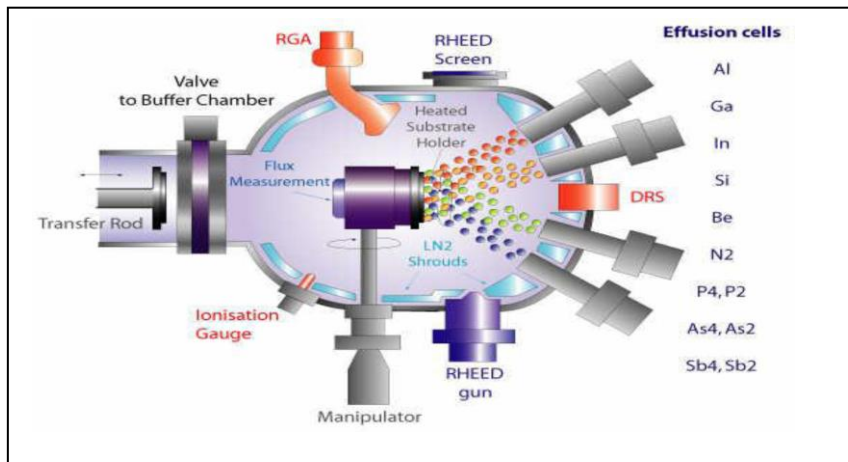
### 2.5.2.2 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

L'épitaxie par jet moléculaire est une technique de croissance atomique des couches des films GaAs qui s'effectue dans un vide ultra-poussé ( $10^{-10}$  Torr). Ceci dans le but d'avoir des couches de haute qualité.

La figure 2.23 montre un schéma simplifié de la méthode et une photo du bâti. Les matériaux sources sont des éléments de haute pureté (Ga, As, dopants,..) avec lesquels une combinaison est effectuée pour la croissance du film. Après le chauffage des matériaux sources à des températures appropriées, des faisceaux moléculaires s'échappent à partir de l'orifice de chaque source pour atteindre le substrat. Afin d'assurer l'uniformité des couches

croissantes le substrat subit un mouvement de rotation. En d'autres termes ceci permet d'avoir des structures avec des interfaces abruptes avec un bon contrôle de leurs épaisseurs.

La croissance d'une couche GaAs de haute qualité s'effectue sur un substrat chauffé à 600 °C. Un faisceau de  $As_2$  et un autre de Ga avec un rapport supérieur à 10 est nécessaire pour assurer le bon collage des atomes As avec ceux du Ga à la surface de croissance. Ceci permet d'éviter la formation des liaisons Ga-Ga qui détruisent la structure cristalline et rendent la surface de croissance rude [28].



**Figure 2.23:** Technique MBE et une photo du bâti [28, 29].

Cette technique est aussi adaptée pour la croissance du matériau InGaP.

### 2.5.3 Exemple de procédé de fabrication de la cellule solaire tandem GaInP/GaAs/Ge

Chung et al [30] ont décrit en détails, dans leur article, le procédé de fabrication de la cellule solaire tandem GaInP/GaAs/Ge. Ainsi la structure est réalisée sur un substrat de Germanium de type P en utilisant la technique de dépôt MOCVD.

Au cours de la croissance épitaxiale, le triméthylindium (TMIn), le triméthylgallium (TMGa), arsine (AsH<sub>3</sub>), et de la phosphine (PH<sub>3</sub>) ont été utilisés en tant que matériaux de base d'In, Ga, As et P respectivement. Du silane (SiH<sub>4</sub>) et du diéthylzinc (DEZn) ont été utilisés comme sources de dopage de type N et de type P respectivement.

Le contact face arrière, déposé sur le substrat le Ge de type P, est constitué de couches de Ti/Pt/Au utilisant la technique du canon à électrons.

Le contact face avant, déposé sur l'InGaP de type N, est constitué de couches Ni/Ge/Au/Ni/Au utilisant aussi la technique du canon à électrons.

## 2.6 L'alliage ternaire InGaP et ses applications

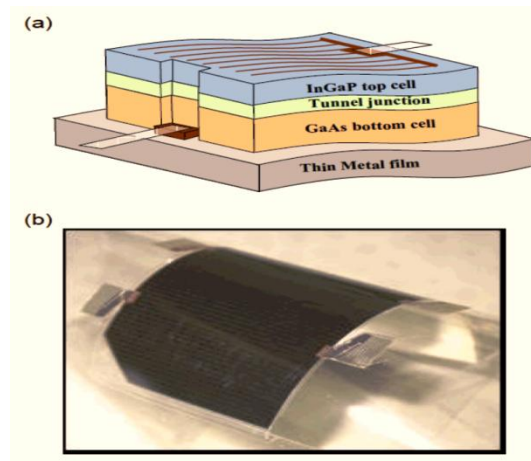
Les alliages semiconducteurs ternaires tels que le In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P sont de plus en plus utilisés dans des dispositifs électroniques, optoélectroniques et photoniques en raison de la possibilité de réglage de leurs propriétés en ajustant la composition x du matériau.

Cet alliage est situé entre les deux binaires l'InP et le GaP. Le In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P est utilisé dans la formation des transistors à haute mobilité d'électrons (HEMTs), les amplificateurs de puissance, les lasers et les cellules solaires à couches minces [31-33].

La flexibilité, le haut rendement, la haute résistance aux rayonnements, et un poids léger sont des caractéristiques attrayantes pour la prochaine génération de cellules spatiales. On citera trois applications dans ce domaine.

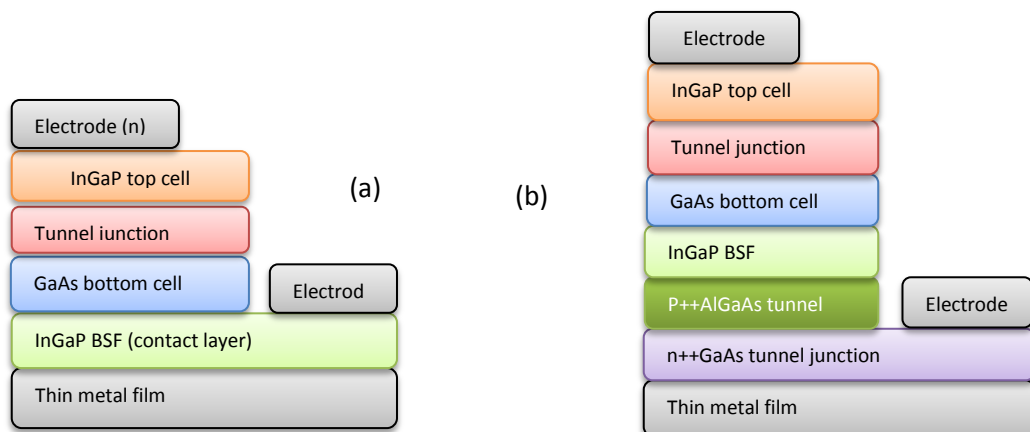
### 2.6.1 Cellule solaire à couches minces

Les cellules solaires III-V, telles que les multi-jonctions InGaP/GaAs/Ge (cellules solaires à triple jonctions), ou les cellules à double jonction sont la solution efficace de cellules d'espace en raison de leur rendement élevé et une résistance élevée aux rayonnements. La figure 2.23 représente une illustration schématique d'une cellule flexible (a) et la photographie d'une cellule à double jonctions InGaP / GaAs de dimensions 4x7cm (b) [34].



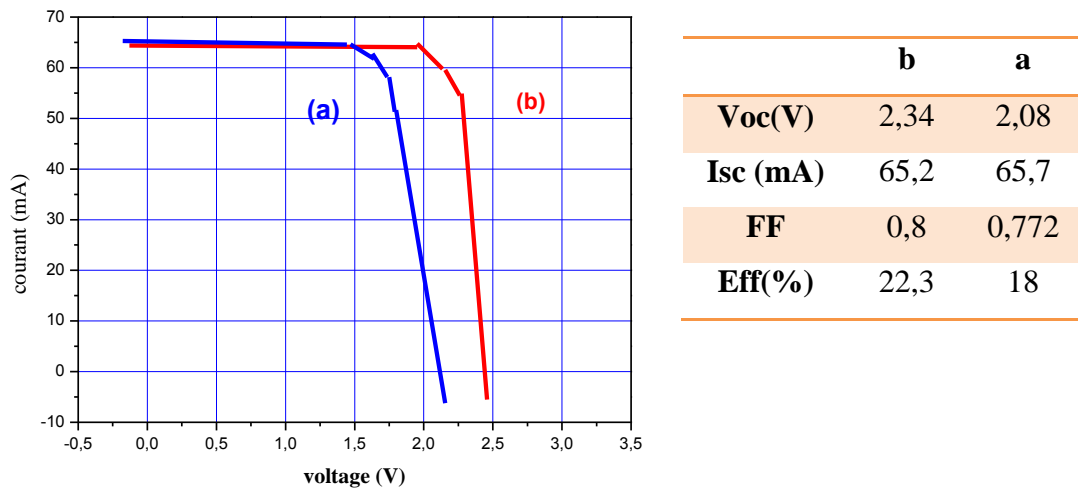
**Figure 2.24** : Illustration schématique d'un film mince flexible (a) de InGaP / GaAs à double jonctions d'une cellule solaire et (b) Photographie de la cellule de film stratifié 4x7cm [34].

La figure 2.25 représente une illustration schématique d'une cellule solaire à couches minces pour deux structures différentes, la structure (a) délivre une faible tension de circuit ouverte  $V_{oc}$  tandis que la structure (b) délivre une haute tension  $V_{oc}$ , la différence c'est que la structure en (b) présente une couche de contact à jonction tunnel sur un film métallique [34].



**Figure 2.25** : Cellules à couches minces. (a) faible  $V_{oc}$ , (b) haut  $V_{oc}$ . [34]

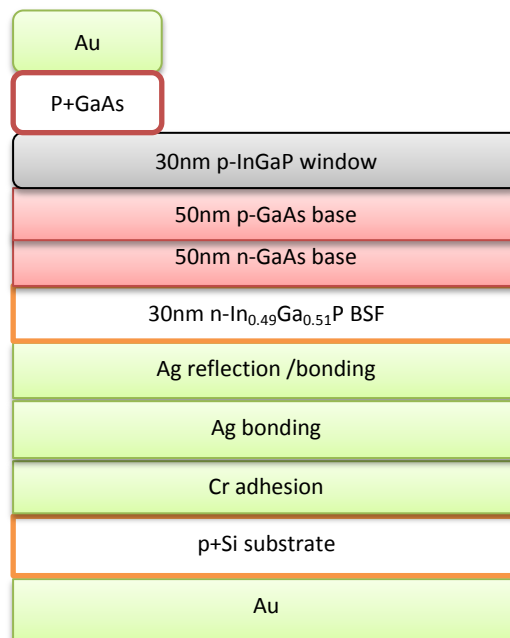
La figure 2.26 représente une comparaison des caractéristiques courant-tension de ces deux structures (a) sans (b). avec une couche de contact jonction tunnel sur un film métallique [34].



**Figure 2.26 :** Comparaison des courbes  $I(V)$  de cellules à couches minces (a) sans et (b) avec une couche de contact jonction tunnel sur film métallique. AM 0,  $T_a$ : 25°C .Size: 2cm X 2cm.[34]

### 2.6.2 Cellule de guide d'ondes en forme solaire

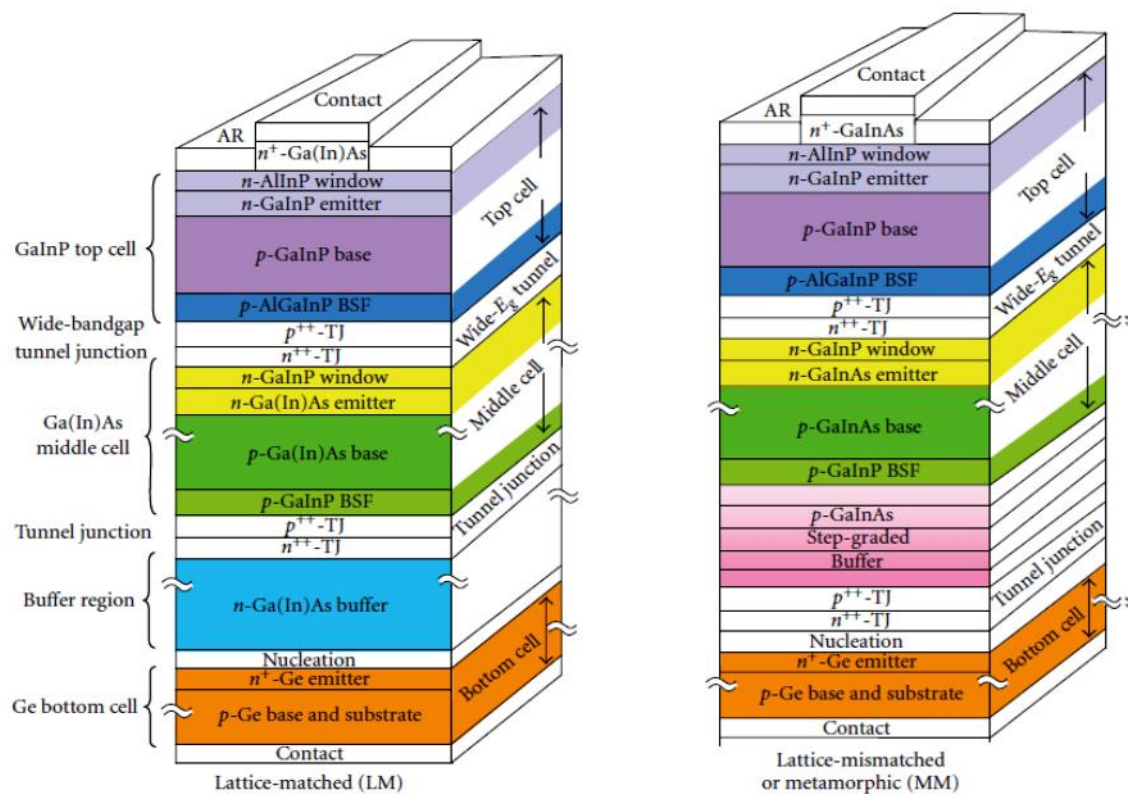
La figure 2.27 : représente un diagramme en coupe transversale d'une cellule de GaAs de guide d'ondes en forme solaire avec couche arrière métallique.



**Figure 2.27 :** Diagramme en coupe transversale schématique de la cellule de GaAs de guide d'ondes en forme solaire avec couche arrière métallique [35].

### 2.6.3 Cellules solaires triple-jonctions

Les cellules solaires triple jonctions (CSTJ) sont constituées par trois photodiodes semiconductrices de différentes bandes interdites, ses dernières sont séparées par des jonctions tunnels. L'épitaxie de ces matériaux consiste à déposer le matériau à grande bande interdite  $E_g$  en surface, et le matériau à faible  $E_g$  au bas de la cellule, tandis que le matériau à  $E_g$  intermédiaire au milieu : (InGaP pour la cellule du haut, InGaAs au milieu et Ge pour la cellule du bas [36]). Cette architecture permet de réduire les pertes thermiques dus à l'absorption de fréquences très supérieures à  $E_g$ . Les jonctions tunnels sont réalisées dans le but de permettre le passage du courant entre les matériaux à bandes interdites différentes (figure 2.28) [37].



**Figure 2.28 :** Diagrammes en coupe transversale schématisés du réseau appariés (LM : Lattice matched) et métamorphiques (MM) GaInP / GaInAs / Ge Les configurations de cellules trois jonction, correspondant au 40.1 % LM 40,1 et 40,7% MM cellules concentration [37].

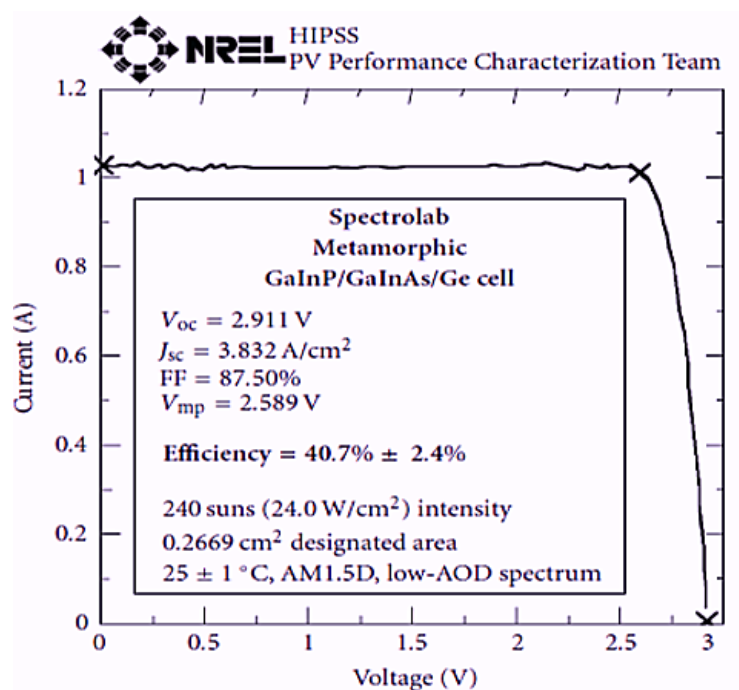
On distingue deux structures solaires triple jonctions (CSTJ) (figure 2.28).

- La première, nommée "lattice matched" (LM ou en accord de maille), est épitaxie avec une divergence de paramètre de maille relativement faible de sorte qu'aucune

dislocation ne se crée dans les couches et les porteurs de charge se propagent sans beaucoup d'obstacles (Figure 2.28. a).

- La seconde structure est épitaxiée avec deux premières couches en désaccord de maille (MM métamorphiques) par rapport à celui du substrat de germanium (Figure 2.28.b). Des couches tampons sont alors successivement rajoutées avec des paramètres de maille variant graduellement entre celui du Ge et celui de l'InGaAs.

Cette dernière structure a l'avantage de mieux répartir les  $E_g$  des trois photodiodes dans le spectre solaire pour une collection plus efficace de photons [38].



**Figure 2.29 :** Caractéristiques courant-tension d'une cellule métamorphique de 3-jonction. Ce type pour atteindre plus de 40% de rendement (mesure NREL<sup>5</sup>)[38].

La figure (2.29) explique l'importance du gap énergétique du InGaP, est qui élevé par rapport à celui de Ge et de l'InGaAs, qui se traduit par un  $V_{oc}$  élevé.

La puissance de la structure globale CSTJ augmente à cause de l'addition de  $V_{oc}$  (les photodiodes mises en série).

La structure CSTJ comporte d'autres couches dont chacune présente un rôle :

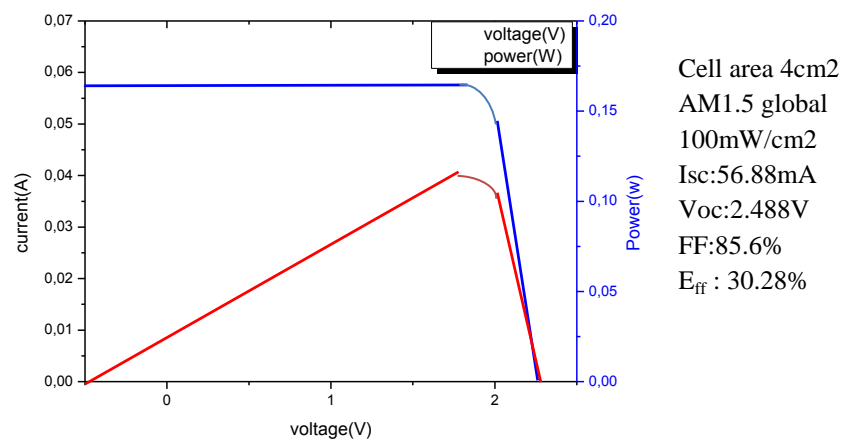
- Les jonctions tunnels ont trois buts essentiels : (1) un  $E_g$  grand qui laisse passer la lumière vers les photodiodes suivantes, (2) sépare électriquement la zone dopée aux trous et la zone

<sup>5</sup> NREL est laboratoire national du Département américain de l'Énergie, exploité par l'Institut de Recherche Midwest, (the Battelle Memorial Institute, and Bechtel).

dopée aux électrons de deux diodes adjacentes, et (3) les électrons passent par effet tunnel d'une photodiode à une autre.

- Les couches "fenêtres" : La couche avant est appelée "fenêtre" et la couche arrière est appelée "back-surface-field (BSF)". Leur rôle est de limiter le taux de recombinaison des porteurs aux interfaces avant et arrière.
- La couche tampon : Cette couche est alors épitaxiée entre deux matériaux de très bonne qualité cristalline pour accorder leurs paramètres de maille, et sert à limiter la diffusion des défauts du substrat vers les couches épitaxiées.
- La couche antireflet : Elle permet une meilleure collection de la lumière en diminuant la réflectivité à l'interface de la cellule du haut.
- La couche de contact est formée d'InGaAs fortement dopée de type n qui permet d'avoir un bon contact ohmique, les couches métalliques sont déposées au-dessus de la couche de contact, pour limiter la résistivité à l'interface, ces dernières doivent avoir une bonne adhésion avec la structure CSTJ.

La figure 2.30 représente la caractéristique courant-tension et la puissance de la cellule tandem InGaP/GaAs mesurées par Japan Quality Assurance Organisations [38].



**Figure 2.30** : Caractéristiques courant-tension (I-V) et puissance-tension (P-V) de la cellule tandem InGaP / GaAs mesurées par Japan Quality Assurance Organisations [38].

## 2.7 Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'un rappel sur les matériaux semiconducteurs III-V tel que (la structure cristalline, réseau réciproque, etc...). La deuxième partie a fait appel aux alliages ternaires tels que  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  leurs propriétés et leurs applications dans le domaine des cellules photovoltaïques ou dans le domaine de l'optoélectronique.

Les développements récents dans le domaine du photovoltaïque à semiconducteur III-V ont été introduits et des stratégies possibles pour ces améliorations du rendement ont été exposées. Environ 40% de rendement a été obtenu avec des cellules solaires multi-jonctions. Pour améliorer encore l'efficacité, on recherche actuellement dans les semiconducteurs à bande interdite directe fortement absorbants et de comptabiliser la dissipation d'énergie dans ces matériaux.

## Bibliographiques

- [1] <http://www.societechimiquedefrance.fr/germanium.html>
- [2] A. M. Diallo, « Caractérisations optiques de structures photovoltaïques tri-jonction », Sherbrooke, Québec, Canada, Décembre (2011).
- [3] <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque-a-concentration>
- [4] Yu PY, Cardona M. “Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties” Springer, 2010.
- [5] G. Avit, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, France, 2014.
- [6] Birman JL, “Simplified LCAO method for zincblende, wurtzite, and mixed crystal structures” *Physical Review*, 115 (6):1493, 1959
- [7] Adachi S, “Earth-Abundant Materials for Solar Cells: Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> Semiconductors”, John Wiley & Sons, 2015.
- [8] Mathieu H, Bretagnon T, Lefebvre P, « Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, Problèmes Résolus », Dunod, 2001.
- [9] Kittel C, McEuen P, Dion J, « Physique de l'état solide: cours et problèmes » Dunod, 2007.
- [10] <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=GaAs&page=Aspn>
- [11] J. D. Majumdar, I. Manna, "Laser-Assisted Fabrication of Materials", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013
- [12] <https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Educational-resources/Materials-Semiconductors-III-V-phosphides.pdf>
- [13] <https://cleanroom.byu.edu/OpticalCalc>
- [14] Geisz J, Friedman D, “III–N–V semiconductors for solar photovoltaic applications”, *Semiconductor Science and Technology*, 17(8):769, 2002.
- [15] A. Haas, J. Wilcox, J. Gray, and R. Schwartz , “ *Design of A GaInP/GaAs tandem solar cell for maximum daily, monthly, and yearly energy output* ”, *Journal of Photonics for Energy* Vol. 1, 2011.
- [16] Y. A. Goldberg, “Handbook Series on Semiconductor Parameters”, Vol.2, Word Scientific, London, 1999.
- [17] A. Mc. Evoy, T. Markvart and L. Castaner, “*Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications, Second Edition*”, Elsevier Ltd, ISBN: 978-0-12-3859334-1 2012.

- [18] John H. Davies, « *The physics of low-dimensional semiconductors* », Cambridge University Press, 1998.
- [19] Y. A. Goldberg, “ *Handbook Series on Semiconductor Parameters* ”, Vol. 2, World Scientific, London 1999.
- [20] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 5<sup>ème</sup> édition Dunod (2001)
- [21] <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=GaP-InP&page=Schubert>
- [22] Ali Djafour, "Les propriétés des semi-conducteurs :Si-Ge-SiC-GaN-GaAs", Université de mouloud Mammeri de Tizi Ouzou
- [23] B. Equer, "Energie solaire photovoltaïque ", vol.1, Ellipses (1993).
- [24] [https://sites.google.com/site/pengchenhomepage/wikipage/absorption\\_coef](https://sites.google.com/site/pengchenhomepage/wikipage/absorption_coef)
- [25] [https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/index\\_chap3.htm](https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/index_chap3.htm)
- [26] Toru Kurabayashi, « *A Study of Surface Reaction for Molecular-Layer Controlled Epitaxy of GaAs* », e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 13, 357-360 (2015).
- [27] J. A. Carlin, "Investigation and development of high quality GaAs-on-Si for space photovoltaïque using a graded GeSi Buffer", PH.D thesis, the Ohio state University, (2001).
- [28] <http://www.nationalepitaxyfacility.co.uk/iii-v-technologies/facilities/>
- [29] <http://www.lpn.cnrs.fr/fr/SousTheme/BatisEPI.php>
- [30] Chung et al. Efficiency improvement of InGaP/GaAs/Ge solar cells by hydrothermal deposited ZnO nanotube structure. Nanoscale Research Letters 2014, <http://www.nanoscale.reslett.com/content/9/1/338>.
- [31] Ghezzi C, Magnanini R, Parisini A, Tarricone L, Gombia E, Longo M, "Determination of the valence band offset of MOVPE-grown In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P/GaAs multiple quantum wells by admittance spectroscopy", Physical Review B. 77(12):125317. 2008.
- [32] Feng M, Holonyak Jr N, Walter G, Chan R, "Room temperature continuous wave operation of a heterojunction bipolar transistor laser", Applied physics letters. 87(13):131103. 2005.
- [33] Cotal H, Fetzer C, Boisvert J, Kinsey G, King R, Hebert P, et al, "III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics", Energy & Environmental Science. 2(2):174-92. 2009;
- [34] Takamoto T, Kodama T, Yamaguchi H, Agui T, Takahashi N, Washio H, et al, "thin InGaP/GaAs solar cells", Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on; IEEE, 2006.

[35] Katsuaki Tanabe “A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures” *Energies*,2, 504-530; 2009.

[36] [www.spectrolab.com /solar cell explained](http://www.spectrolab.com/solar-cell-explained).

[37] Richard R and all “Advances in High-Efficiency III-V Multi-junction Solar Cells” Spectrolab, Inc., 12500 Gladstone Avenue, Sylmar, CA 91342, USA Hindawi Publishing Corporation *Advances in Optoelectronics*, article ID 29523, 8 pages,2007.

[38] Takamoto T, Ikeda E, Kurita H, Ohmori M, Yamaguchi M, Yang M-J. “Two-terminal monolithic In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P/GaAs tandem solar cells with a high conversion efficiency of over 30%”, *Japanese journal of applied physics*, 36(10R):6215, 1997.

### 3.1 Introduction

La fonction d'onde de l'état fondamental du système ne peut pas être décomposée en un simple produit de fonctions d'onde des électrons pris individuellement car il y a une corrélation entre électrons.

Les calculs correspondants au premier principe sont principalement menés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] « *Density Functional Theory* », qui se traduit par une série d'équations d'un électron. La DFT fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [2] et Kohn et Sham [3]. Elle est plus puissante car elle permet d'obtenir la densité électronique  $\rho$ .

Nous présenterons dans ce chapitre les bases de la DFT (théorèmes de Hohenberg et Kohn [2], les équations de Kohn et Sham [3] et les approximations de la densité locale et du gradient généralisé. Puis, nous montrerons en quoi consiste un cycle d'auto-cohérence du calcul de la densité électronique.

Nous aborderons également la façon dont on peut améliorer le calcul de la structure de bande, ainsi que la méthode de calcul FP-LAPW et son concept dans le code Wien2k.

### 3.2 L'équation d'Erwin Schrödinger

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [4].

Lorsqu'on veut étudier la matière, en principe, on calcule toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à l'aide de la mécanique quantique, en partant de la fameuse équation de Schrödinger (indépendante du temps) et qui est donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Où :  $E$  est l'énergie totale du système,  $\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre) et  $\hat{H}$  l'opérateur Hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux soit :

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (3.2)$$

où  $T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $T_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (3.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui est difficile à résoudre.

Différentes approximations adoptées dans l'approche ab-initio permettent de résoudre cette fameuse équation [5].

### 3.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Born-Oppenheimer [6] s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport entre leurs masses  $m_e/M_n$  ( $m_e$  : masse de l'électron et  $M_n$  : masse de noyau) est en effet toujours inférieur à  $5 \cdot 10^{-4}$ . Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système.

Born et Oppenheimer<sup>1</sup> en 1927 [6], ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est fondée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace.

On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (3.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (3.3)$$

### 3.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*Density Functional Theory*', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces [6].

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système chimique nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique. Les méthodes post Hartree-Fock (HF) [7] permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille des systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces quarante dernières années, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT, a été considérablement développée pour l'étude des

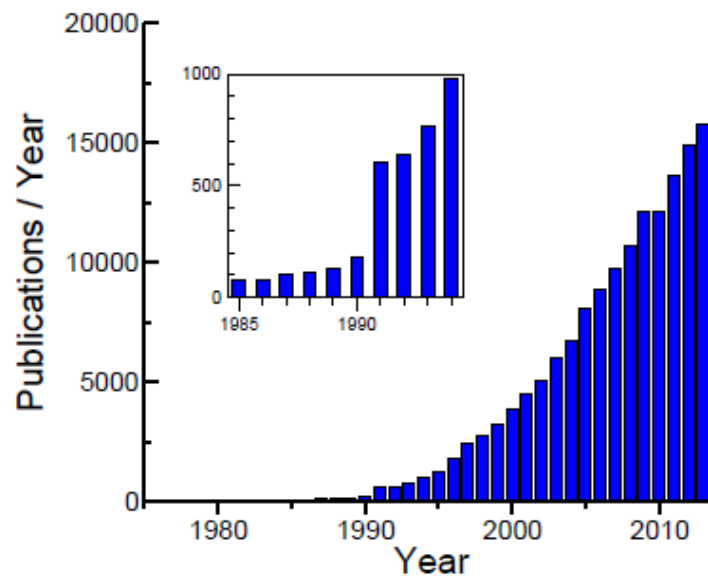
---

<sup>1</sup> Cette approximation, appelée aussi approximation adiabatique, sépare les variables des particules qui évoluent rapidement (électrons) de celle qui évoluent lentement (noyaux).

systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post-Hartree-Fock. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide.

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [8] et de Fermi [9]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [2]. L'idée de base de la DFT est de montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle  $F[n]$  de la densité. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

La figure 3.1 montre l'évolution de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans la période de 1985 à 2014 [10].



**Figure 3.1** : Evolution de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de 1985 jusqu'à 2014 [10].

Alors que les méthodes (HF) conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $F[n]$ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique  $E(\rho(r))$  du système. Un des attraits des méthodes DFT

est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $\mathbb{R}^3$  qui se substitue dès lors à l'espace des configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (HF). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique est perturbée lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

### 3.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale du système à l'état fondamental est égale à une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (3.4)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  est minimale quand la densité électronique  $\rho(r)$  coïncide avec la vraie densité de l'état fondamentale.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (3.5)$$

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \overset{\wedge}{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (3.6)$$

où :

$$F[\rho(r)] = \left\langle \psi \left| \overset{\wedge}{T} + \overset{\wedge}{V} \right| \psi \right\rangle \quad (3.7)$$

$\overset{\wedge}{V}_{ext}$  est le potentiel externe.

Ainsi la minimisation de l'énergie du système par rapport à la densité électronique permet d'accéder à l'énergie et à la densité de l'état fondamentale ainsi qu'à toutes les propriétés physiques qui s'y rattachent.

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

### 3.6 Les équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham [11] constitue la base des calculs DFT. L'écriture de Kohn et Sham considère la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel<sup>2</sup> [12] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie, associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique  $\psi$  sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\psi_0$  d'où  $\psi H\psi \geq E_0$ ,  $E_0$  représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

La fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.8)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets d'échange et de corrélation et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

<sup>2</sup> Le principe variationnel est utilisé pour optimiser les fonctions d'onde approchées. Il permet en outre d'établir les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (3.9)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}^{\Lambda}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.10)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.11)$$

Les équations 3.10 et 3.11 correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente.

La première étape consiste de façon générale en la superposition des densités atomiques ( $\rho^{at}$ ) en vue de générer la densité de charge cristalline initiale. Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant.

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique) et du potentiel nucléaire. Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et de corrélation ( $V_{xc}$ ).

Le potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) et la densité électronique  $\rho(r)$  sont utilisés afin de construire l'Hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham monoélectroniques sont alors résolues afin d'accéder aux  $\varepsilon_i$ ,  $\varphi_i$ . Une fois les fonctions d'ondes à un électron déterminées, une nouvelle densité électronique ( $\rho_{i+1}$ ) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie ( $\rho_{i+1}$ ) est "mélangée" à la densité de départ ( $\rho_i$ ) est réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge auto-cohérente. Le critère de convergence peut être la densité électronique, mais également l'énergie totale du système.

### 3.7 Résolution des équations de Kohn et Sham

En 1965 les équations de Kohn-Sham ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. L'idée de base de ces équations est la suivante :

- la densité de charge de l'état fondamental du nouveau système doit être la même que celle du système réel.

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3.12)$$

Où  $T_e(r)$  est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\epsilon_i$  l'énergie de l'état  $\psi_i(r)$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ .

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

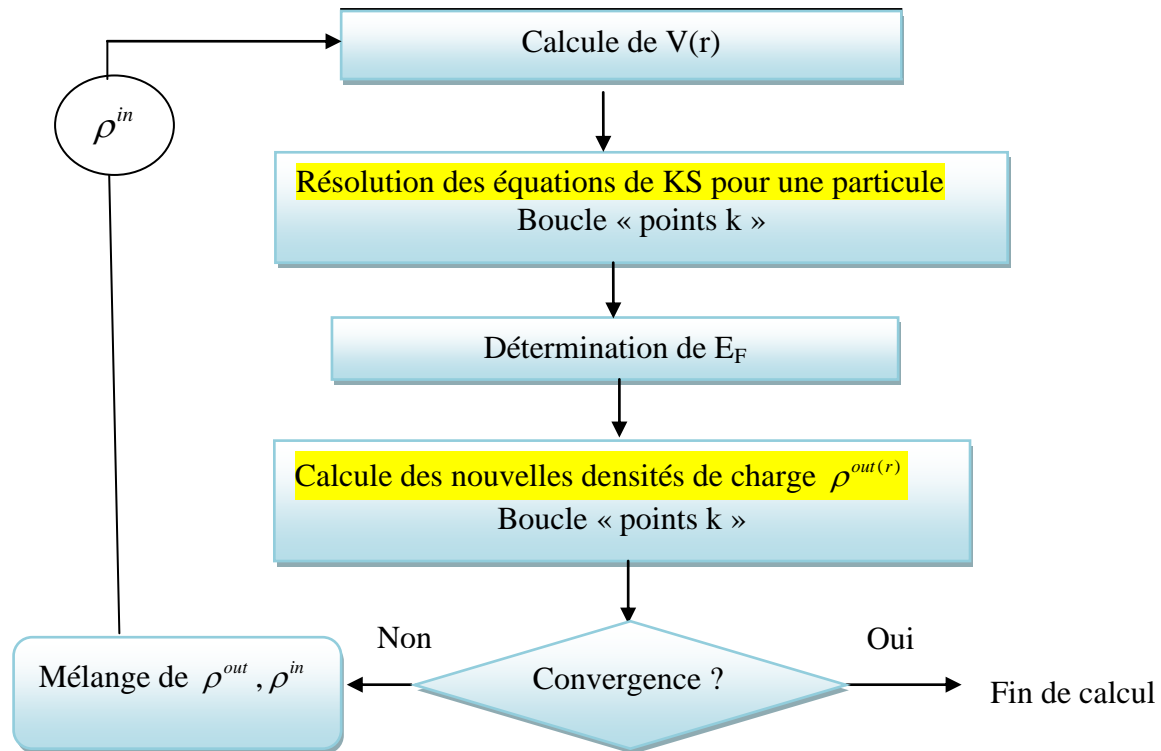
$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (3.13)$$

où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure 3.2).

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice Kohn et sham (KS).
4. Résoudre les équations pour le coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après :



**Figure 3.2:** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées sur le cycle auto-cohérent :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [13,14] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [15] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [16] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [17,18] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [19] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### 3.8 Traitement du terme de l'échange et de corrélation

Différentes approximations ont été proposées pour calculer le terme d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$ .

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli<sup>3</sup> qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

La DFT appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle FHK  $[\rho(r)]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système, car elle comprend tout ce qui reste à connaître pour sa description exacte.

#### 3.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

La première fonctionnelle propre dans la DFT, ayant permis la solution du problème est l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*).

L'idée de base de la LDA (Kohn (1965)) est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène.

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$  dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation locale de la densité où doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou

---

<sup>3</sup> Wolfgang Pauli proposa un principe selon lequel les électrons ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique. Par la suite, ce principe est généralisé à tout fermion ou particule de spin demi-entier.

d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique.

Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (3.14)$$

où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin [21] (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (3.15)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}(r)$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (3.16)$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

Elle possède plusieurs désavantages comme par exemple de sous-estimer les paramètres de maille et le volume d'équilibre ou l'énergie de cohésions des solides [20, 21].

### 3.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres, telles que les paramètres de maille et longueurs de liaison sont sous-estimées. Dans le but d'améliorer l'erreur due à cette vision locale de la densité qui introduit une erreur beaucoup trop importante dans l'évaluation de la partie d'échange [22], d'autres fonctionnelles telle que l'approximation des gradients généralisés GGA (*Generalized gradient approximation*), ont vu le jour [23, 24]. En pratique la méthode GGA traite séparément la

partie échange et la partie corrélation, elle prend en considération l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de la densité.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (3.17)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont nombreuses, parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [25], et Perdew et al. (1996) [26]. Il existe plusieurs versions de la GGA mais les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [27] et Perdew [28].

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

### 3.8.3 L'approximation EV-GGA

La LDA et la GGA ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko [25], en considérant ce déficit, ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [29], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange  $E_x$  telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

### 3.8.4 La modification de Becke et Johnson par Tran et Blaha

La fonctionnelle de (TB) Tran et Blaha [30] notée (mBJ) « modified Becke Johnson Potentiel » est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [31] qui a été implémentée dans la dernière version du code abinitio Wien2k. Ils proposent dans leur article une la nouvelle version sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{MBj}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (3.18)$$

où  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité électronique,  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^*|^2$  est la densité d'énergie, et  $v_{x;\sigma}^{BR}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson [32]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ . La forme proposée est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système,  $\alpha = 0.012$  sans unité,  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ .

Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec  $c$ , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson.

Le tableau suivant (tableau 3.1) présente les différentes approximations utilisées dans le code wien2k

fonctionnels	Auteurs	Année	Index (case.in0)
LDA	Dirac, Slater, etc.	1930	5
GGA :			
PBE	Perdew et al	1996	13
WC	Wu, Cohen	2005	11
PBEsol	Perdew et al	2007	19
HTBS	Haas et al.	2011	46
TB-mBJ*	Tran, Blaha	2009	28,50
meta-GGA :			
Rev TPSS**	Perdew et al	2009	29

Tableau 3.1: Approximations utilisées dans le code Wien2k [33].

### 3.9 Méthode de calcul FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [34], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [18].

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total<sup>4</sup> (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) [35] est implémentée dans le code Wien2k.

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (3.20)$$

où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  [36], pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

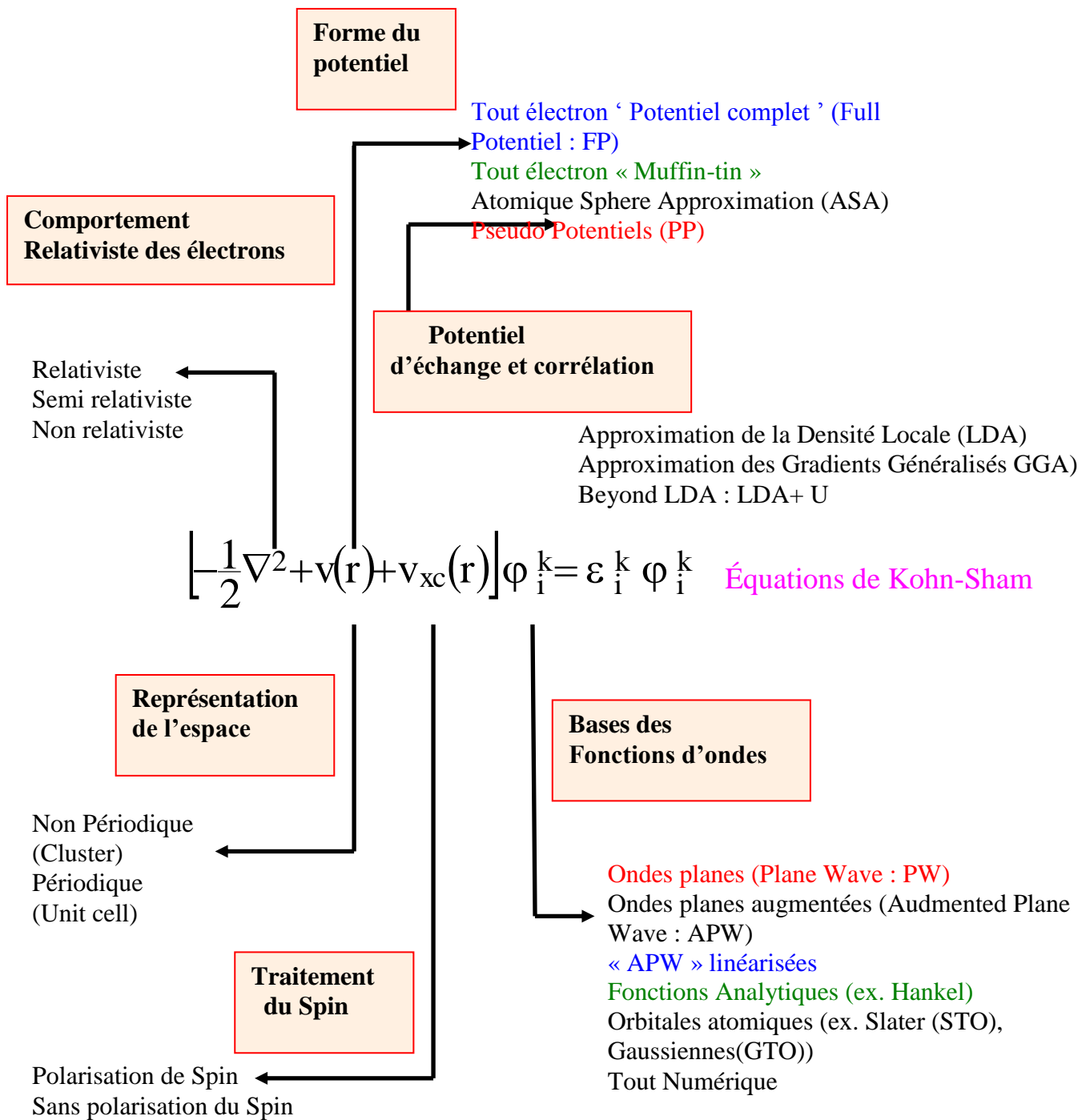
$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (3.21)$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham. La figure 3.3 donne un aperçu des différents traitements envisageables [37].

---

<sup>4</sup> Ils sont développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».



FLAPW : Full-potentiell Linearized Augmented Plane Wave

LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital

PW/PP : Plane Wave / PseudoPotentiell (PP)

Figure 3.3 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes [38]

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération des pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base.

La figure 3.4 présente les codes DFT les plus utilisés dans le calcul du solide cristallin, à titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont LMTO [36], FP-LAPW et PW/PP [38]. La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo Potential).

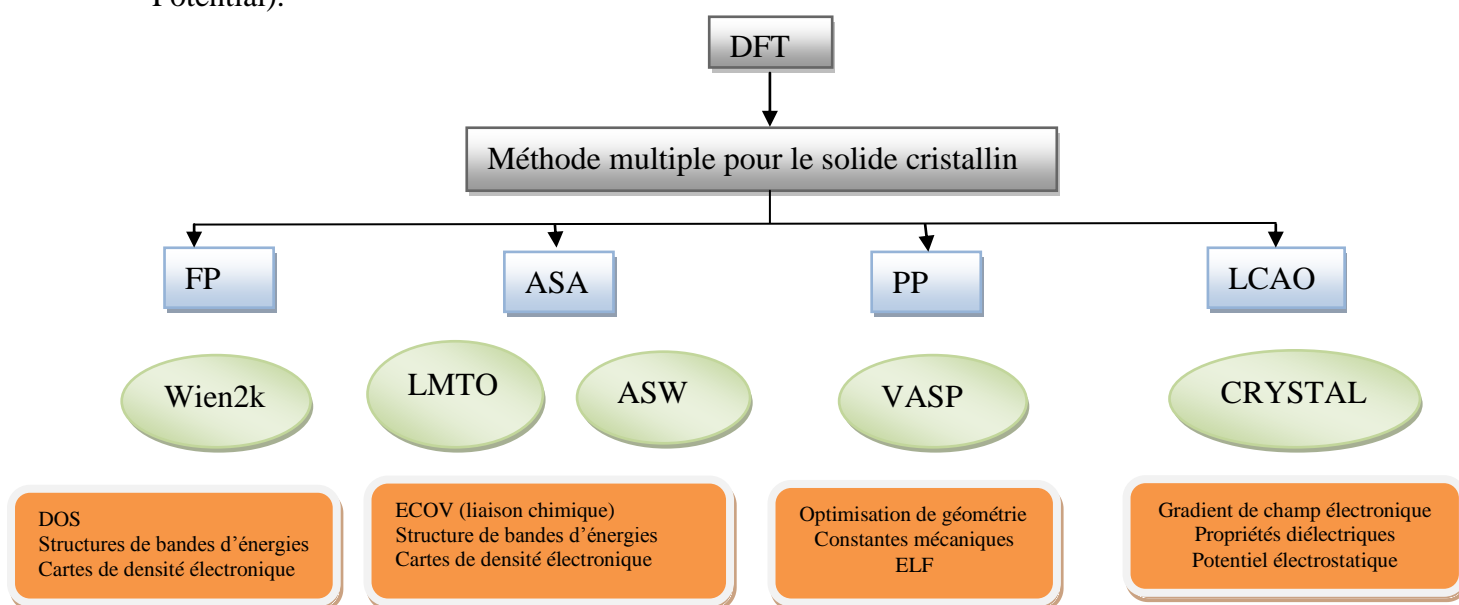


Figure 3.4 : Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations.

### 3.10 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [39] est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

Dans un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle.

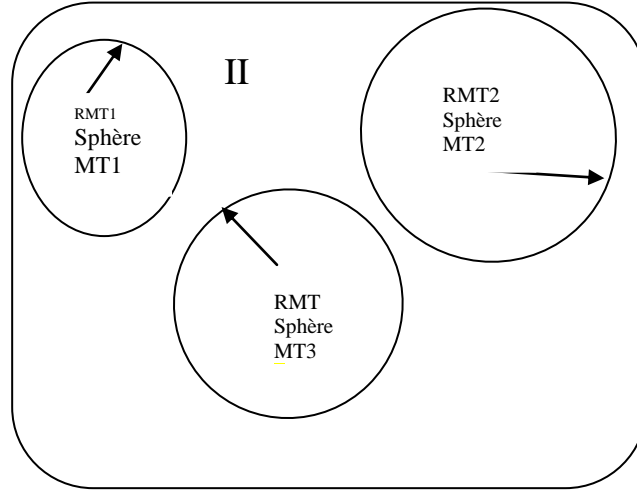
La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères Muffin-tin.

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) est une modification améliorée des méthodes dites des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [40]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

#### 3.10.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [15] proposa en 1937 comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  et régions interstitielles (II) (l'espace vide) figure 3.5. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure 3.5 :** Découpage de l'espace en sphère Muffin-Tin (MT) et espace interstitiel (I) dans le cas de trois atomes différents.

La fonction d'onde est de la forme suivant :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (3.22)$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule Le volume de la cellule unitaire de simulation,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques,  $Y_{lm}$  l'harmonique sphérique,  $U_l^\alpha(r, E_l)$  La fonction radiale.  $\vec{G}$  le vecteur de réseau réciproque.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.23)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (3.24)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.24) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (3.25)$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.25). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [40] et par Anderson [18]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $\dot{U}_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### 3.10.2 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW [40] fournit un outil de base plus flexible et plus précis pour le calcul de la structure de bandes des solides. La partition de l'espace est analogue à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.26)$$

Les fonctions radiales assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

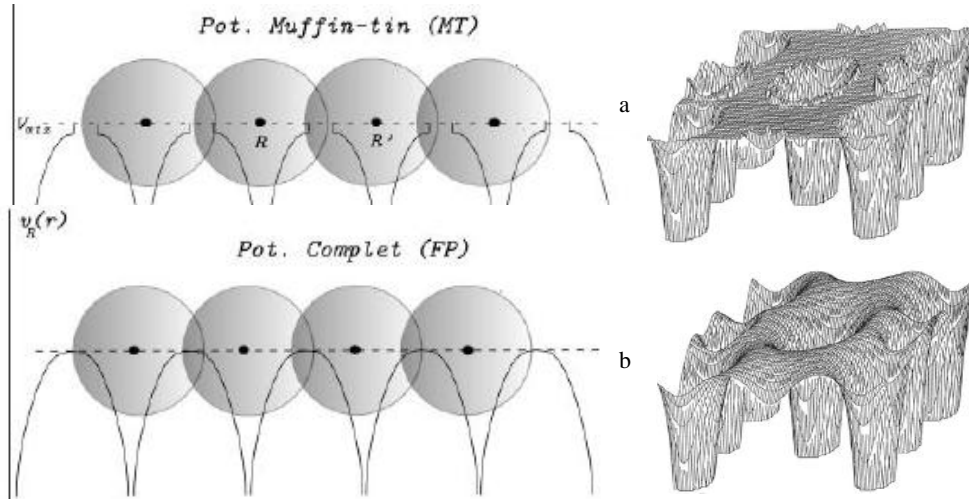
$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.27)$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.28)$$

où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet figure 3.6 va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale [40].



**Figure 3.6 :** (a)- Potentiel muffin-tin.  
(b)- Potentiel complet.

Le potentiel complet aura lui aussi deux représentations suivant la région considérée.

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} V_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{II} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Omega') & \mathbf{r} \in \text{I} \end{cases} \quad (3.29)$$

### 3.10.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [41] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui le font. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés « semi-cœur » puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital ; LO [42]) sont introduites dans la base LAPW et sont données par l'équation suivante:

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{cases} 0 & \vec{\mathbf{r}} \in \text{II} \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_1^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_1^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_1^\alpha(\mathbf{r}', E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\Omega') & \vec{\mathbf{r}} \in \text{I} \end{cases} \quad (3.30)$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donné et pour un atome  $\alpha$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation  $E_{1,l}^\alpha$  et  $E_{2,l}^\alpha$  sont définies pour deux états de même  $l$ . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas. Les trois Coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de façon à ce que les orbitales locales soient nulles continuellement sur la sphère muffin-tin. Ces orbitales sont alors ajoutées à la base LAPW.

Récemment, une autre approche a été proposée par Sjöstedt et al. [43] dite « orbitale locale » APW+lo qui emploie la même technique que la méthode APW seulement, la différence est que les fonctions d'ondes radiales définies dans cette approche sont calculées pour une énergie de linéarisation  $E$  fixe, pour éviter le problème de découplage, qui complique le calcul dans la méthode APW.

Ainsi la continuité peut être réalisée en ajoutant un autre type d'orbitales locales

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in \Pi \\ (A_{lm}^{\alpha,lo} u_1^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_1^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.31)$$

Le même problème des états appelés « semi-cœur » peut resurgir ici, qui sera contourné de la même façon, on ajoute des orbitales locales type « LO » à la base des orbitales locales type « lo » de manière à avoir des APW+lo+LO.

$$\varphi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in \Pi \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_1^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_1^\alpha(\vec{r}', E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.32)$$

### 3.11 Code Wien2K

Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [44] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

C'est un code basé sur la méthode APW (Augmented Plane Waves), très précise pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la DFT. Dans cette approche les orbitales de Kohn et Sham des électrons de valence sont décrites en termes d'ondes de Bloch et développées sur deux bases distinctes. L'espace est découpé en sphères

dites Muffin-Tin, de rayon  $R_{MT}$  centrées sur chaque site atomique, non superposées, et séparées par une région interstitielle (I).

A l'intérieur des sphères de Muffin-Tin, les fonctions d'ondes de Kohn et Sham sont développées sur une base constituée de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques. Cette base se substitue à un développement en ondes planes qui serait prohibitif pour décrire précisément les fonctions d'ondes des électrons de valence proches du noyau. Dans l'espace interstitiel, les fonctions d'ondes électroniques sont décrites par des ondes planes.

### 3.11.1 Paramètre de coupure

Il détermine la taille des matrices (le nombre des fonctions de base) correspondant au produit  $R_{mt} \times k_{max}$  le plus petit rayon des sphères atomiques  $R_{mt}$  dans la maille unitaire est et la grandeur du plus grand vecteur d'onde  $K$  note  $K_{max}$ .

Ainsi, plus l'énergie de coupure est importante et plus le nombre d'ondes planes est élevé. Le calcul est alors d'autant plus précis que l'énergie de coupure est grande mais il devient également plus coûteux en temps de calcul.

### 3.11.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Il faut une densité de points  $k$  plus importante lorsque la structure de bande varie très rapidement (cas des métaux par rapport à celui des isolants ou semiconducteurs) et lorsque le volume de la maille élémentaire décroît. Un des échantillonnages les plus communément utilisé est celui de Monkhorst et Pack (1976). L'augmentation du nombre  $K$  points correspond à une opération linéaire en temps de calcul [45,46].

Un solide doit être réduit en une super cellule, en général, pour une super cellule d'une centaine d'atomes, Certains point  $k$  suffisent pour le calcul de la densité de charge<sup>5</sup>.

### 3.11.3 Définition des programmes

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme Wien2k. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

<sup>5</sup> Plus la cellule est grande dans le réseau direct, plus la maille correspondante du réseau réciproque est petite, ainsi moins de point sont nécessaires pour effectuer le maillage dans l'espace des  $k$ .

NN: Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self consistent field) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

### 3.12 Conclusion

La DFT reste la méthode la plus utilisée, car elle donne des résultats assez bons, pour un temps de calcul très faible par rapport à d'autres techniques. Malheureusement, les gaps électroniques sont toujours largement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux. L'importance d'améliorer les fonctionnelles, et d'en créer d'autres réside dans le fait que plus on aura de bonnes fonctionnelles pour faire nos calculs en physique du solide, plus on pourra créer de nouveaux matériaux. Il faut donc impérativement trouver le moyen de réduire l'écart de gap qui sépare les valeurs théorique et expérimentale. Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode de calcul FP-LAPW et son concept ainsi que le code Wien2k.

## Bibliographies

- [1] F. Bassani, “ P.P.G. Electronic states, Optical Transitions in Solids ”, Pergamon Press, 1975.
- [2] Hohenberg P, Kohn W, “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review.*,136(3B):B864, 1964.
- [3] Kohn W, Sham LJ, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review*, 140 (4A), A1133, 1965.
- [4] Sham L, Kohn W, “One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas”, *Physical Review*,145 (2) ,561, 1966.
- [5] Fiolhais C, Nogueira F, Marques MA, “A primer in density functional theory” Springer Science & Business Media, 2003.
- [6] Born M, Oppenheimer R. « Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* »,389 (20) ,457-84, 1927.
- [7] A. Szabo et N. S. Ostlund ,“Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory”, Dover Publications Inc., New York, 1996.
- [8] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos, Soc*, 23,542 ,1927.
- [9] Ludeña EV. “Thomas–Fermi term as the simplest correction to the weizsacker term”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 23(1):127-33. 1983.
- [10] R. O. Jones “Density functional theory”: Past and present *Forschungszentrum Jülich*, 52425 Jülich, Germany, 1989.
- [11] Gunnarsson O, Lundqvist BI, “Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism”, *Physical Review B*, 13 (10) ,4274, 1976.
- [12] W. Kohn L, J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [13] Bloch F, “ Über die quantenmechanik der electron en in kristallgittern” . *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 52 (7), 555-600, 1929.
- [14] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 , 1965.
- [15] C. Herring, *Phys, Rev.* 57, 1169, 1940.
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 , 1937.
- [17] Herring C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*,57 (12) ,1169, 1940.
- [18] F. S. Ham, B. Segall, *Phys, Rev.* 124, 1786 , 1961.
- [19] Andersen OK. “Linear methods in band theory”. *Physical Review B*, 12(8),3060, 1975.

- [20] Vosko SH, Wilk L, Nusair M, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations”, a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58 (8), 1200-11, 1980.
- [21] Jones R. O. et Gunnarsson O, *Rev. of Mod. Phys.* 61 1989, p. 689
- [22] Kübler J. et Eyert V, “Materials science and technology”, édité par Cahn R.W., Haasen P. et Kramer E. J. vol. 3A, chap. I, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [23] J. P. Perdew ET W. Yue, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation”, *Physical Review B*, 33(12):8800-8802, 1986.
- [24] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, 1992.
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, 1996.
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800, 1986.
- [28] J. P. Perdew in “Electronic Structure of Solids”, *Academie Verlag, Berlin*, 11, 1991.
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244, 1992.
- [30] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 20, 1993.
- [31] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102, 226401, 2009.
- [32] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101, 2006.
- [33] D. J. Singh, *Planewaves, “Pseudopotentials and the LAPW method”*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [34] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060, 1975.
- [35] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662, 1979.
- [36] E. Wimmer, “Computational materials design: a perspective for atomistic approaches”, *J. Computer-Aided Materials Design*, Vol. 1, 1993
- [37] Kittel C, « *Physique de l'état solide* », Dunod Université. ISBN 2-04-010611-1, 1983.
- [38] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169, 1940.
- [39] G. K. H, Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64, 19, 1951341, 2001
- [40] C. Kittel – « *Physique de l'état solide* », Dunod Paris, 1983.
- [41] Johnston I. *Solid state physics simulations*: Wiley; 1996.
- [42] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388-6392, 1991.
- [43] E, Sjöstedt, L, Nordström, D, J, Singh, *Solid State Comm.* 114, 15-20, 2000.

- [44] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D, Luitz J. “Wien2k An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties”, 2001.
- [45] Mamoun S. « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) stœchiométrique », L’UNIVERSITÉ DE LORRAINE, 2013.
- [46] Monkhorst HJ, Pack JD, “Special points for Brillouin zone integrations”, Physical Review B, 13 (12) , 5188, 1, 1976.

## 4.1 Introduction

Les composés semiconducteurs III-V, en particulier leurs alliages, sont devenus des matériaux très attractifs dans le domaine technologique actuel le fait est la possibilité de produire de nouveaux matériaux de propriétés électroniques ajustables. Par conséquent, afin de contribuer à la compréhension des propriétés physiques de ces alliages et fournir une base pour la compréhension des concepts futurs de dispositifs et de leurs applications, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la méthode des ondes planes linéairement augmentée avec le potentiel total (FP-LAPW) applicable à travers le code Wien2k pour étudier quelques propriétés de l'alliage ternaire.

Notre étude dans ce contexte a pour but de calculer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

## 4.2 Relaxation de la structure

Nous avons introduit l'effet de la relaxation structurale des atomes au sein de la super cellule afin de bien situer ce travail dans son contexte. Cet effet autorise les atomes à se détendre de leur position des réseaux initiaux.

## 4.3 Tests de convergence

Les paramètres les plus importants qui doivent être purifiés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés (dans la méthode FP-LAPW) sont les rayons des sphères muffin-tin  $R_{\text{MT}}$ <sup>1</sup>, le cutoff  $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$  des ondes planes dans la région interstitielle et le nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin (zone de Brillouin irréductible).

Nous avons effectué des tests de convergences en utilisant les deux approximations LDA [1] l'approximation de la densité locale et GGA-PBEsol [2] Perdew-Burke-Ernzerhof révisé qui améliore les propriétés d'équilibre des solides. En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone irréductible de Brillouin et en second lieu, nous avons fait varier l'énergie totale en fonction de paramètre du coupure  $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$ .

Le bon choix des rayons Muffin-tin doit être soigneusement choisi au début. Ce choix est basé sur deux critères, en premier assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin tin et en second éviter le chevauchement des sphères Muffin tin.

---

<sup>1</sup> Les atomes plus lourds nécessitent généralement un  $R_{\text{MT}}$  plus grand que les atomes plus légers. Les rayons muffin-tin devraient toujours être choisis de manière à minimiser la région interstitielle, ce qui réduit le nombre d'ondes planaires requises et donc le coût de calcul.

#### 4.4 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW). Cette dernière implémentée dans le code Wien2k [3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4-5]. La contribution d'échange et de corrélation a été décrite par l'approximation de la densité locale LDA [1], l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] et l'approximation du GGA modifié PBEsol [2] de Perdew-Burke-Ernzerhof pour prédire les propriétés structurales.

Pour les propriétés électroniques, en plus des trois approximations, nous avons utilisé la nouvelle approximation développée par F. Tran et P. Blaha notée mBJ [7] (modified Becke-Johnson). Cette fonctionnelle est une version modifiée de la Fonctionnelle de Becke et Johnson [8]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisées.

Dans notre étude nous avons pu voir l'efficacité de l'approximation mBj, même si ce potentiel dans sa formulation théorique ne tient pas compte de l'excitation des états électroniques. De plus l'approximation de l'Engel-Vosko GGA (EV-GGA) [9] est utilisée afin d'obtenir un meilleur degré de précision.

Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères entourant les sites atomiques (sphères Muffin-tin) et par une base d'ondes planes dans la région interstitielle de la cellule unitaire. En ce qui concerne les sphères Muffin-tin on utilise les harmoniques du réseau jusqu'à  $l_{\max}=10$ . Le facteur de coupure d'onde plane  $K_{\max}=8.0/R_{MT}$  a été choisi pour le développement des fonctions d'ondes dans la région interstitielle, tandis que les densités de charges et le potentiel sont développés en série de fourrier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes  $G_{\max}=12$ .

Les valeurs de  $R_{MT}^2$  pour In, Ga, et P été choisies égales à 2.2, 2.0, 1.7 (u.a.), respectivement.

Dans les calculs présentés ici, les états In ( $4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$ ), Ga ( $3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) et P ( $3s^2 3p^3$ ) sont traités comme des électrons de valence.

L'intégrale sur la zone de Brillouin est effectuée jusqu'à 400 k-points pour les deux binaires et l'alliage ternaire dans le BZ irréductible (grille de 9x9x4 mailles).

---

<sup>2</sup>  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin dans la cellule unitaire.

Le calcul est alors d'autant plus précis pour les grandes énergies de coupure mais il devient également plus coûteux en temps de calcul.

En réalité nous verrons plus tard que l'échantillonnage de la première zone de Brillouin sera ajusté en fonction des dimensions de la super-cellule utilisée pour conserver une densité de points  $k$  constante. Nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes qui correspond à une cellule classique de  $1 \times 1 \times 2$  dans la région interstitielle.

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de Murnaghan [10] afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et de sa dérivée ( $B'$ ).

#### 4.4.1 Configuration électronique des composés

Les configurations électroniques des trois atomes et les paramètres utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le tableau 4.1 suivant :

Elément	Rayon Muffin-Tin $R_{MT}$	Nombre d'électrons $Z$	Configuration électronique
In	2.2	49	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$
Ga	2	31	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
P	1.7	15	[Ne] $3s^2 3p^3$

**Tableau 4.1** : Les paramètres de la structure zinc-blende utilisés dans le calcul.

#### 4.4.2 Propriétés structurales

On commence par la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leurs alliages ternaires, à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et de sa dérivée ( $B'$ ). Ces paramètres donnent la réponse mécanique du cristal sous une charge hydrostatique et sont des quantités importantes d'ingénierie. Pour cela, nous avons effectué un calcul auto cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

La détermination des propriétés structurales du matériau étudié et la connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques électroniques, optiques, ...ete.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par [10] :

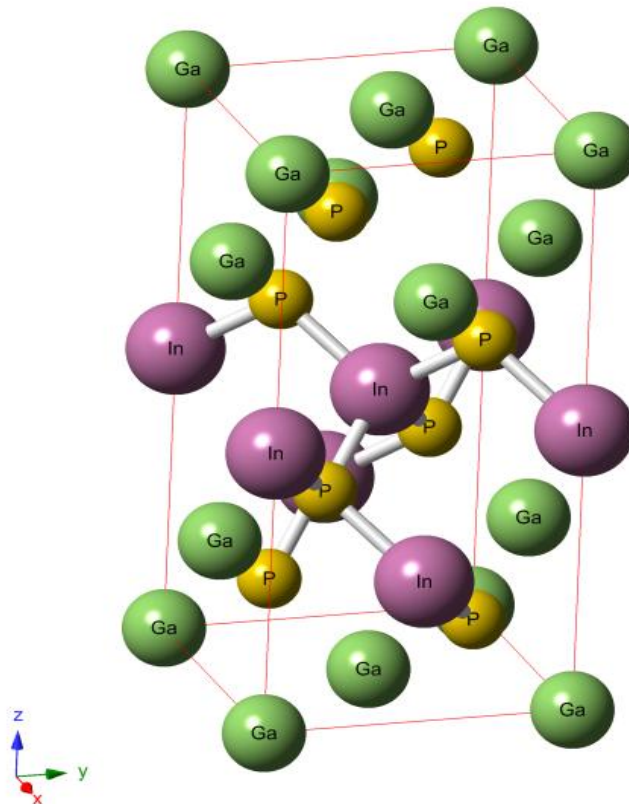
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (4.1)$$

où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Notre alliage se cristallise dans la structure zinc blende avec le groupe d'espace  $F4\bar{3}m(Td)$ .

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des composés InP, GaP et leur alliage  $In_xGa_{1-x}P$  pour les différentes concentrations allant de 0 à 1. Les calculs ont été réalisés en prenant une super-cellule de 16 atomes, construite par une duplication  $1 \times 1 \times 2$  de 2 atomes (figure 4.1).



**Figure 4.1** : Structure cristalline de  $In_{0.375}Ga_{0.625}P$  (cellule primitive).

Les résultats numériques obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.2 qui regroupe les valeurs expérimentales et d'autres calculées théoriquement afin de les comparer.

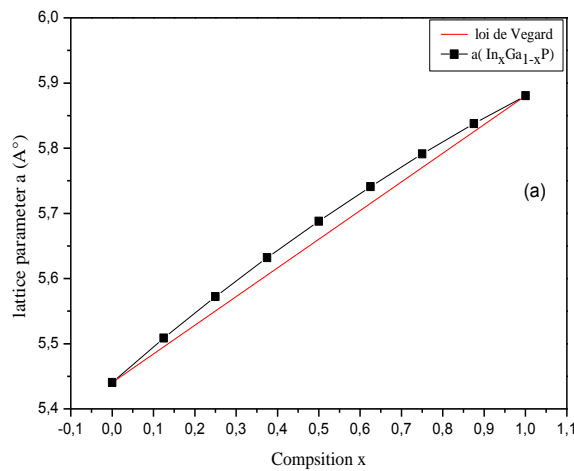
Alliage	Paramètres structuraux	Nos travaux		D'autres travaux
		GGA-PBEsol	LDA	
GaP	a (Å)	5.4406	5.3941	5.451 <sup>a</sup> , 5.512 <sup>EXP</sup> , 87 <sup>b</sup> , 88.18 <sup>b</sup> , 76 <sup>EXP</sup> 4.60 <sup>EXP</sup>
	B (GPa)	84.6850	90.0229	
	B' (GPa)	4.4750	4.7034	
In <sub>0.125</sub> Ga <sub>0.875</sub> P	a (Å)	5.508	5.4617	
	B (GPa)	80.8513	85.9480	
	B' (GPa)	4.5346	4.5379	
In <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> P	a (Å)	5.5724	5.5256	
	B (GPa)	76.7018	81.9130	
	B' (GPa)	4.7408	4.5662	
In <sub>0.375</sub> Ga <sub>0.625</sub> P	a (Å)	5.6320	5.5848	
	B (GPa)	76.4993	80.6095	
	B' (GPa)	4.01	4.2435	
In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> P	a (Å)	5.6879	5.6393	
	B (GPa)	72.8586	77.3750	
	B' (GPa)	4.6834	4.8292	
In <sub>0.625</sub> Ga <sub>0.375</sub> P	a (Å)	5.7408	5.6960	
	B (GPa)	70.5523	74.9592	
	B' (GPa)	4.8165	4.8054	
In <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> P	a (Å)	5.791	5.7413	
	B (GPa)	69.2794	74.5800	
	B' (GPa)	4.4313	4.3979	
In <sub>0.875</sub> Ga <sub>0.125</sub> P	a (Å)	5.8375	5.7864	
	B (GPa)	68.4669	73.2852	
	B' (GPa)	3.9741	5.0796	
InP	a (Å)	5.8807	5.8313	5.7871 <sup>a</sup> , 5.869 <sup>b</sup> , 5.968 <sup>EXP</sup> 67 <sup>c</sup> , 71 <sup>b</sup> , 62 <sup>EXP</sup> 4.87 <sup>c</sup> , 4.04 <sup>EXP</sup>
	B (GPa)	66.9185	70.9699	
	B' (GPa)	4.5381	4.3446	

**Tableau 4.2 :** Constante du réseau optimisée  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa) et  $B'$  calculés Pour les différentes concentrations étudiées.  $a$ : [11] structure wurtzite, experimental data [12],  $b$ : [13],  $c$ : [14].

Pour les concentrations suivantes 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, et 0.875, nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est dû au manque de données publiées sur ces matériaux, donc ils peuvent servir de référence pour de futurs travaux sur ce matériau.

Le deuxième aspect dans l'étude des propriétés structurales est de tracer la variation du paramètre du réseau ( $a$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la concentration  $x$  (figure 4.2 et 4.3).

La constante du réseau varie presque linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Vegard<sup>3</sup> [15], nous constatons qu'il y a une concordance entre les calculs DFT et ceux de Vegard.



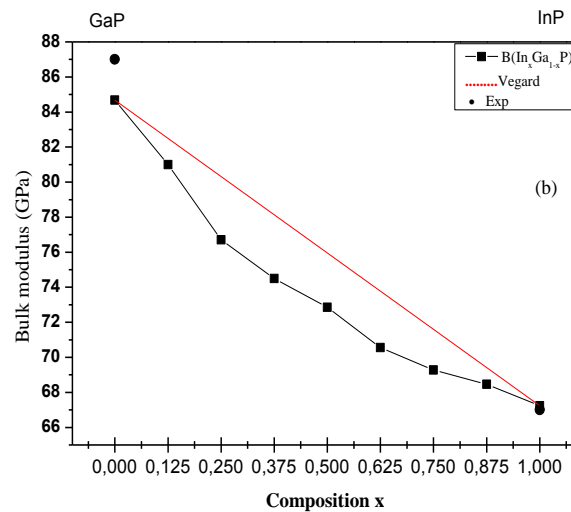
**Figure 4.2 :** Variation du paramètre du réseau ( $a$ ) en fonction de la concentration  $x$  pour l'alliage  $In_xGa_{1-x}P$ . Comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne rouge).

Pour plus de précision sur le constante du réseau, nous avons calculé le paramètre de « bowing » en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Le résultat obtenu est :

$$a_{\text{alloy}}(x) = 5.44121 - 0.5492x - 0.11014x^2 \quad (4.3)$$

A partir de cette équation on remarque que le paramètre de maille augmente lorsqu'on augmente le pourcentage d'atome de l'indium.

<sup>3</sup> Dans un alliage ou une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants.



**Figure 4.3** : Variation du module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , en comparons avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne rouge).

La figure 4.3 présente la dépendance en compositions du module de compressibilité. Nous remarquons que le module de compressibilité diminue en fonction de la composition  $x$  (le matériau devient moins compressible).

#### 4.4.3 Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous déterminons la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure.

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$  (en physique de solide) à travers de l'équation de dispersion  $E(k)$  (structures de bandes, énergies de gap ( $E_g$ ), densités d'états). Les propriétés électroniques comme la structure de bande et la densité d'états totale et partielle sont calculées avec la constante de réseau d'équilibre optimisée.

#### 4.4.3.1 Structure de bande

A travers l'équation de dispersion  $E = f(k)$  on peut comprendre le comportement d'un matériau. A cet effet, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant.

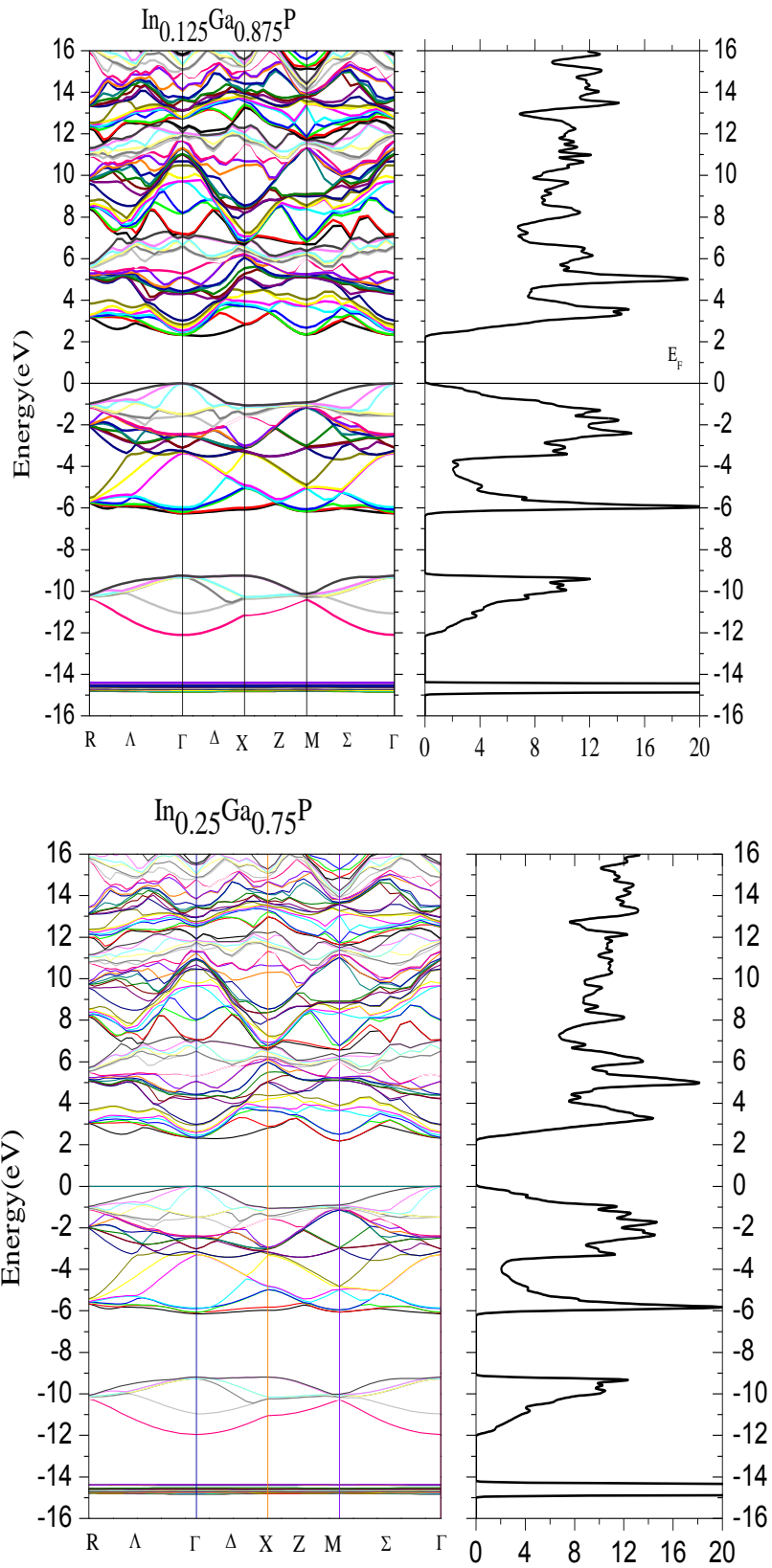
Chaque atome présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies.

Dans un solide cristallin les atomes sont arrangés selon un réseau périodique où les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permises.

Les bandes d'énergie permises sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permis. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La structure de bande est déterminée par plusieurs approximations dans le but d'avoir la précision de chaque approximation et surtout l'approximation des Becke-Johnson modifiée TB-mBj. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'approximation TB-mBj, ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec les autres approximations.

La structure de bande montre que la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap énergétique, ce qui traduit bien le caractère semiconducteur (figure 4.4).



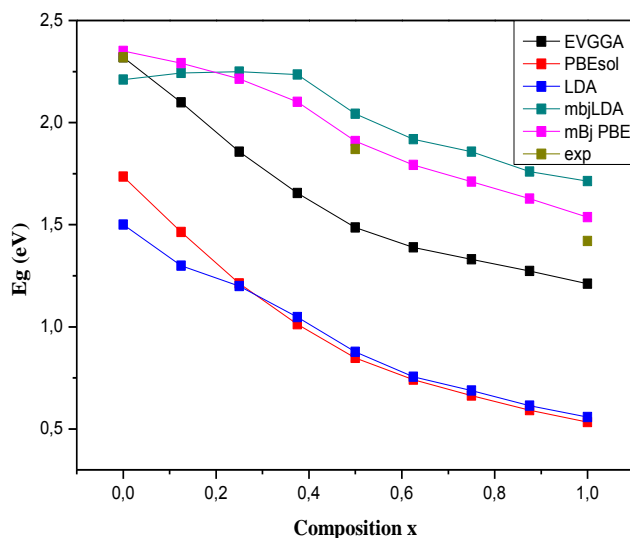
**Figure 4.4 :** Structure de bande et la densité totale d'états calculée pour  $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{P}$  et  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  utilisant la méthode Becke-Johnson modifié TB-mBJ.

Le Tableau 4.3 regroupe les valeurs de l'énergie de gap avec les différentes concentrations.

X	Eg(eV)						
	LDA	GGAPBEsol	EVGGA	mbjLDA	mbjPBE	D'autres travaux	Exp- results
0	1.51	1.735	2.32	2.39	2.351	2.35 <sup>a</sup>	2.32 <sup>EXP,d</sup>
0.125	1.40	1.448	2.099	2.273	2.291		-
0.25	1.26	1.214	1.858	2,24	2.214		-
0.375	1.048	1.012	1.655	2.15	2.101		-
0.50	0.878	0.848	1.486	2.043	1.909	1.87 <sup>a</sup>	1.87 <sup>EXP,e</sup>
0.625	0.755	0.741	1.389	1.918	1.793		-
0.75	0.688	0.664	1.330	1.857	1.711		-
0.875	0.614	0.592	1.274	1,76	1.628		-
1	0.558	0.533	1.211	1.714	1.537	1.42 <sup>a</sup>	1.42 <sup>EXP,d</sup>

**Tableau 4.3 :** Energie de gap des alliages  $In_xGa_{1-x}P$  à différents concentrations  $x$  calculées par les différentes approximations comparées aux valeurs théoriques et expérimentales. Exp: d : [16], e : [17].

Les résultats de l'approximation LDA montrent qu'il y a une grande différence par rapport aux valeurs expérimentales du fait que cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasi-particules.

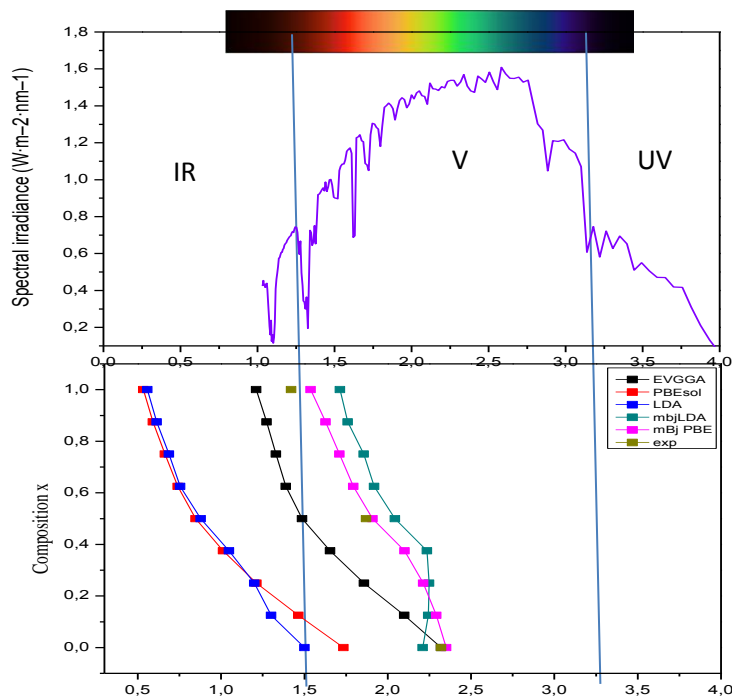


**Figure 4.5 :** Variation de l'énergie de gap  $E_g$  (eV) calculée par les différentes approches avec Wien2k (Exp [16,17]).

Nous avons tracé l'évolution de l'écart de bande d'énergie calculé en utilisant les cinq approximations comparée avec le spectre solaire AM 1.5 (figure 4.6).

Le spectre solaire est divisé en trois régions, la région visible va de 390 à 680 nm, il y avait une région infrarouge pour les longueurs d'onde plus élevées et la zone ultraviolette pour les longueurs d'onde plus basses.

Nous remarquons que la variation de l'écart de bande présente une forte dépendance non linéaire dans les deux premières régions.



**Figure 4.6 :** Le spectre du rayonnement solaire par rapport à la variation de l'écart de bande d'énergie.

De manière générale l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pallie la totalité du spectre, donc il est très recommandé pour les applications optoélectroniques telles que les cellules photovoltaïques qui prouve que le matériau étudié est recommandé pour les applications visible et infrarouges.

#### 4.4.3.2 Densité d'états électroniques

Un facteur essentiel dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution des électrons dans les bandes de la valence et de conduction. L'espace défini

par les vecteurs  $k$  associés aux vibrations permises d'un cristal fini est un espace discret auquel on peut associer une densité d'états  $D(k)$  correspondant au nombre d'états permis par unité de volume.

Pour identifier l'origine de chaque bande, nous avons tracé la densité d'état (figures 4.7 et 4.8). Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pour les deux concentrations :  $x=0.125$  et  $x=0.25$ . Pour les deux composés le niveau de Fermi est représenté séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC (non métallique puisque il y un gap séparant la bande de valence de la bande de conduction).

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Nous pouvons distinguer trois régions importantes de la bande de valence : VB1, VB2 et VB3.

- Dans la région VB1 entre (-15eV et -14eV), en analysant les DOS partielles on note que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale s et P de l'atome (In, Ga) respectivement et avec une très faible contribution de l'orbitale p et d de l'atome P.

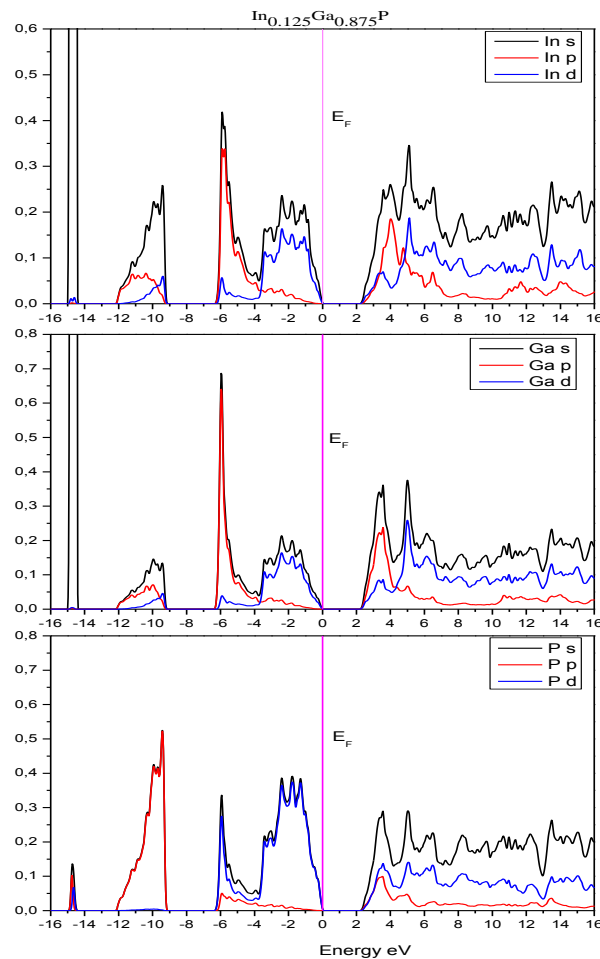
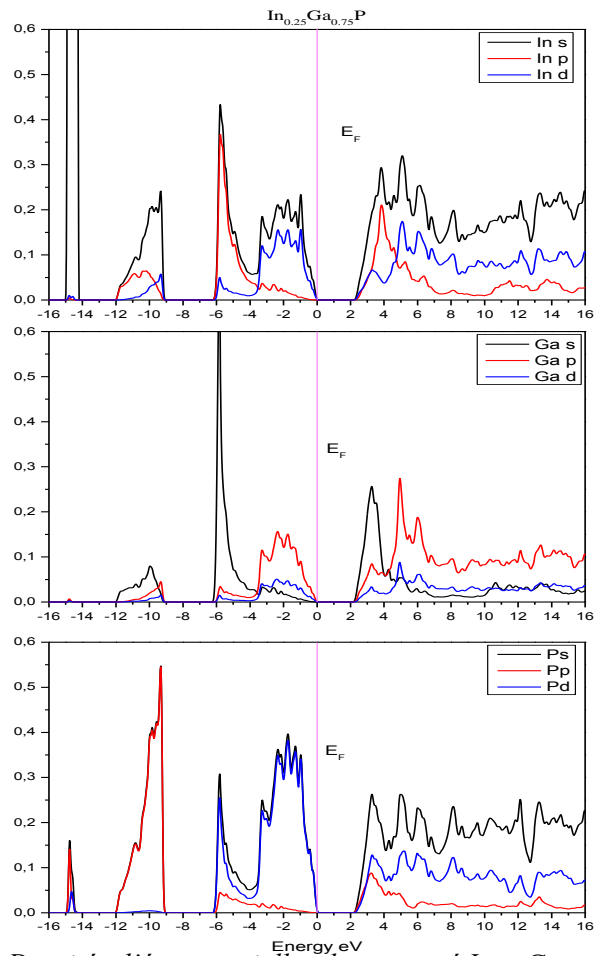


Figure 4.7 : Densités d'états partielles du composé  $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{P}$ .



**Figure 4.8 :** Densités d'états partielles du composé  $In_{0.25}Ga_{0.75}P$

- Dans la région VB2 entre (-12 eV et -9 eV), on note que les bande d'énergie sont les résultats des contributions de l'orbitale s de l'atome In avec une forte contribution de l'orbitale p de l'atome Ga avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome Ga et In.
- Dans la région VB3 entre (-6 eV et 0 eV) on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales s et p de l'atome In, Ga et l'orbitale s et p de l'atome P respectivement.
- Pour la bande de conduction CB1 elle est formée principalement de l'orbitale s et d et une faible contribution des orbitale p de l'atome de P. La participation de l'orbitale d dans la bande de conduction est moins importante que celle de l'orbitale s et p.

### 4.4.4 Propriétés optiques

Dans les semiconducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin.

La réponse optique du matériau peut être caractérisée par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques du composé binaire et ternaire pour la compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

#### 4.4.4.1 Méthode de calcul

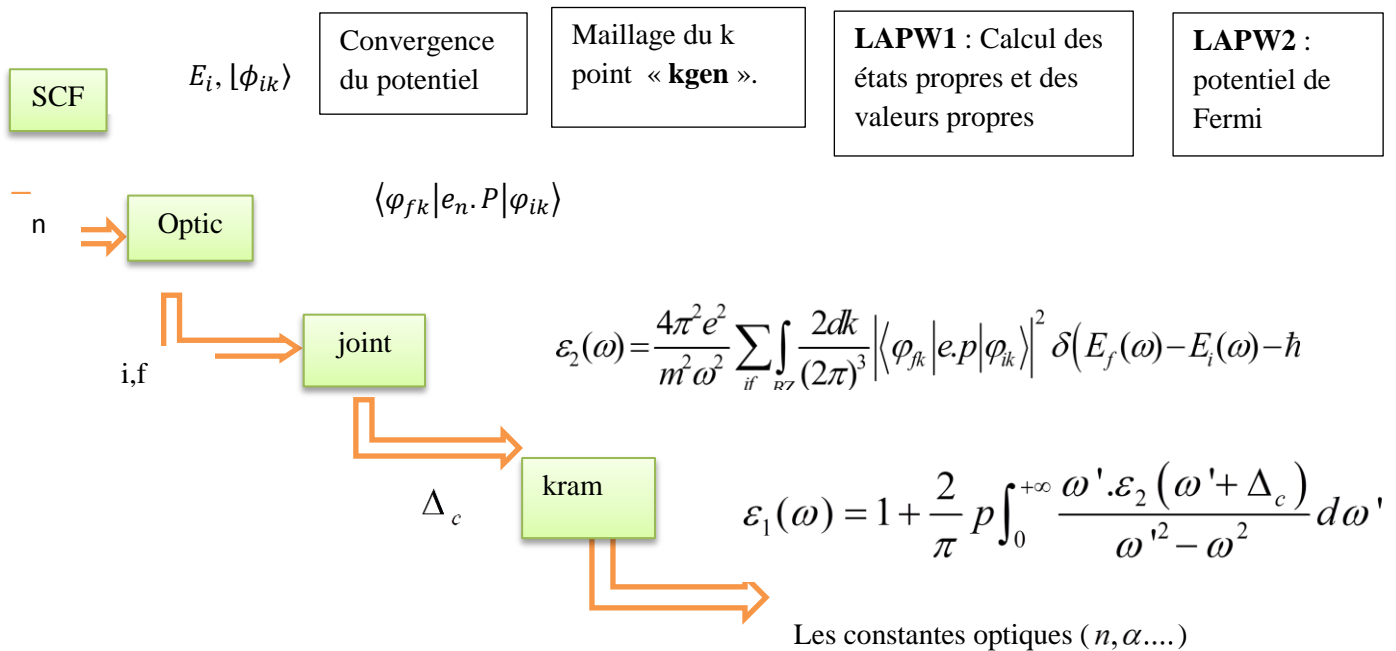


Figure 4.9 : Différentes étapes du calcul du constant diélectrique complexe.

La structure électronique obtenue nous permet de calculer les propriétés optiques. Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k en nous aidant de la figure 4.9. Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible dans la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres  $E_i$ , et des vecteurs propres correspondants, " $|\phi_{ik}\rangle$ " est effectué pour un très grand nombre de points k (couramment plusieurs centaines, voir milliers, contre seulement quelques unités, voir dizaines, pour la convergence).

La routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire  $\langle \phi_{jk} | e \cdot p | \phi_{ik} \rangle$ .

Le calcul des composantes de  $\epsilon_2$  et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles.

Il serait intéressant d'identifier les transitions qui sont responsables des pics dans la courbe de  $\epsilon_2$ . Généralement, les transitions dans la réponse optique sont causées par des transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces pics dans les spectres optiques linéaires correspondent à des transitions dans la structure de la bande.

Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de  $\epsilon_2$ . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés. Ajoutons que  $\epsilon_2$  est la seule grandeur pour laquelle cette décomposition est possible. L'obtention des autres grandeurs, comme n et k, nécessite de calculer  $\epsilon_1$ , et donc d'utiliser la formule de Kramers-Kronig, qui n'est applicable que sur le spectre complet. L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de  $\epsilon_1$  est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau »  $\Delta_C$ . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental. Le programme détermine en plus différentes grandeurs comme le coefficient d'absorption  $\alpha$ , loss fonction, l'indice de réfraction et la conductivité optique.

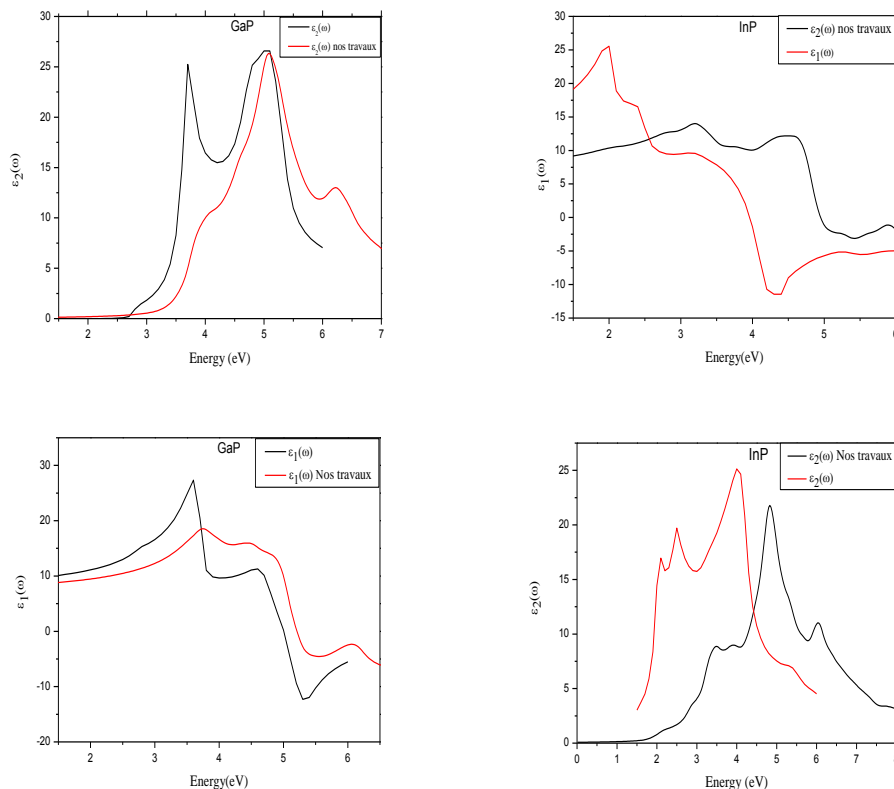
#### 4.4.4.2 Fonction diélectrique des deux binaires InP et GaP

Les effets intrinsèques des processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique notée  $\varepsilon(\omega)$ , qui contient deux composantes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.5)$$

- partie imaginaire reliée à l'absorption optique  $\varepsilon_2$ ,
- Partie réelle relie à la dissipation  $\varepsilon_1$ .

Les résultats de calcul de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 30 eV pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure 4.10. Cette figure présente une comparaison entre les deux parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique des deux composés binaires GaP et InP calculées par rapport aux données de Aspnes, et Studna [18].



**Figure 4.10** : Comparaison de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique des composés binaires GaP et InP de nos travaux par rapport aux calculs d'Aspnes et Studna [18].

La partie imaginaire est en relation avec le spectre d'absorption et le premier pic correspond au gap optique.

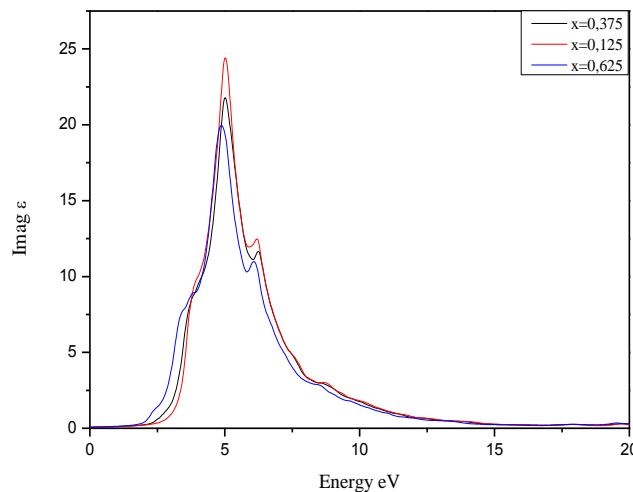
#### 4.4.4.3 Fonction diélectrique pour l'alliage ternaire

Les relations de dispersions relient la partie réelle et imaginaire d'une quantité complexe qui décrit une relation linéaire entre deux grandeurs. Les conditions à l'infini et la relation de causalité<sup>4</sup> sont accomplies.

La fonction diélectrique se divise en deux parties, réelles et imaginaires suivant l'équation (4.5).

Nous avons remarqué que pour les deux composés la fonction  $\varepsilon_1(\omega)$  s'annule aux valeurs d'énergie suivantes 8.35, 8.15 et 8.04 où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale figure 4.11.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.6)$$



**Figure 4.11** : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pour les concentrations 0.375, 0.125 et 0.625.

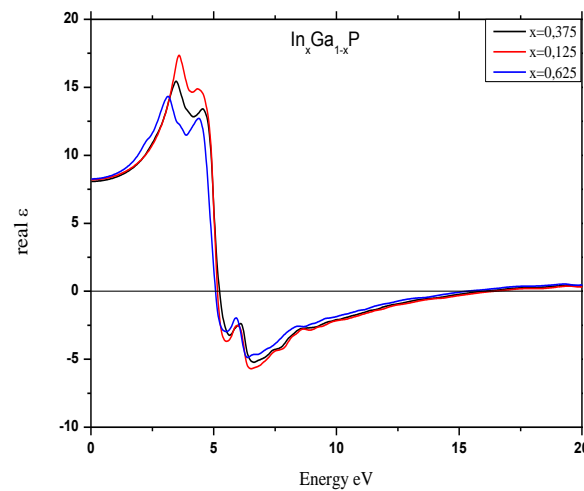
La signification de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, ainsi, nous remarquons près du pic

<sup>4</sup> Le principe de causalité dans les mêmes conditions, les mêmes causes produisent les mêmes effets. L'introduction de la physique quantique dans ce cadre ne fait que confirmer ce constat.

fondamental et les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, qui sont situés à 5.04, 4.98 et 4.89 pour les concentrations de 0.125, 0.375 et 0.625 respectivement.

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de  $\varepsilon_2(\omega)$  est presque similaire.

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.7)$$



**Figure 4.12 :** Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les concentrations 0.125, 0.375 et 0.625.

Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour ces composés la fonction  $\varepsilon_1$  s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 5.23, 5.17 et 5.12 où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale (figure 4.12).

Les spectres de la figure 4.13 présentent les deux parties de la fonction diélectrique (partie imaginaire et partie réelle) pour la concentration  $x=0.5$ , la fonction  $\varepsilon_1$  coupe l'axe des x au point 4.71 et la partie imaginaire  $\varepsilon_2$  a un pic maximum environ de 4.71, la valeur statique égale 11.05.

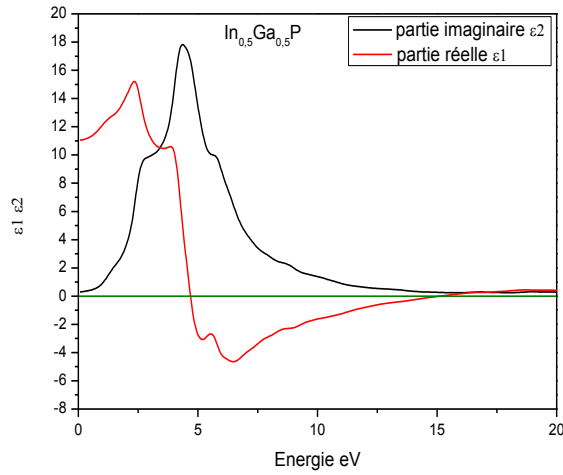


Figure 4.13 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé  $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

4.4.4.4 Indice de réfraction

En utilisant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique nous pouvons déterminer l'indice de réfraction par la relation suivante :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left[ \varepsilon_1(\omega)_2 + \varepsilon_2(\omega)^2 + \varepsilon_1(\omega) \right]} \tag{4.8}$$

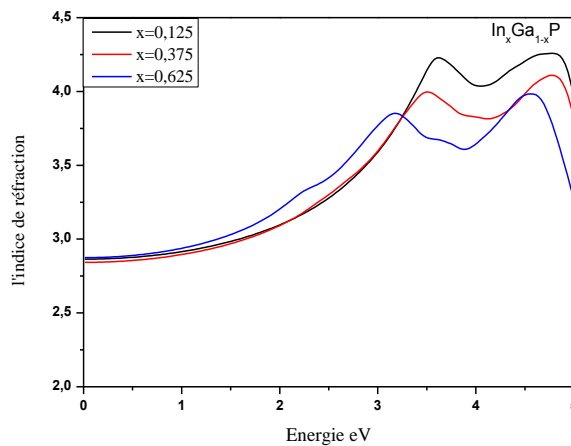
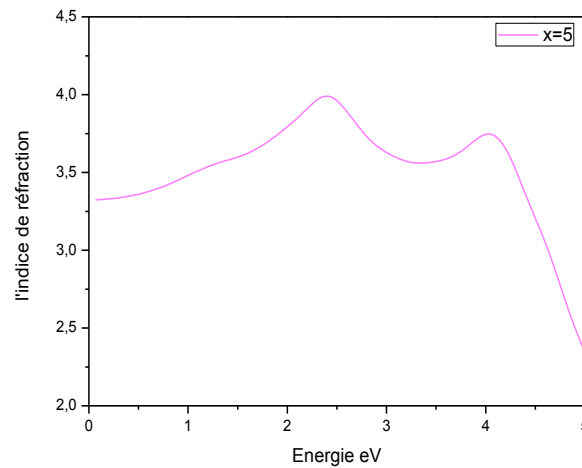


Figure 4.14: l'indice de réfraction calculé par la méthode mBJ.

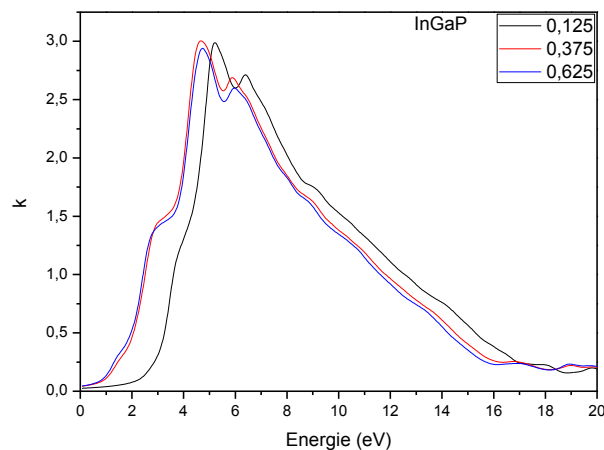


**Figure 4.15:** l'indice de réfraction calculé pour la concentration  $x=0.5$ .

En fait, la réflectivité est sensible à la combinaison des deux parties de la fonction diélectrique, la figure suivante (figure 4.14) est une représentation graphique de l'indice de réfraction. Les valeurs statique de l'indice de réfraction est 2.88, 2.86, 2.83 respectivement.

Pour la concentration  $x=0.5$  l'indice de réfraction est  $n=3.32$  (figure 4.15).

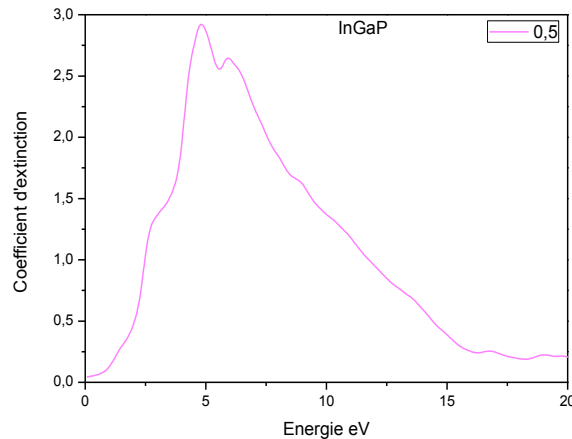
#### 4.4.4.5 Coefficient d'extinction



**Figure 4.16:** Coefficient d'extinction  $k(\omega)$

Les origines des transitions de photoélectrons dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique peuvent également expliquer les transitions dans le coefficient d'extinction (figure 4.16).

Nous remarquons trois pics provenant du décalage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les valeurs maximales de  $k(\omega)$  sont 5.22, 4.64 et 4.70 pour les concentrations 0.125, 0.375 et 0.625 respectivement.



**Figure 4.17 :** Coefficient d'extinction  $k(\omega)$  pour la concentration  $x=0.5$ .

La concentration  $x=0.5$  à un pic de 4.81 (figure 4.17).

#### 4.4.4.6 Coefficient d'absorption

Le phénomène de l'absorption est produit lorsque l'énergie photonique  $h\nu$  du faisceau incident est supérieure à l'écart de bande de l'énergie ( $E_g$ ).

Le coefficient d'absorption interbande  $\alpha(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être calculé par la relation suivante :

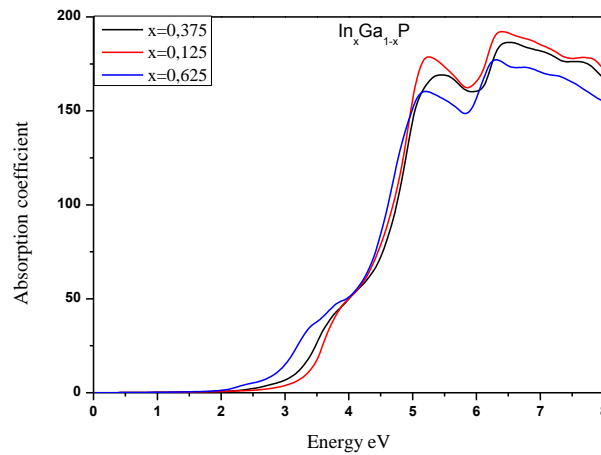
$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (4.9)$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide et le  $k(\omega)$  le coefficient d'extinction  $\alpha(\omega)$  peut être calculé aussi à partir de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\varepsilon(\omega))|\varepsilon(\omega)|}{2}} \quad (4.10)$$

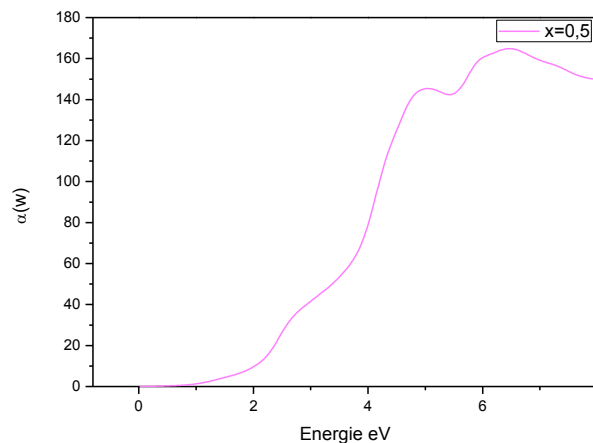
Les coefficients d'absorption sont représentés en fonction de l'énergie du photon  $E = \hbar\nu$  figure 4.18, ce coefficient augmente en fonction de l'énergie de l'onde incidente.

Nous avons constaté que  $\alpha(\omega)$  vérifie :  $\alpha(\omega) = \text{const.}\lambda^2$  dans le domaine de l'infrarouge.



**Figure 4.18** : Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  calculé par la méthode Becke-Johnson modifié TB-mBJ.

Nos matériaux  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  présentent un fort coefficient d'absorption dans le visible. Ce qui va servir positivement à la candidature de ce matériau, en tant que couche absorbante dans les cellules photovoltaïques.



**Figure 4.19** : Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  calculé pour la concentration  $x=0.5$ .

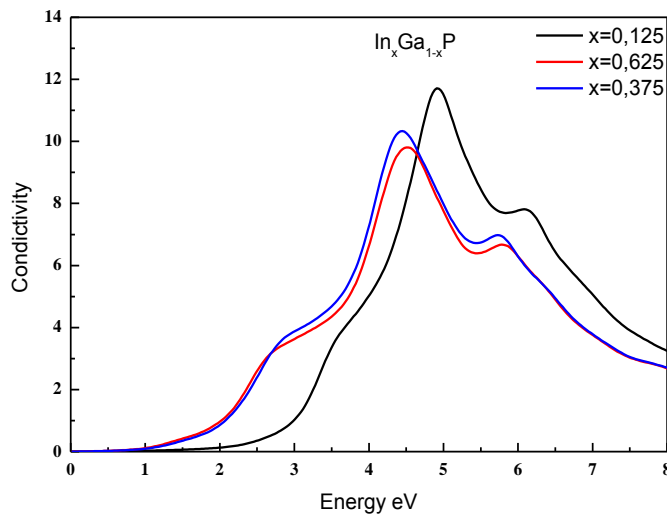
Notre analyse de spectre d'absorption figure (4.18) montre que l'énergie de seuil se trouve aux environs de 2.38, 2.1 et 1.9 pour les concentrations 0.125, 0.375 et 0.625 respectivement (correspond au gap optique).

Pour la concentration  $x=0.5$  le seuil d'absorption est environ de 2 (figure 4.19).

On voit clairement que le seuil d'absorption diminue si la concentration de  $x$  augmente, cette diminution est due à la variation des énergies (écart de bande interdite).

#### 4.4.4.7 Conductivité optique

Les courbes de la conductivité optique en utilisant méthode mBJ sont représentées sur la figure 4.20 dans la plage d'énergie de photons allant jusqu'à 8 pour les trois valeurs de  $x$ , 0.125, 0.375 et 0.625 de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .



**Figure 4.20 :** La conductivité optique calculée par l'approche mBJ.

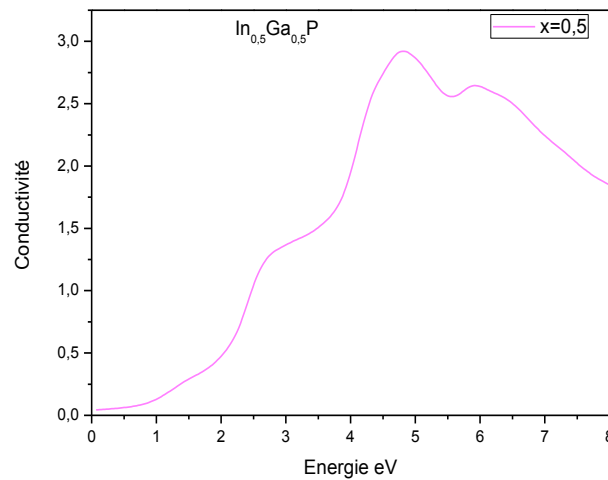
La conductivité optique est étroitement liée à la fonction diélectrique, la généralisation de la constante diélectrique à des fréquences arbitraires.

La conductivité  $k(\omega)$  est déduite de la fonction diélectrique complexe par la relation suivante :

$$k(\omega) = \left(\frac{-i\omega}{4\pi}\right)\epsilon(\omega) \quad (4.11)$$

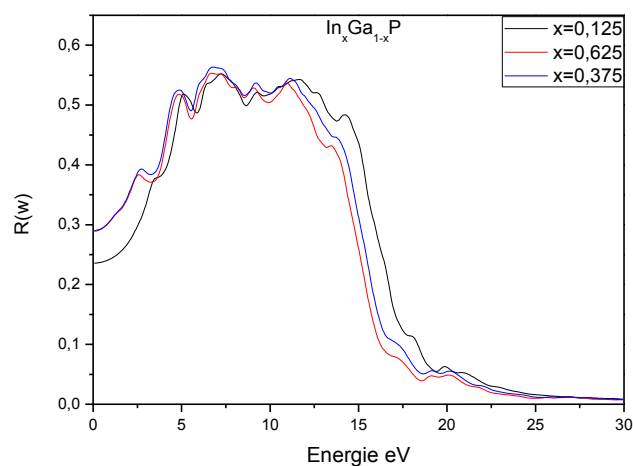
Des pics ainsi que leurs largeurs sont remarquables dans la caractéristique de la conductivité pour les concentrations  $x=0.125$ ,  $0.375$  et  $0.625$  de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  (figure 4.20).

Plus la concentration en In augmente plus la conductivité diminue.



*Figure 4.21: La conductivité optique calculée par l'approche mBJ pour la concentration  $x=0.5$ .*

#### 4.4.4.8 Réflectivité

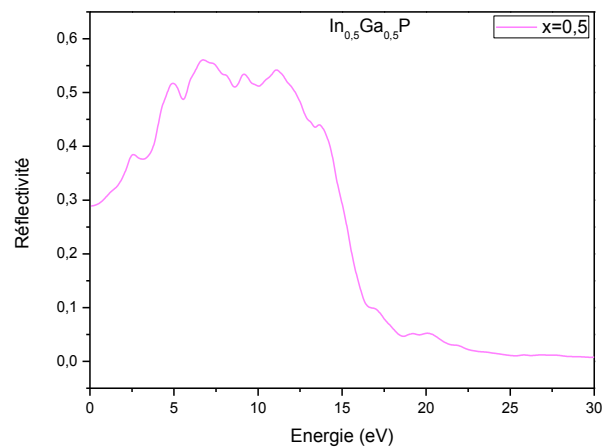


*Figure 4.22 : illustration du spectre de réflectivité.*

La réflectivité  $R(\omega)$  est l'un des paramètres essentiels dans les calculs optiques. En fait, la réflectivité est sensible à la combinaison des deux parties de la fonction diélectrique

La figure 4.22 montre les spectres de réflectivité en fonction de l'énergie photonique en utilisant l'approximation mBJ.

Le spectre de la réflectivité indique un maximum de de moyenne de 55% à haute énergie de enivent de 7 eV. L'alliage étudié sont de bons candidats pour les composants optoélectroniques.



**Figure 4.23 :** Illustration du spectre de réflectivité pour la concentration  $x=0.5$ .

#### 4.4.4.9 Fonction de perte d'énergie « Fonction loss »

La fonction de perte d'énergie d'électrons  $L(\omega)$  décrit la perte d'énergie d'un déplacement rapide d'électrons dans un matériau. La fonction loss est déduite du constante diélectrique dynamique en utilisant l'équation suivante :

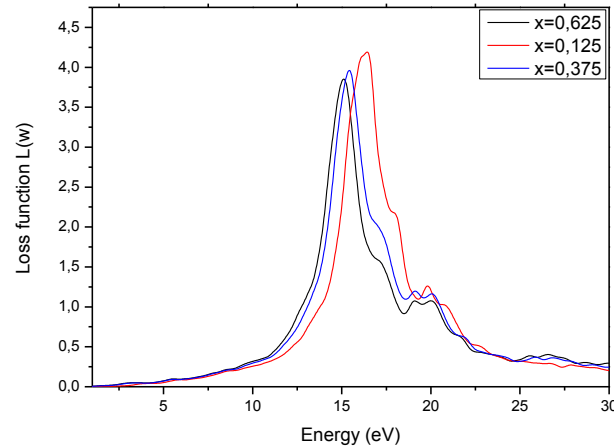
$$ELF(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (4.12)$$

D'où :

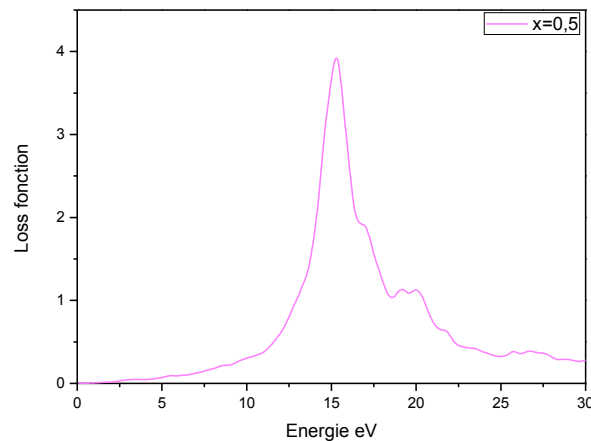
$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (4.13)$$

Le point où la plus haute fonction de perte se produit, à savoir les maximums des fonctions de la perte d'énergie déterminent les vibrations collectives des électrons de valence (figure 4.24). Cela est interprété comme la fréquence de plasma des pics [20,21].

Le point critique maximal se situe à 16.47, 15.37 et 15.13 pour les concentrations 0.125, 0.375 et 0.625 respectivement. Ces points représentent les régions sans perte.



**Figure 4.24** : Fonction de perte d'énergie d'électrons (loss function).



**Figure 4.25** : Fonction de perte d'énergie d'électrons pour la concentration  $x=0.5$ .

Un pic maximal de 15.29 correspond ou concentration  $x=0.5$  (figure 4.25).

Le tableau 4.4 regroupe les valeurs obtenues par l'approximation mBJ de l'indice de réfraction eu statique  $n(\omega)$  et la constante diélectrique optique  $\varepsilon(\omega)$  pour trois valeurs de concentration en In de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $x=0.125, 0.375, 0.625$ ).

Matériaux	$n(\omega)$	$R(\omega)$	$\varepsilon(\omega)$
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{P}$	2.88	0.23	8.35
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{P}$	2.86	0.29	8.15
$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	3.32	0.28	11.05
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{P}$	2.83	0.29	8.04

**Tableau 4.4 :** Indice de réfraction statique, réflectivité statique et constant diélectrique optique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  obtenus par l'approximation mBJ.

## 4.5 Conclusion

Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

Le module de compressibilité diminue avec la composition  $x$  montrant un écart considérable par rapport à la dépendance de la composition linéaire. Nous avons confirmé que nos alliages sont des semiconducteurs. L'énergie de l'écart de bande a été obtenue par les différentes approximations. En augmentant la concentration en  $x$ , on a observé une diminution de l'écart de bande dans l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données expérimentales.

Pour calculer l'écart de la bande d'énergie, nous avons utilisé le potentiel modifié, nous avons constaté que l'approche de Beckee-Johnson (mBJ) est plus proche aux valeurs expérimentales.

Les résultats indiquent que nos alliages ternaires étudiés sont des matériaux attrayants pour les dispositifs optoélectroniques (détecteurs) et les cellules solaires.

## Bibliographies

- [1] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 , 13244, 1992.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke Int J Quantum Chem, 57 (309), 1996.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Vienna Austria, 2001.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev. 136: B, 864 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” Phys. Rev. 140, A, 1133 ,1965.
- [6] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys, Rev. B 73, 235116, 2006.
- [7] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, 2009.
- [8] A. D. Becke and E.R Johnson, J. Chem. Phys. 124 ,221101, 2006.
- [9] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164, 1993.
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 1944.
- [11] M. Othman, M. Kasap, and N. Korozlu, Physica B 405, 2357 , 2010.
- [12] L. Börnstein, “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, Springer, Berlin , Vol. 22a. 1987.
- [13] L. Börstein, “Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III–V Compounds”, Springer Verlag, Berlin , Vol. III/17a.1992.
- [14] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, New York, 2001.
- [15] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, « Métallurgie, du minerai au matériau », Paris, Dunod , 2e éd.(ISBN 978-2-10-006313-0), p. 313-314,2002
- [16] A. Ahmed, F. Aleem, S. Javad Hashemifar, and Hadi Akbarzadeh, Physica B 403, 1876 2008.
- [17] S. M. Sze, K. Wok, and K. Ngcopyright, “Physics of Semiconductor Devise”, 3<sup>rd</sup> vedn, John Wiley and Sons, Inc, 2007.
- [18] D. E. Aspnes, A. A. Studna , Phys. Rev. B 27, 985 ,1983.
- [19] A .Bouhemadou and R .Khenata , computational materials science, 2007.
- [20] Li D, Ling F R, Zhang X Hand Zhu Z Y 2012 Phys. Status Solidi b, 2012.

## 5.1 Introduction

Le principe des cellules à multi-jonction (MJSCs pour Multi-Junction Solar Cells) est de combiner au sein d'une structure monolithique des matériaux d'énergie de bandes interdites différentes. Lorsque ces matériaux sont judicieusement choisis, en fonction de leurs propriétés optoélectroniques, le domaine d'absorption du spectre solaire par la cellule est ainsi plus étendu et les pertes par thermalisation sont moins importantes que pour les cellules à simple jonction.

De nombreux matériaux sont disponibles et en fabriquant des alliages (ternaires, ...), toutes les bandes interdites peuvent être atteintes.

Les cellules solaires semiconductrices III-V ont montré une efficacité élevée. Cependant, leur coût élevé a limité leur application au secteur terrestre et sont principalement utilisés dans les applications spatiales. Les cellules solaires à trois jonctions détiennent actuellement l'efficacité record mondiale de 44% sous la lumière solaire concentrée [1].

Le développement de cellules solaires monolithiques en tandem basées sur GaInP et GaAs a débuté en 1985 avec la première publication et le brevet de J. Olson et ses collègues au National Renewable Energy Laboratory [2, 3]. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires en tandem volaient dans la seconde moitié des années 1990.

La connaissance des propriétés électroniques et optiques de tous les alliages III-V composant une MJSC est un défi majeur pour le développement de ce dispositif photovoltaïque (PV).

La cellule  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P} / \text{GaAs} / \text{Ge}$  présente un bon accord de maille de réseau entre les trois matériaux qui la composent comme l'illustre la figure 5.1 [4].

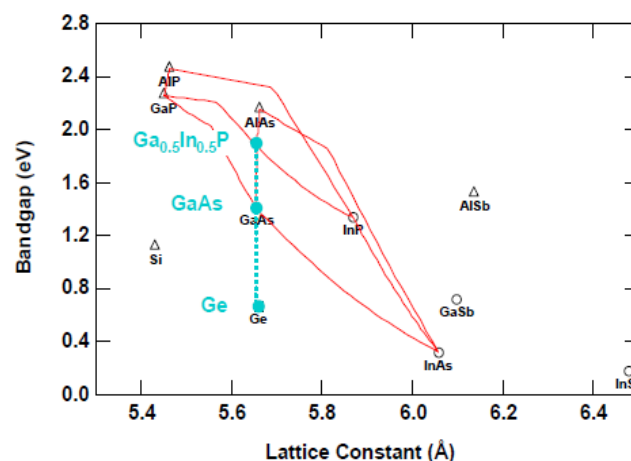


Figure 5.1: Energie de la bande interdite en fonction paramètre du réseau [4]

L'objectif général de ce chapitre est d'étudier les performances des cellules solaires à semiconductrices III-V à triple jonction  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P} / \text{GaAs} / \text{Ge}$ .

En général, la modélisation a un rôle important à jouer dans la conception, le développement et la compréhension du fonctionnement des dispositifs à semiconducteurs. Elle permet l'exploration et l'optimisation d'une large gamme de variables, sans fabriquer de dispositifs en pratique. En conséquence, la modélisation peut considérablement réduire le temps et le coût requis pour développer un dispositif spécifique, trouver les tendances importantes des variables de conception sur les performances du composant et éventuellement une conception appropriée avant l'étape de fabrication.

La simulation est un moyen performant d'analyse et de compréhension des phénomènes physiques dans les dispositifs à semiconducteurs. En effet, il existe une panoplie d'algorithmes et de logiciels différents pour simuler, comprendre, prédire et optimiser le fonctionnement des dispositifs à semiconducteurs. Ils peuvent être déterminés à partir de la solution d'équations différentielles bien connues dans la littérature traitant les semiconducteurs qui sont: l'équation de Poisson et les deux équations de continuité des électrons et des trous. Ces équations rendent compte des phénomènes de conduction dans le volume du semiconducteur et aussi dans les régions sièges de charge d'espace. A cause de l'aspect non linéaire de ces équations, il est impossible de résoudre analytiquement le système d'équations et l'emploi des méthodes numériques s'avère indispensable. Parmi ces programmes de simulation, on cite : SCAPS, PC1D, AFORSHET, AMPS-1D, ...etc.

Le logiciel commercial PC1D (Version 5) de l'UNSW (Australie) est un outil de simulation générale et il très performant pour décrire le comportement électrique des dispositifs à matériaux semiconducteurs cristallins. Ce logiciel est particulièrement conçu pour la simulation des dispositifs photovoltaïques et il tient compte de tous les facteurs pouvant limiter les performances photoélectriques dans les cellules solaires (réflexions externes, texturisation, recouvrement de la surface,... etc) mis à part des facteurs primordiaux qui sont: l'épaisseur, le dopage et la vitesse de recombinaison des régions du front et de la base.

L'exploitation du logiciel PC1D, nous a conduits à simuler le comportement photoélectrique des jonctions PN à base d'InGaP, GaAs et Ge. Ceci se fait à partir de la simulation numérique de la caractéristique courant-tension I-V sous les conditions d'éclairement solaire AM1.5. Notre investigation est de prévoir la sensibilité des paramètres photovoltaïques de sortie tels que le courant de court-circuit ( $I_{CC}$ ), le rendement de conversion

électrique ( $\eta$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) et le facteur de forme (FF) ainsi que la réponse spectrale en fonction des paramètres propre au dispositif [5].

## 5.2 Logiciel PC1D

Le logiciel de simulation numérique des cellules solaires PC1D « Personal Computer One Dimension » a une réputation internationale dans le domaine du photovoltaïque. Il a été développé à l'université New South Wales de Sydney en Australie qui est l'une des pionnières dans ce domaine. Son utilisation est simple et pratique. Il permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque en fonction des matériaux utilisés, tout en jouant sur les paramètres (épaisseur, surface, dopage, etc.) des structures.

La statistique des porteurs dans PC1D 5.9 est basée sur l'approximation de Boltzmann, et plusieurs modèles PV spécifiques ont été développés pour être utilisés dans ce cadre. Cependant, les statistiques de Fermi-Dirac (F-D) devraient généralement être utilisées avec un modèle correct pour la structure de bande et la densité d'états pour obtenir des résultats de simulation corrects, en particulier dans des régions fortement dopées comme les émetteurs des cellules solaires.

### 5.2.1. Aperçu du logiciel

Le PC1D est un logiciel qui permet la résolution numérique à une dimension, du système d'équations de transport dans les dispositifs à semiconducteurs [6], soit:

$$\text{div}(\varepsilon \overrightarrow{\text{grad}}\varphi) = -\rho \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{q} \text{div}\overrightarrow{J}_n = U_n - G_{opt} \quad (5.2)$$

$$-\frac{1}{q} \text{div}\overrightarrow{J}_p = U_p - G_{opt} \quad (5.3)$$

L'équation (5.1) représente l'équation de Poisson qui détermine le comportement électrostatique dans le dispositif d'étude.

Les équations (5.2) et (5.3) représentent respectivement les deux équations de continuité des électrons et des trous qui régissent les phénomènes de conduction électrique dans le dispositif.

La figure 5.2 représente l'interface du logiciel PC1D, montrant la page d'édition qui regroupe tous les paramètres technologiques choisis dans les différentes régions du dispositif d'étude. En plus, l'affichage des paramètres photovoltaïques de sortie (courant de court-circuit  $I_{CC}$ , la puissance de sortie maximale  $P_m$  et la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ ) est donné en dernier dans le cas des jonctions sous éclairement solaire.

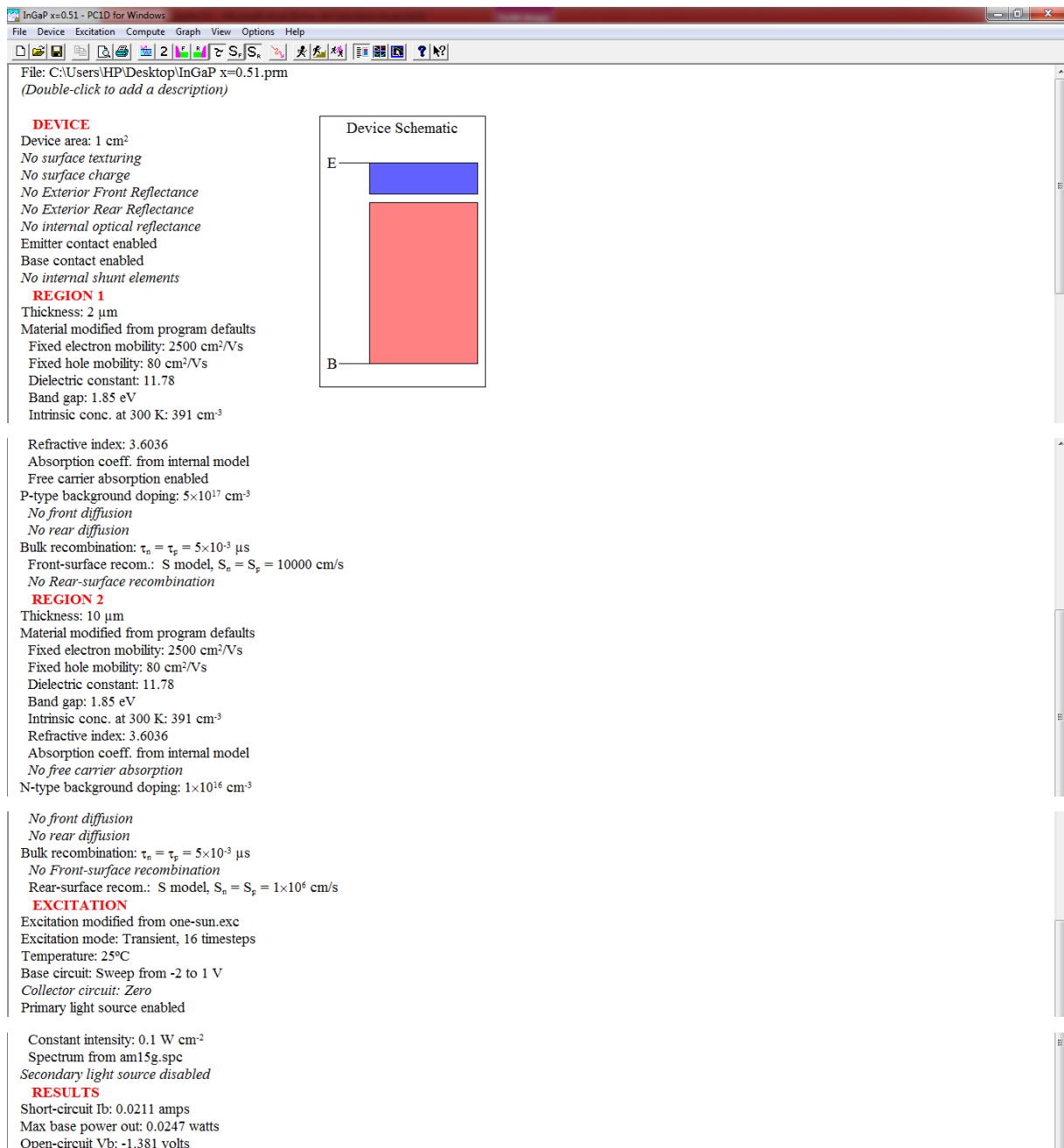
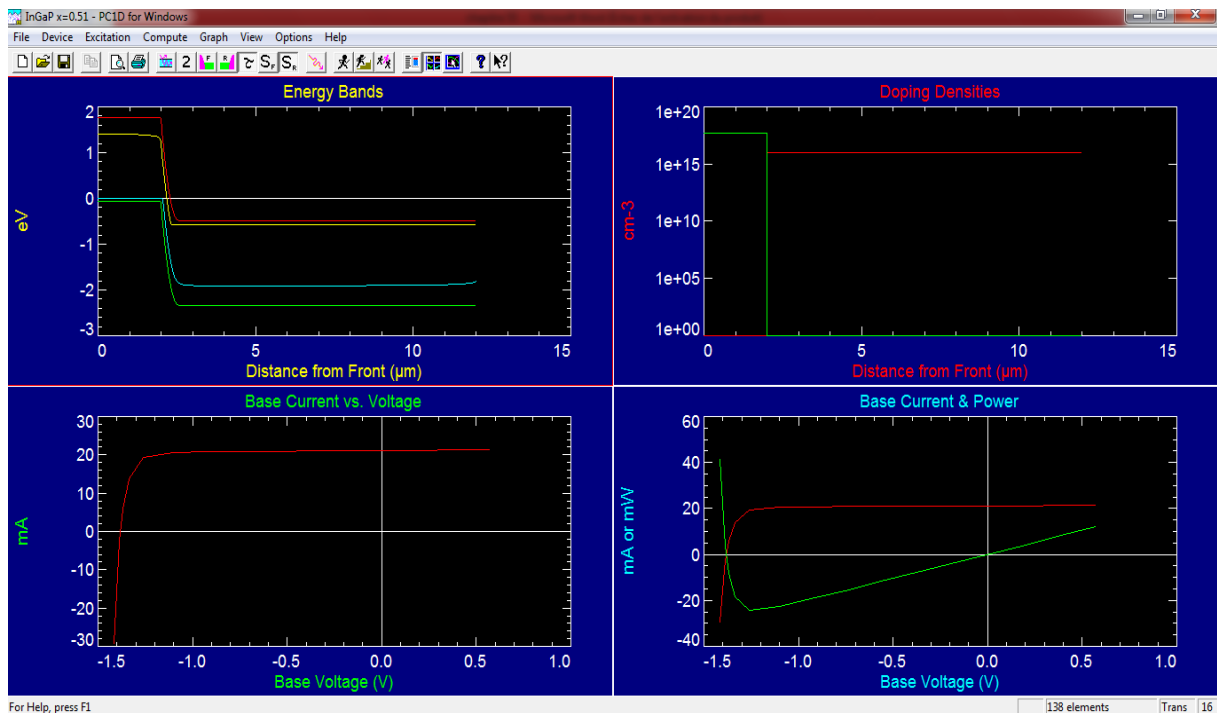


Figure 5.2: Présentation de l'interface du logiciel PC1D version 5.9

L'exécution du PC1D permet de visualiser le tracé par exemple du potentiel électrostatique, du diagramme de bandes d'énergie, de la concentration des porteurs libres ainsi que les caractéristiques courant-tension I-V en direct ou en inverse et la puissance dans le cas des dispositifs à jonctions.

La figure 5.3 montre la possibilité de visualiser en interactifs quatre graphes en même temps. Ce logiciel permet aussi de définir d'autres graphes qu'on peut visualiser individuellement ou avec d'autres.



*Figure 5.3: Présentation de l'interface du logiciel PC1D montrant quatre graphes.*

### 5.2.2. Paramètres du dispositif (Device)

Les paramètres du dispositif sont:

- Aire du dispositif (Device): la surface du dispositif est très importante car elle influe sur le photocourant d'une manière appréciable. Dans notre simulation, nous avons choisi une surface de  $1 \text{ cm}^2$ .
- Les deux faces sont considérées comme neutres, du fait qu'il n'y a pratiquement pas de charges aux interfaces, c.à.d. qu'il n'y a pas de barrière de potentiel aux surfaces.

### 5.2.3. Paramètres des régions

Les paramètres des régions sont:

- L'épaisseur de l'émetteur est relativement mince par rapport à la base.

- Le matériau utilisé: les paramètres qui le décrivent, sont:
  - La mobilité.
  - La constante diélectrique.
  - L'énergie de gap (eV).
  - La concentration intrinsèque ( $\text{cm}^{-3}$ ).
  - L'indice de réfraction.
- Type et concentration de dopage: de type n ou p, la concentration maximale est de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ce logiciel présente quatre profils de dopages: le profil uniforme, le profil exponentiel, le profil gaussien et le profil erfc. Dans notre étude on a sélectionné le profil uniforme.
- Les recombinaisons en volume: le modèle utilisé est basé sur la statistique de Read-Shockley-Hall décrivant les recombinaisons par pièges, situées dans la bande de valence.
- Les recombinaisons face avant et arrière.

#### 5.2.4. Paramètres d'excitation

Pour les paramètres d'excitation, on a:

- Deux fichiers intégrés dans le logiciel permettent de simuler la caractéristique courant-tension et autres caractéristiques en utilisant le fichier «One-Sun.exc», ou la réponse spectrale en utilisant le fichier «Scan-Qe.exc».
- Le mode d'excitation: il y a trois modes d'excitation (en équilibre, stationnaire et transitoire). Pour une bonne simulation numérique, le mode transitoire est vivement recommandé.
- Dans la plus part des cas on choisit la température ambiante,  $T = 25^\circ\text{C}$ .
- Il y a deux sources de Thevenin identiques, l'une pour la base et l'autre pour le collecteur.
- Seulement la face avant est éclairée (côté N), par un flux lumineux d'une intensité de  $0.1 \text{ W/cm}^2$ . Pour avoir la réponse spectrale, le logiciel fait un balayage sur l'intervalle de longueurs d'onde compris entre [200 - 1200] nm. Pour avoir la caractéristique, il utilise directement le fichier d'aire masse «am1.5g.spc». La seconde source est désactivée, car la face arrière n'est pas éclairée dans notre cas.

Le tableau ci-dessous (tableau 5.1) justifie les différents fichiers utilisés durant l'exécution du Pc1D.

Paramètres du dispositif (Device)	Les paramètres des régions	Les Paramètres d'excitation
-Surface texturée -Charges aux interfaces, -Les couches antireflets -Réflectance optique interne -Connexion de circuit -Résistances shunt	-L'épaisseur de l'émetteur -Paramètres de matériau -Type de dopage et profil de dopages -Recombinaisons en volume -Recombinaisons face avant et arrière	-One-sun_updated. -Scan -qe. exc -Le mode d'excitation (en équilibre, stationnaire et transitoire) -La température -Sources de Thevenin -Intensité lumineux

**Tableau 5.1 :** Les différents fichiers utilisés durant l'exécution du Pc1D.

### 5.2.5. Les résultats

Les résultats que nous pouvons visualiser en utilisant le fichier d'excitation «One-Sun.exc» sont:

- La valeur du courant de court-circuit  $I_{CC}$ .
- La valeur de la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$ .
- La valeur de la puissance maximale.

Le fichier «Scan-Qe.exc» permet le calcul de la réponse spectrale.

Les résultats que nous pouvons visualiser sont présentés dans le tableau 5.2 :

Fichier d'excitation	
«One-Sun.exc»	«Scan-Qe.exc»
- La valeur du courant de court-circuit $I_{CC}$ . - La valeur de la tension en circuit ouvert $V_{CO}$ . - La valeur de la puissance maximale $P_{max}$ .	-Réponse spectrale

**Tableau 5.2 :** Les différents résultats visualisés.

### 5.3 Méthode de calcul

Pour le calcul des performances de sortie, les valeurs des propriétés physiques déjà installées dans PC1D par défaut, ont été utilisées en tant que paramètres des sous-cellules GaAs et Ge. Etant donné que les paramètres physiques de l' $In_{0.5}Ga_{0.5}P$  ne sont pas installés dans le logiciel PC1D, on a eu recours à évaluer certains à partir de équations définies dans le chapitre 2, d'autres calculés par Wien2k dans le chapitre 4 et d'autres tirés de quelques références [7, 8].

### 5.3.1 Paramètres des différentes régions

Les paramètres physiques spécifiques de l' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , du GaAs et Ge sont regroupés dans le tableau 5.3 et 5.4.

<b>Paramètres <math>\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}</math></b>	
Constante diélectrique $\epsilon_r$	11.05 Valeur calculée
Coefficient d'absorption $\alpha$	Valeur calculée
Mobilité des électrons (300 K) $\mu_e$	2500 (min), 3000 (max) $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [7]
Mobilité des trous (300 K) $\mu_h$	80 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [7]
Energie du gap $E_G$	1.909 eV Valeur calculée
Affinité électronique $\chi$	4.47 eV
Densité d'état des trous $N_V$	$1.45 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Densité d'état des électrons $N_C$	$6.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
Concentration des porteurs (300K)	1200 $\text{cm}^{-3}$ [7]
Indice de réfraction n	2.8 Valeur calculée
Durée de vie des électrons $\tau_n$	50 ns [8]
Durée de vie des trous $\tau_p$	100 ns [8]
<b>Paramètres GaAs</b>	
Durée de vie des électrons $\tau_n$	15 $\mu\text{s}$ [8]
Durée de vie des trous $\tau_p$	10 $\mu\text{s}$ [8]
<b>Paramètres Ge</b>	
Durée de vie des électrons $\tau_n$	300 $\mu\text{s}$ [9]
Durée de vie des trous $\tau_p$	300 $\mu\text{s}$ [9]

**Tableau 5.3:** Paramètres physiques spécifiques de l' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , du GaAs et du Ge.

Le tableau 5.4 rappelle les propriétés physiques et optiques du GaAs et du Ge installés dans le logiciel Pc1D à 300K.

Propriétés	GaAs	Ge
Constante diélectrique $\epsilon_r$	13.18	16.0
$N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$4.7 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{19}$
$N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.29 \times 10^{19}$	$5 \times 10^{18}$
Affinité électronique (eV)	4.07	4.0
Energie du Gap à 300K (eV)	1.42	0.66
Concentration intrinsèque ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{10}$	$2.4 \times 10^{13}$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	8500	3900
Mobilité des trous ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	400	1900
Indice de réfraction	3.30	3.97
coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	$8 \times 10^5$	$2 \times 10^6$

**Tableau 5.4 :** Propriétés physiques et optiques du GaAs et du Ge installés dans le Pc1D à 300K (voir chapitre II).

### 5.3.2 Présentation de la cellule solaire triple jonction

Il existe généralement deux méthodes pour empiler plusieurs cellules. Le plus commun est d'intégrer les sous-cellules de manière monolithique avec des jonctions tunnel. Les cellules sont naturellement connectées en série et seulement deux terminaux existent dans ce type de conception. L'autre méthode est de connecter les sous-cellules physiquement séparées en utilisant plusieurs connexions. C'est ce qu'on appelle les cellules solaires empilées mécaniquement (MSSC: Mechanically stacked solar cells). Par rapport aux cellules solaires à jonctions multiples empilées monolithiquement, l'approche des jonctions empilables mécaniquement permet plus liberté de conception des cellules et de choix des matériaux.

Mécaniquement les sous-cellules empilées sont connectées électriquement les unes aux autres avec des conducteurs formant deux, trois ou plusieurs terminaux.

Au stade actuel, les deux configurations d'empilement, monolithique et mécanique, sont explorées simultanément et aucune configuration n'a surpassé l'autre.

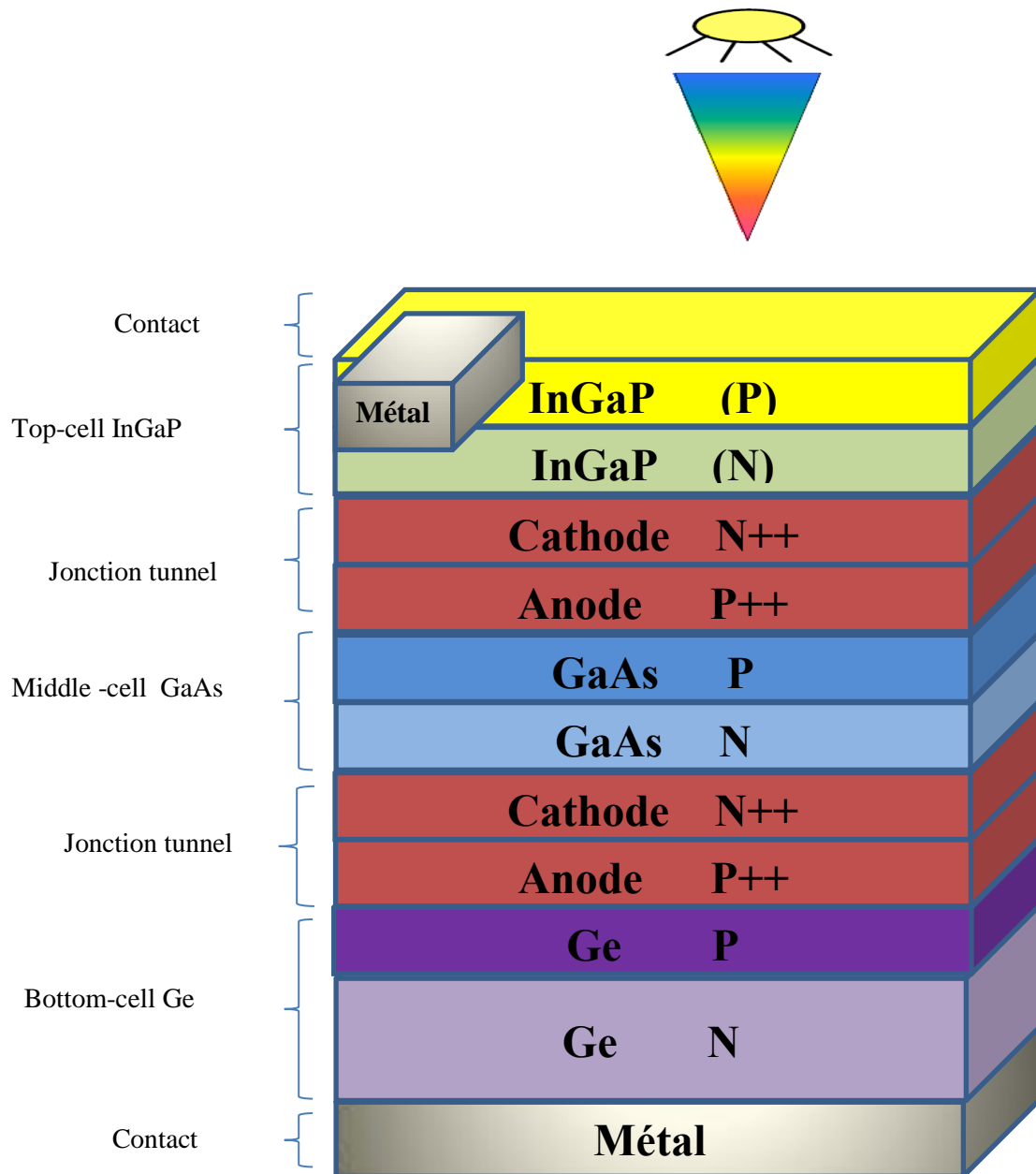
#### 5.3.2.1 Cellule solaire monolithique triple jonction

Parmi les critères de choix des matériaux semiconducteurs est leur énergie de gap qui permet de couvrir une plus large gamme du spectre solaire. La figure 5.4 représente la structure d'une cellule monolithique triple-jonction InGaP/GaAs/Ge.

Elle est constituée de:

Cellule supérieure (Top-cell) à base P-InGaP/N-InGaP

- Jonction tunnel  $N^{++}$ -GaAs/ $P^{++}$ -GaAs.
- Cellule inférieure (Middle-cell) à base P-GaAs/N-GaAs
- Jonction tunnel  $N^{++}$ -GaAs/ $P^{++}$ -GaAs
- Cellule inférieure (Bottom-cell) à base P-Ge/N-Ge.



**Figure 5.4 :** Structure de la cellule solaire monolithique à triple jonction.

Dans cette configuration la cellule solaire est construite à partir d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  (1.909 eV), de GaAs (1.45 eV) et de Ge (0.7 eV). Le Platine (Pt) peut constituer le contact de la face avant et le Titane (Ti) celui de la face arrière.

La première sous-cellule  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  correspond à la couche la plus mince, tandis que la dernière sous cellule (Ge) qui reçoit seulement une petite quantité de l'intensité initiale  $I_0$  correspond à la couche la plus épaisse de la cellule solaire afin d'absorber le plus de photons.

Le décalage du réseau (paramètre de réseau) entre deux sous cellules adjacentes peut entraîner une perte ou une dissipation importante de l'énergie pendant le processus de production de la cellule solaire.

L'interconnexion entre les jonctions de la cellule monolithique est assurée par une jonction tunnel ce phénomène a été découvert par L. Esaki [10]. La zone de déplétion se rétrécit et le niveau de Fermi va se trouver dans les bandes elles-mêmes à cause du dopage élevé ceci permet aux électrons de percer un tunnel à travers la barrière.

La jonction tunnel a pour but d'assurer un bon couplage optique et électrique entre les structures de la cellule tandem (top-cell et middle-cell, middle-cell et bottom cell) (figure 5.4). C'est aussi une des diodes mais de sens inverse aux diodes destinées à la production de courant. Cette jonction doit vérifier les conditions suivantes :

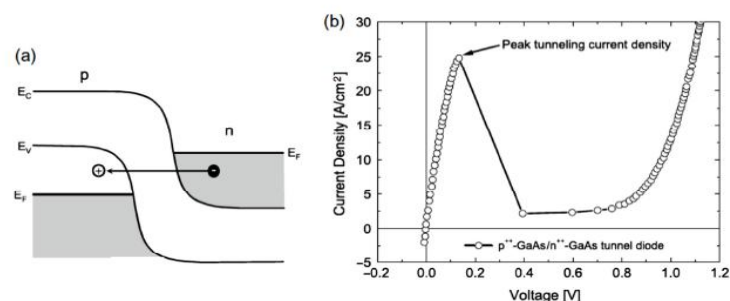
- Son épaisseur est très faible (20 nm) ceci pour minimiser l'absorption.
- Son dopage est très élevé de sorte que les électrons peuvent passer pas effet tunnel d'une photodiode à une autre.

- Le courant de la cellule supérieure est très inférieure au courant Pic de la jonction tunnel pour rester dans le régime linéaire (ohmique) de la caractéristique I-V de la diode tunnel.

- Sa résistance est très faible ( $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour que la chute de tension aux bornes de la jonction tunnel soit très faible ( $< 10 \text{ mV}$ ).

- De plus son gap est suffisamment grand pour laisser passer la lumière vers la photodiode suivante.

Par exemple la jonction tunnel entre le InGaP et le GaAs est faite d'une jonction  $P^{++}\text{-GaAs}/N^{++}\text{-GaAs}$  (Figure 5.5) [11-13].



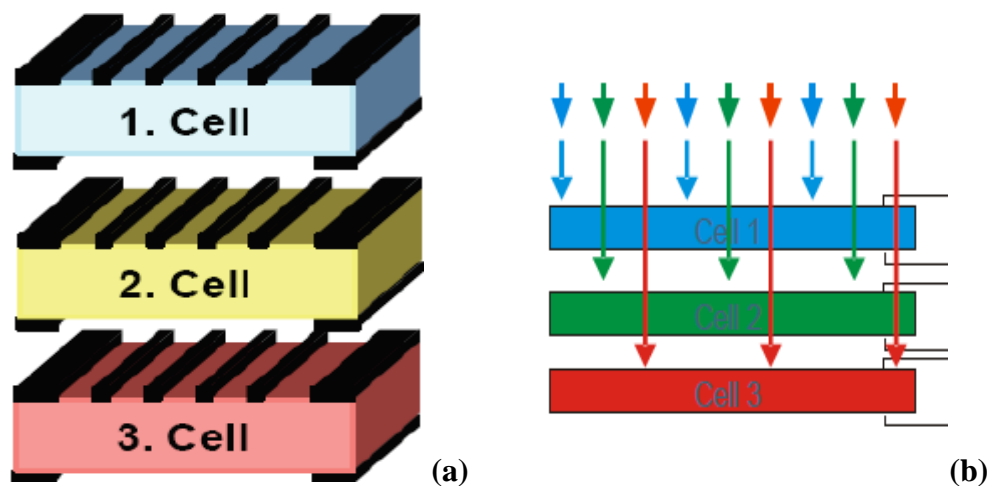
**Figure 5.5 :** Caractéristique de la jonction tunnel, (a) Schéma du diagramme de bande, (b) caractéristique I-V expérimentale de la diode tunnel  $P^{++}\text{-GaAs}/N^{++}\text{-GaAs}$  avec  $I_{PIC} = 25 \text{ A/cm}^2$  [14].

### 5.3.2.2 Cellule solaire triple jonctions empilées mécaniquement

L'amélioration des performances des cellules solaires monolithiques à multi-jonctions est limitée par des inconvénients par exemple de désaccord de maille du réseau cristallin entre les matériaux, croissance épitaxiale avec une couche tampon graduée, fiabilité des jonctions tunnel, .....etc.

Les cellules solaires empilées mécaniquement (MSSC) peuvent remédier à ces inconvénients et offrent une voie alternative à l'intégration du Ge avec les cellules solaires III-V. Plus important encore, pour empiler «mécaniquement» les trois sous-cellules de l'époxy à durcissement UV a été utilisée. La couche époxy réduit la perte optique induite par le décalage des indices de réfraction dans les structures [15, 16].

Cette structure avec six terminaux supprime la restriction de courant et les sous-cellules peuvent être connectées en série ou en parallèle (figure 5.6).

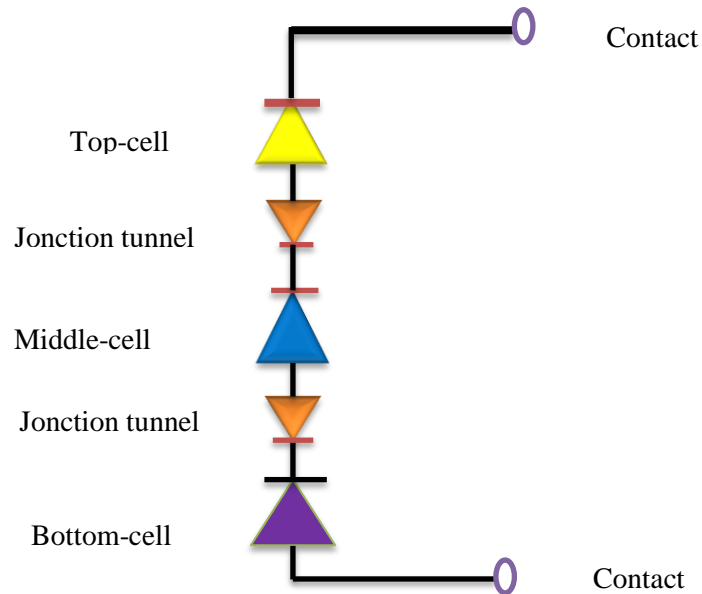


*Figure 5.6 : Cellules solaires triple jonctions empilées mécaniquement InGaP-cell1, GaAs-cell2 et Ge-cell3 : (a) Présentation des trois sous cellules, (b) Schéma des sous cellules avec les six terminaux [15, 16].*

### 5.3.3 Modèle électrique

Le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque tandem InGaP/GaAs/Ge est illustré par la figure 5.7.

Pour les cellules solaires empilées mécaniquement, la diode tunnel est remplacée par un simple fil de connexion dans le circuit électrique.



**Figure 5.7 :** Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque tandem InGaP/GaAs/Ge.

Le courant de court-circuit  $I_{CC}$  de la cellule solaire à triple jonction correspond au plus faible courant délivré par la cellule supérieure (InGaP) et la tension du circuit ouvert  $V_{CO}$  est la somme des tensions  $V_{OCi}$  des trois sous cellules [17].

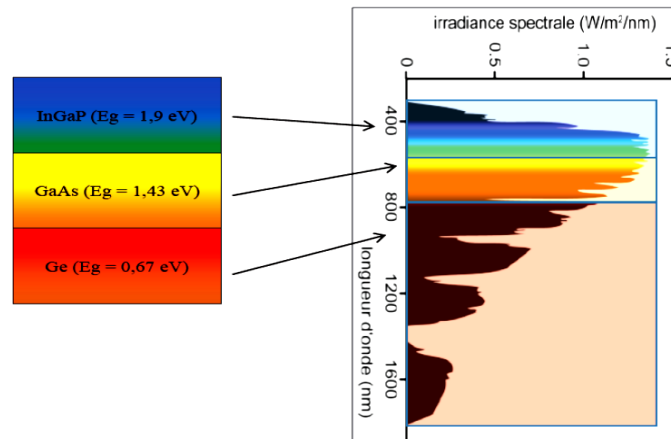
$$I_{cc} = \min I_{sc,i} \quad (5.4)$$

et

$$V_{oc} = \sum_i V_{oc,i} \quad (5.5)$$

L'indice  $i$  correspond à chacune des sous cellules constituant la cellule solaire.

Dans ce modèle l'absorption multicouche du rayonnement solaire par la cellule solaire est illustrée sur la figure 5.8. La sous cellule InGaP ne répond qu'à un rayonnement de haute énergie en dessous de 690 nm. La sous cellule GaAs répond à un rayonnement d'énergie moyenne inférieure à 920 nm, alors que la sous cellule Ge répond à un rayonnement à faible énergie en dessous de 1860 nm.



**Figure 5.8 :** L'étendue du spectre solaire que la cellule peut absorber grâce aux trois types de matériaux [18].

Théoriquement, pour minimiser le rayonnement perdu, on peut mettre autant de couches que possible.

Pour de telles interconnexions, concernant les cellules solaires empilées mécaniquement, le courant doit passer d'une couche semiconductrice de type n à une couche semiconductrice de type p et les jonctions tunnel doivent avoir l'approche typique pour joindre les cellules solaires empilées. La jonction tunnel la plus difficile relie la cellule solaire supérieure à la cellule solaire sous-jacente, la jonction de connexion doit être transparente aux longueurs d'onde collectées par les cellules sous-jacentes.

## 5.4 Simulation des sous cellules

Le Pc1D ne permettant pas de simuler la structure de la cellule solaire monolithique à triple jonction InGaP/GaAs/Ge, nous avons opté pour la simulation et l'optimisation de chaque sous-cellule séparément. L'empilement des sous-cellules se fera de manière mécanique.

L'optimisation se fera en fonction de la variation des paramètres technologiques, en particulier l'épaisseur et le dopage, concernant la cellule supérieure Top-cell, la cellule du milieu Middle-cell et la cellule inférieure Bottom-cell correspondantes à des cellules solaires à jonction PN.

Dans notre étude, les caractéristiques I-V sont simulées dans les conditions standards : un spectre AM1.5G, sous un éclairement de  $1000\text{W/m}^2$  et une température de  $25^\circ\text{C}$  [19].

### 5.4.1 Les paramètres appliqués au dispositif entier

Les paramètres qui s'appliquent au dispositif entier incluent:

#### 1. Le contact ohmique

Dans le logiciel Pc1D le contact ohmique est supposé parfait.

#### 2. La vitesse de recombinaison en surface

Les vitesses de recombinaison en face avant et face arrière correspondent à  $S_n$  (cm/s) pour les électrons et  $S_p$  (cm/s) pour les trous pour une jonction PN.

#### 3. Le coefficient de réflexion

Les coefficients de réflexion de la lumière face avant et face arrière sont notés :

$R_F$ : coefficient de réflexion en  $x=0$  (réflexion sur face avant : front).

$R_B$  : coefficient de réflexion à en  $x=L$  (réflexion sur face arrière : base)

On suppose la réflexion nulle ( $R_F=0$ ) en face avant et totale ( $R_B=1$ ) en face arrière.

Les paramètres appliqués au dispositif entier pour les trois différents matériaux de la cellule tandem sont résumés dans le tableau 5.5.

Paramètres	Surface avant			Surface arrière		
	InGaP	GaAs	Ge	InGaP	GaAs	Ge
$\Phi_M$ (eV)	Pt	Pt	Pt	Ti	Ti	Ti
$S_n$ (cm/s)	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	--	--	--
$S_p$ (cm/s)	--	--	--	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^6$
$R_F$	0	0	0	--	--	--
$R_B$	--	--	--	1	1	1

**Tableau 5.5 :** Paramètres appliqués au dispositif entier :  $\Phi_M$ : le travail de sortie du métal (platine face avant et titane face arrière),  $S_n$ : la vitesse de recombinaison face avant (Front),  $S_p$ : la vitesse de recombinaison face arrière (Base),  $R_F$ : coefficient de réflexion au niveau du front (face avant),  $R_B$ : coefficient de réflexion au niveau de la base (face arrière).

### 5.4.2 Les paramètres technologiques

Le tableau 5.6 regroupe tous les paramètres technologiques (valeurs par défaut et étendu de variation) pour chaque région de la cellule solaire tandem : Top-cell, Middle-cell et bottom-cell.

Paramètres	Valeurs par défaut	Etendu de variation
Epaisseur InGaP région P ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.05-1
Epaisseur InGaP région N ( $\mu\text{m}$ )	3	0.5-3
Epaisseur GaAs région P ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.05-1
Epaisseur GaAs région N ( $\mu\text{m}$ )	3	0.5-3
Epaisseur Ge région P ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.1-1
Epaisseur Ge région N ( $\mu\text{m}$ )	5	5-100
Dopage InGaP région P ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{18}$	$3 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19}$
Dopage InGaP région N ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17}$
Dopage GaAs région P ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{19}$
Dopage GaAs région N ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{17}$
Dopage Ge région P ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{19}$
Dopage Ge région N ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{18}$

**Tableau 5.6:** Valeurs des paramètres technologiques de la simulation numérique.

### 5.4.3 Résultats

Les résultats que nous pouvons visualiser en utilisant le fichier d'excitation «One-Sun.exc» sont:

- La valeur du courant de court-circuit  $I_{CC}$ .
- La valeur de la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$ .
- La valeur de la puissance maximale  $P_{max}$ .

Le fichier «Scan-Qe.exc» permet le calcul de la réponse spectrale.

## 5.5 Simulation de la cellule supérieure Top-cell-InGaP

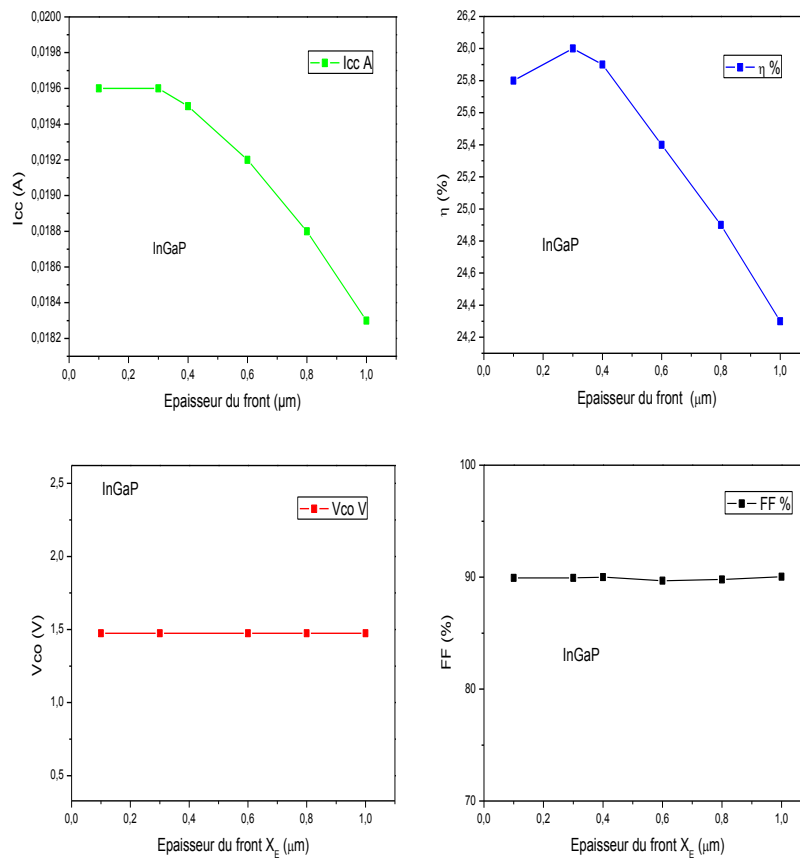
### 5.5.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule InGaP (P)/InGaP (N)

L'optimisation des grandeurs de sortie (courant de court-circuit, tension de circuit ouvert, facteur de forme et rendement de conversion) ainsi que la réponse spectrale se fera en fonction des paramètres technologiques concernant le front et la base dans une cellule solaire à jonction PN, en particulier l'épaisseur et le dopage.

#### 5.5.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche InGaP (P)

##### 5.5.1.1.1 Effet de l'épaisseur du front InGaP (P) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence de l'épaisseur du front sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire à jonction PN est représentée dans la figure 5.9.

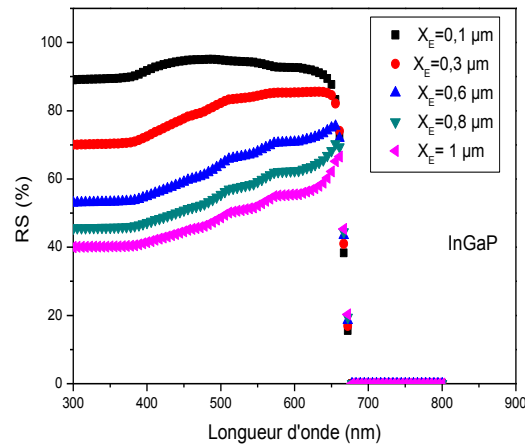


**Figure 5.9:** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{CO}$ ,  $FF$ ) en fonction de l'épaisseur du front pour la cellule supérieure Top-cell - $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

On remarque que le photocourant ( $I_{CC}$ ) et le rendement ( $\eta$ ) diminuent jusqu'à 1 μm d'épaisseur de InGaP (P) par contre la tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) reste constante lorsque l'épaisseur de InGaP (P) augmente. Pour les faibles épaisseurs du front les porteurs minoritaires photogénérés parviennent facilement à atteindre la ZCE et par suite peuvent contribuer au photocourant total. Mais si l'épaisseur de l'InGaP (P) croît, ces photoporteurs se recombinent avant d'atteindre cette zone et le photocourant diminue. Le facteur de forme ( $FF$ ) est pratiquement constant il a une valeur moyenne de 90 %.

### 5.5.1.1.2 Effet de l'épaisseur du front InGaP (P) sur la réponse spectrale

Le choix de l'épaisseur peut être aussi expliqué par le tracé de la réponse spectrale qui est donnée par la figure 5.10. Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 670 nm pour l'InGaP.



**Figure 5.10:** Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front pour cellule supérieure Top-cell-In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P.

En réduisant l'épaisseur du front à une valeur inférieure ou égale à 0.1 µm on a un rendement de collecte supérieur à 90 % dans l'intervalle de longueur d'onde [300-670] nm. Pour des épaisseurs élevées le rendement de collecte diminue. Rappelons que cette dernière est proportionnelle au photocourant.

### 5.5.1.2 Effet du dopage de la couche InGaP (P)

#### 5.5.1.2.1 Effet du dopage du front InGaP (P) sur les grandeurs photovoltaïques

Le dopage du front est un paramètre technologique très important pour optimiser les grandeurs photovoltaïques. L'influence de ce dernier est illustrée dans la figure 5.11.

On remarque que le photocourant ( $I_{CC}$ ) diminue. Le rendement ( $\eta$ ) et la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) augmentent avec le dopage. Le facteur de forme (FF) a une valeur moyenne de 89%.

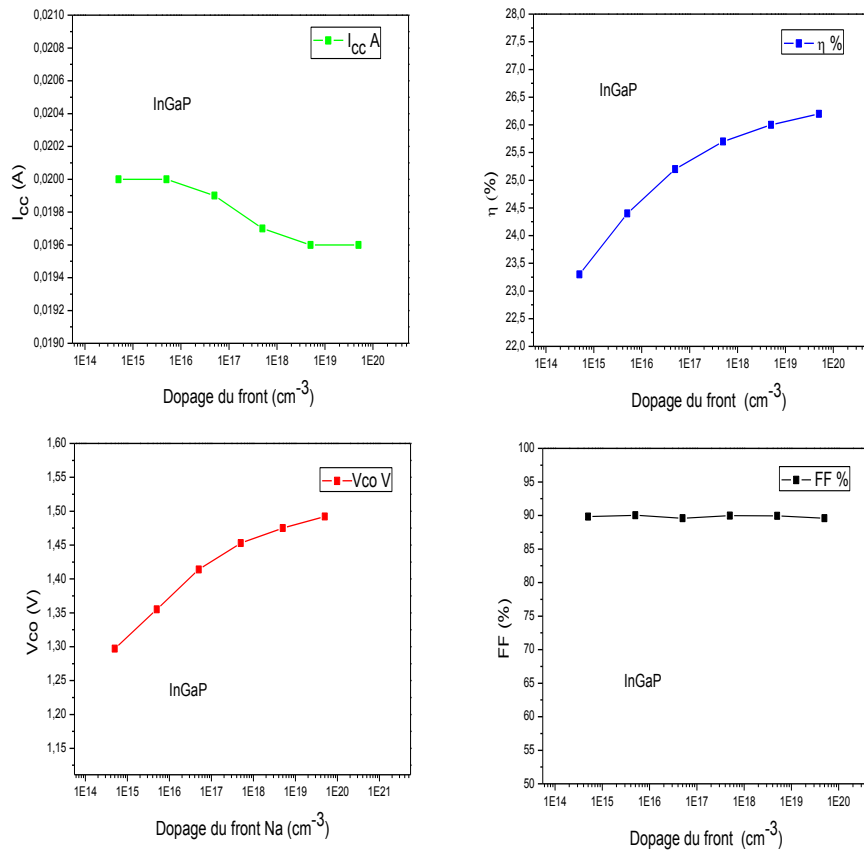


Figure 5.11 : Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{cc}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction Du dopage du front pour la cellule supérieure Top-cell -In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P.

### 5. 5.1.2.2 Effet du dopage de front InGaP (P) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction du dopage du front est illustrée dans la figure 5.12.

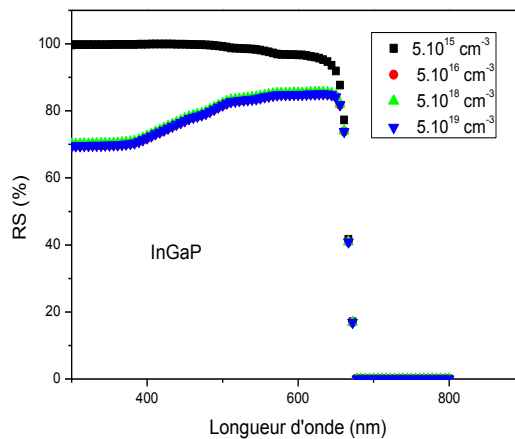
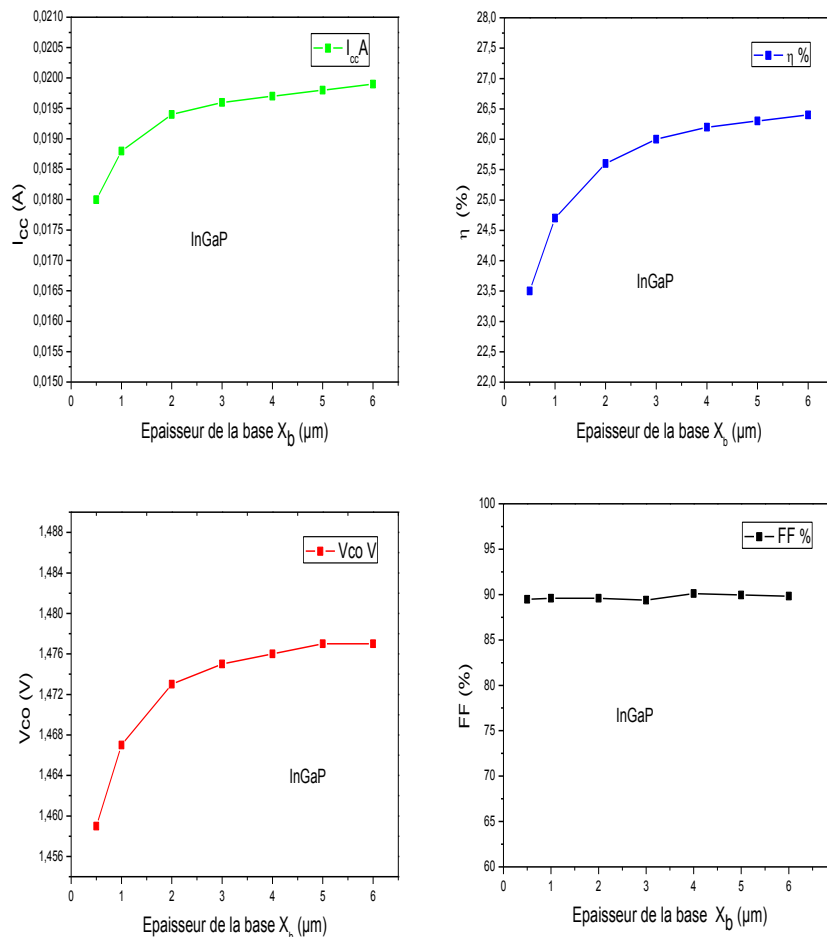


Figure 5.12 : Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde pour différentes dopage du front pour la cellule supérieure Top-cell -In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P.

### 5.5. 1.3 Effet de l'épaisseur de la couche InGaP (N)

#### 5.5.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base InGaP (N) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence de l'épaisseur de la base sur les grandeurs photovoltaïques est illustrée dans la figure 5.13.

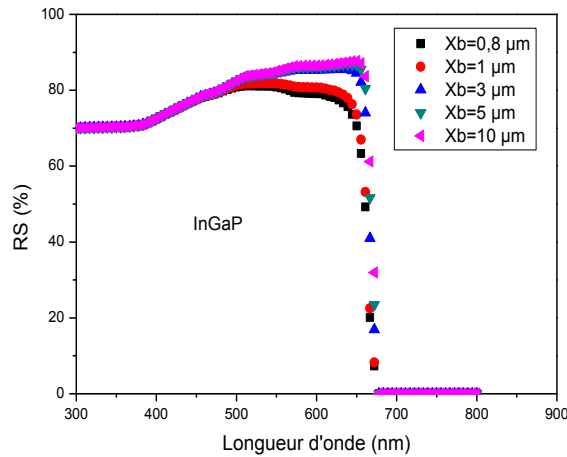


**Figure 5.13 :** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base pour la cellule supérieure Top-cell - $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ .

On remarque que le photocourant ( $I_{CC}$ ), le rendement ( $\eta$ ) et la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) augmentent avec l'épaisseur de la base. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant, il a une valeur moyenne de 89 %.

### 5.5.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base InGaP (N) sur la réponse spectrale

Le choix de l'épaisseur peut aussi être expliqué par le tracé de la réponse spectrale qui est donnée dans la figure 5.14.



**Figure 5.14:** Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs de la base pour la cellule supérieure Top-cell - $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 670 nm pour l'InGaP. La réponse spectrale diminue avec la diminution de l'épaisseur de la base.

### 5.5.1.4 Effet du dopage de la couche InGaP (N)

#### 5.5.1.4.1 Effet du dopage de la base InGaP (N) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence du dopage de la base sur les grandeurs photovoltaïques est illustrée dans la figure 5.15.

Le dopage de la base influe sur les paramètres de sortie de la cellule supérieure. La tension de circuit ouvert augmente et se stabilise à partir d'un dopage de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et le rendement augmente, atteint un maximum à partir de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  puis diminue. Par contre le courant de court-circuit diminue. Le facteur de forme FF est de l'ordre 89%.

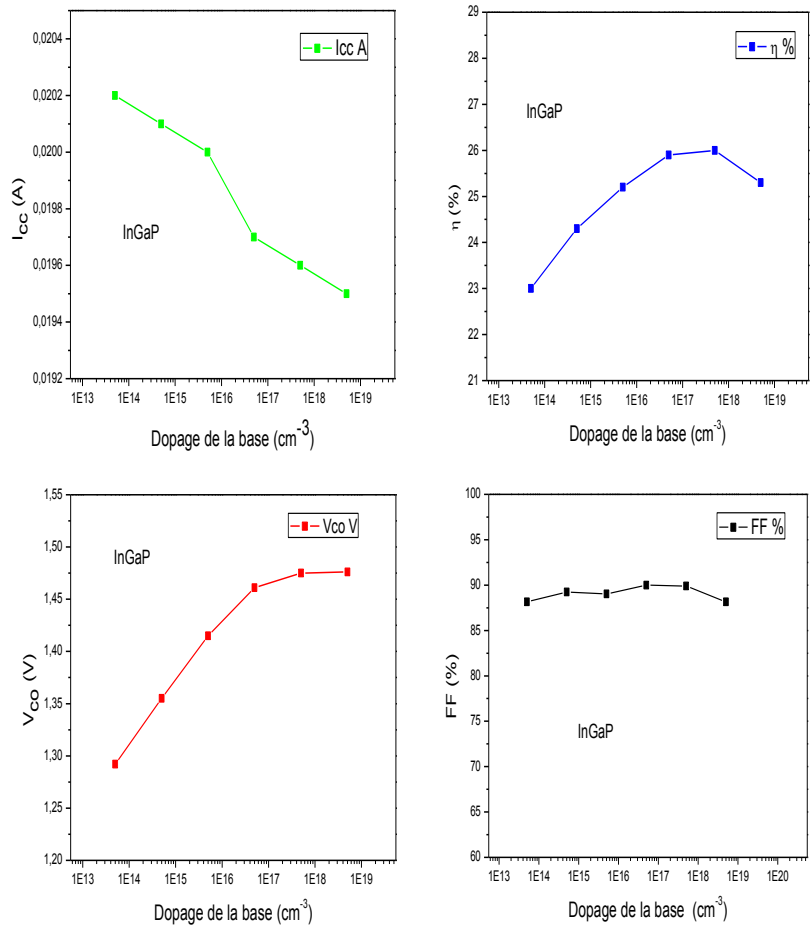


Figure 5.15: Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{cc}, \eta, V_{co}, FF$ ) en fonction du dopage de la base pour la cellule supérieure Top-cell - $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

### 5.5.1.4.2 Effet du dopage de la base InGaP (N) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction du dopage de la base est illustrée dans la figure 5.16.

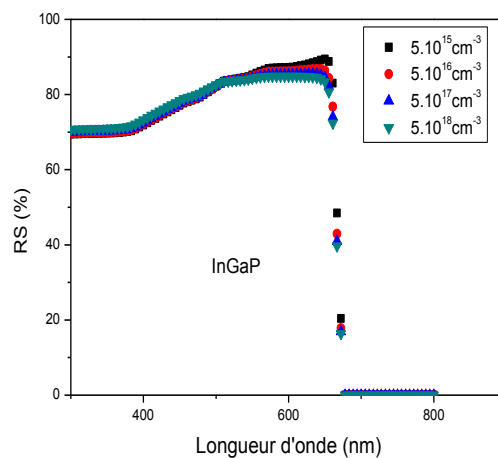
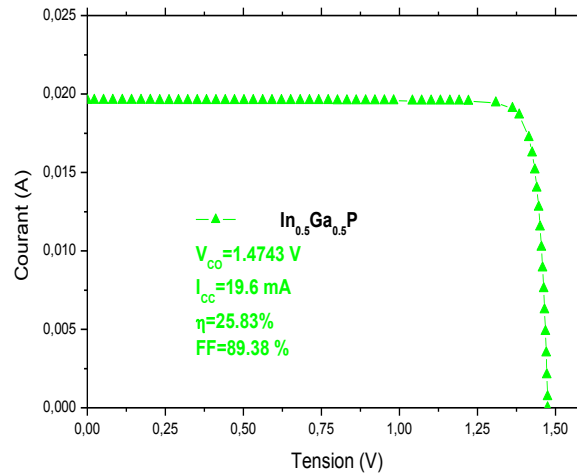


Figure 5.15: Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes valeurs du dopage de la base pour la cellule supérieure Top-cell - $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

### 5.5.2 Caractéristique I(V) de la cellule solaire supérieure Top-cell- InGaP.

La figure 5.16 représente la caractéristique courant-tension de la cellule supérieure InGaP optimisée avec  $X_E=0.3 \mu\text{m}$ ,  $X_b=6 \mu\text{m}$ ,  $N_d=5.10^{19}\text{cm}^{-3}$  et  $N_a=5.10^{17}\text{cm}^{-3}$ .



**Figure 5.16 :** Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire supérieure Top-cell- $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  optimisée.

L'analyse des résultats montre que les meilleures grandeurs photovoltaïques pour la cellule solaire supérieure Top-cell-InGaP obtenus sont:  $I_{CC} = 19.6 \text{ mA}$ ,  $V_{CO} = 1.4743 \text{ V}$ ,  $\eta = 25.83 \%$  et  $FF = 89.38 \%$ .

Le tableau 5.7 illustre les performances de sortie pour la cellule solaire supérieure Top-cell-InGaP simple jonction en comparaison avec les résultats de la référence [20].

	$I_{CC}$ [mA]	$V_{CO}$ [V]	FF [%]	$P_{MAX}$ [W]	$\eta$ [%]
<b>InGaP Pc1D Nos résultats</b>	<b>19.6</b>	<b>1.4743</b>	<b>89.38</b>	<b>0.0258</b>	<b>25.8</b>
<b>InGaP SCAPS [20]</b>	<b>16.32</b>	<b>1.346</b>	<b>89.81</b>	<b>0.0197</b>	<b>19.73</b>

**Tableau 5.7:** Performances de sortie de la cellule supérieure Top-cell- $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  optimisée: Nos résultats en comparaison avec les résultats de la référence [20].

Nos résultats obtenus par le logiciel PC1D présentent de meilleurs paramètres de sortie comparés à ceux obtenus par le logiciel SCAPS mais restent dans le même ordre de grandeurs.

### 5.5.3 Réponse spectrale de la cellule supérieure Top-cell-InGaP

La réponse spectrale de la cellule solaire supérieure Top-cell-InGaP simple jonction optimisée est représentée dans la figure 5.17.

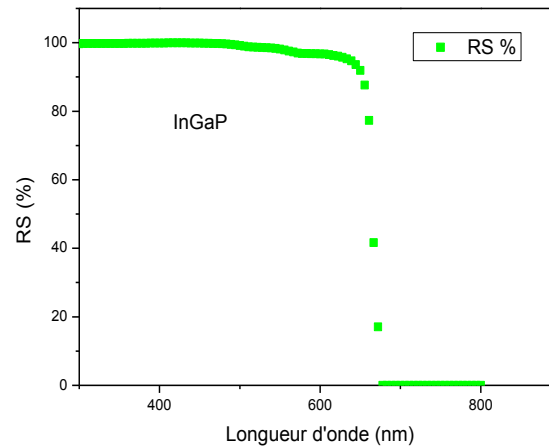


Figure 5.17: Réponse spectrale de la cellule solaire supérieure Top-cell-In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>P optimisée.

## 5.6 Simulation de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs

### 5.6.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule GaAs (P)/ GaAs (N)

#### 5.6.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche GaAs (P)

##### 5.6.1.1.1 Effet de l'épaisseur du front GaAs (P) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence de l'épaisseur du front sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire PN est représentée dans la figure 5.18.

On remarque que le photocourant ( $I_{CC}$ ) et le rendement ( $\eta$ ) sont stables jusqu'à 4  $\mu\text{m}$  puis diminuent si l'épaisseur de la couche GaAs (P) augmente. La tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) augmente lorsque l'épaisseur de l'émetteur augmente. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant il a une valeur moyenne de 87.5 %.

Pour les faibles épaisseurs du front les porteurs minoritaires photogénérés parviennent facilement à atteindre la ZCE et par suite peuvent contribuer au photocourant total.

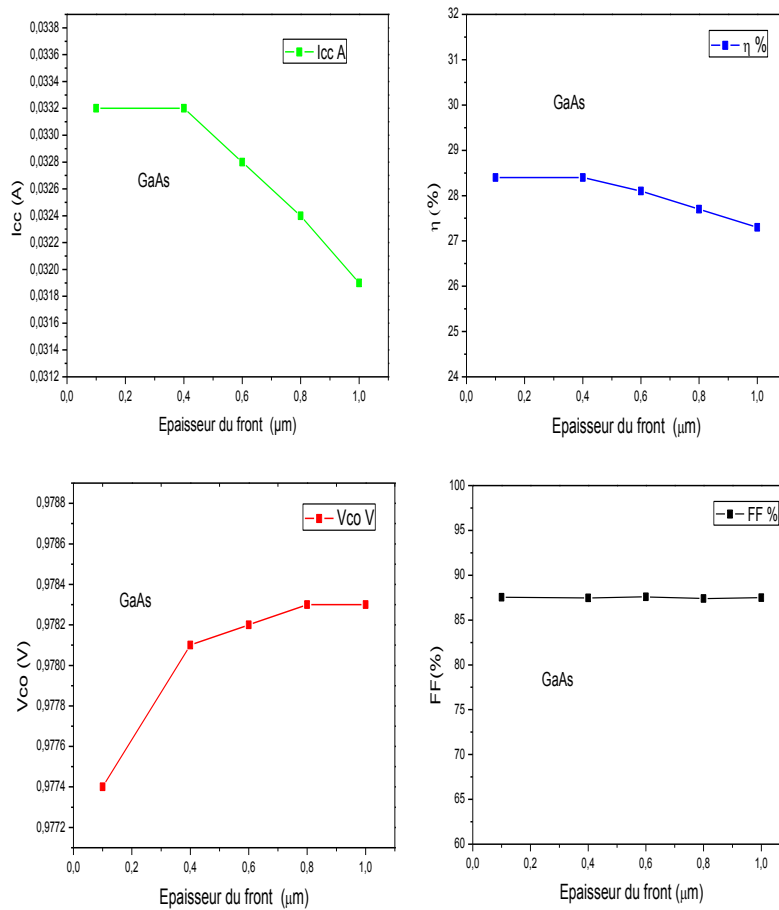


Figure 5.18: Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ) en fonction de l'épaisseur de du front de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

5.6.1.1.2 Effet de l'épaisseur du front GaAs (P) sur la réponse spectrale

Le choix de l'épaisseur peut aussi être expliqué par le tracé de la réponse spectrale qui est donnée dans la figure 5.19.

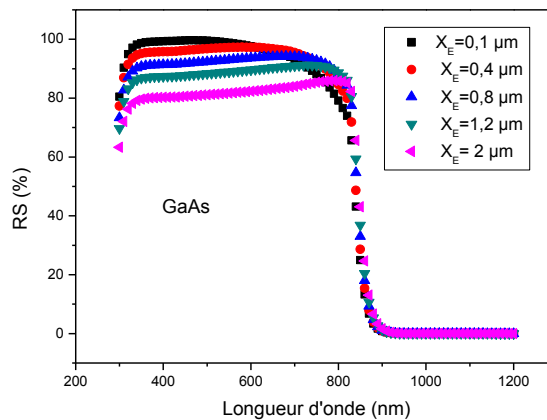


Figure 5.19 : Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 870nm pour le GaAs. Si on augmente l'épaisseur de front la réponse spectrale diminue.

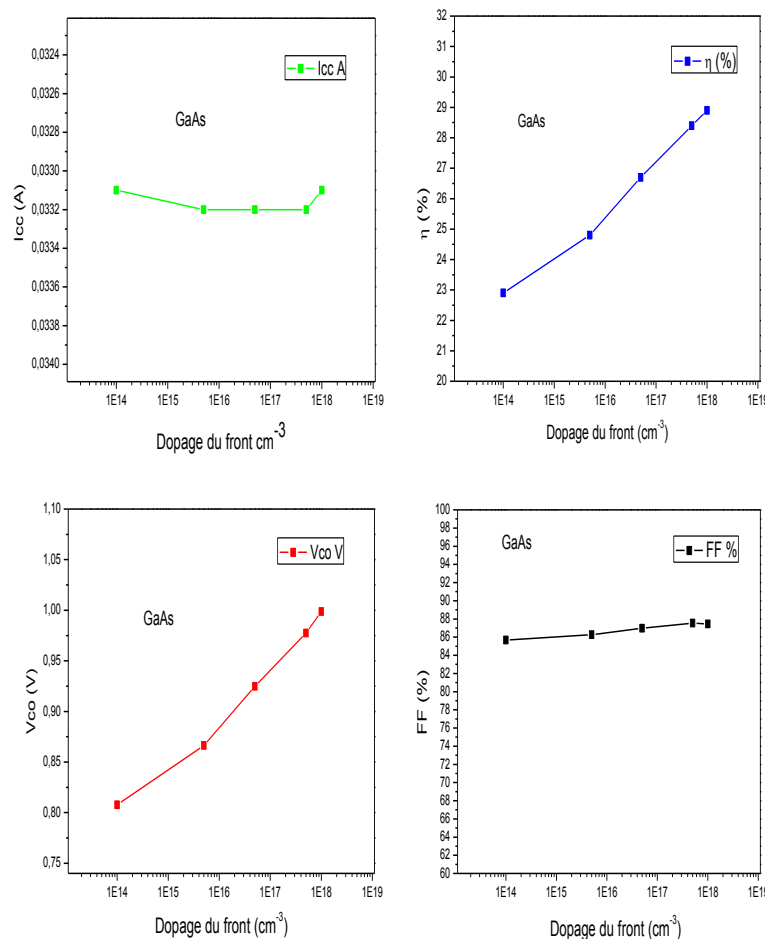
Ces courbes laissent apparaître des rendements appréciables pour des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 900 nm.

### 5.6.1.2 Effet du dopage de la couche GaAs (P)

#### 5.6.1.2.1 Effet du dopage du front GaAs (P) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence du dopage du front sur les grandeurs photovoltaïques est illustrée dans la figure 5.20.

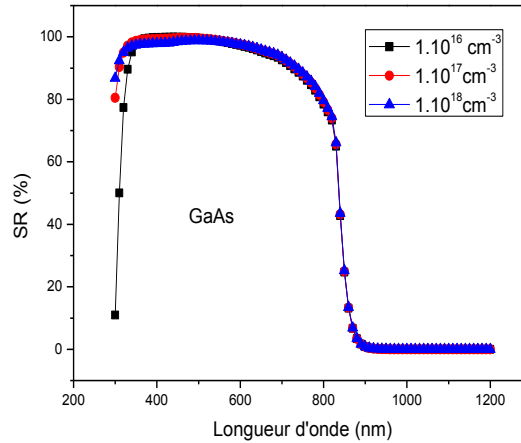
Le courant de court-circuit est pratiquement constant, le rendement et la tension de circuit ouvert augmentent avec le dopage de la base. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant, il a une valeur moyenne de 86 %.



**Figure 5.20:** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{Co}$ ,  $FF$ ) en fonction du dopage du front de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

### 5. 6.1.2.2 Effet du dopage de front GaAs (P) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction du dopage de la base est illustrée dans la figure 5.21.



**Figure 5.21:** Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes valeurs du dopage du front de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 870nm pour le GaAs. Le rendement de collecte est supérieur à 90 % dans l'intervalle de longueur d'onde [250-450] nm. Au-delà d'un dopage de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , le rendement de collecte diminue légèrement.

## 5.6. 1.3 Effet de l'épaisseur de la couche GaAs (N)

### 5.6.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base GaAs (N) sur les grandeurs photovoltaïques

Les variations des paramètres de sortie de la cellule en fonction de l'épaisseur de la base pour la cellule de milieu GaAs sont représentées dans la figure 5.22.

On remarque que le photocourant ( $I_{CC}$ ), le rendement ( $\eta$ ) et la tension de circuit ouvert, ( $V_{co}$ ) augmentent avec l'épaisseur de la base. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant, il a une valeur moyenne de 86 %.

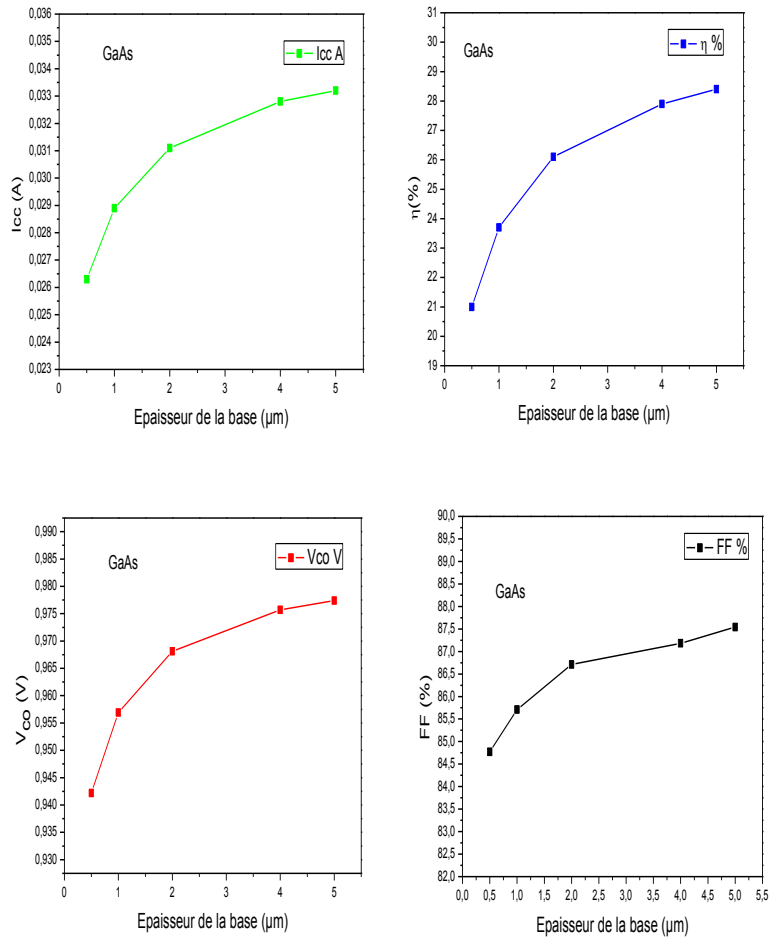


Figure 5.22 : Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}, \eta, V_{CO}, FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

### 5.6.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base GaAs (N) sur la réponse spectrale

Le choix de l'épaisseur peut aussi être expliqué par le tracé de la réponse spectrale qui est donnée dans la figure 5.23.

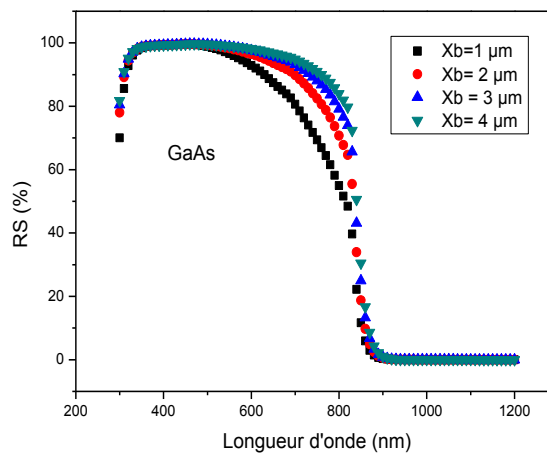


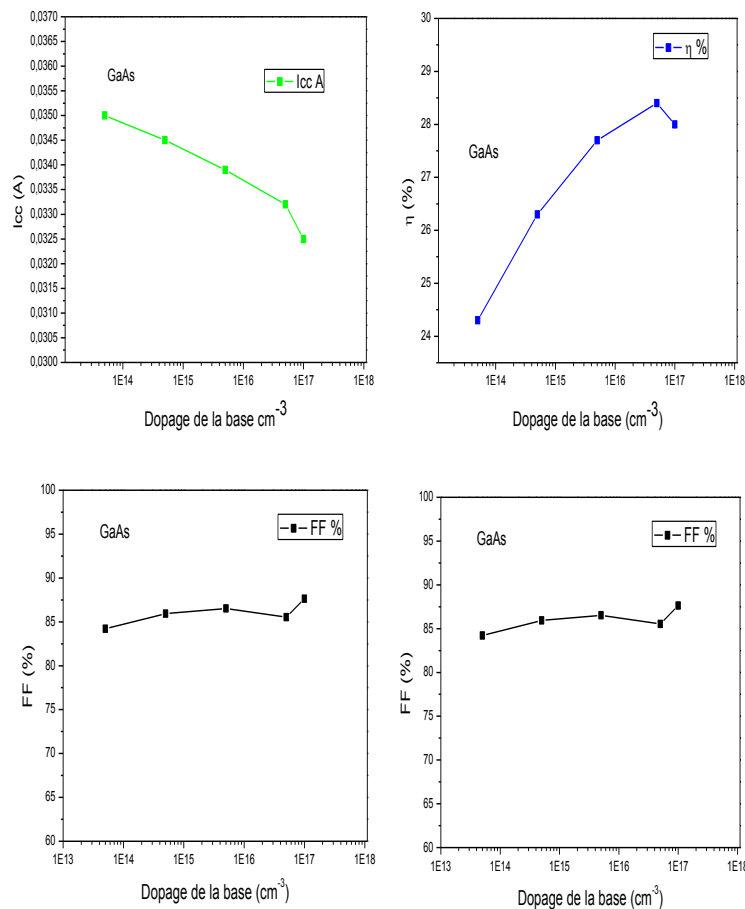
Figure 5.23 : Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'épaisseur de la base de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 870nm pour le GaAs. Si l'épaisseur de la base augmente la réponse spectrale s'élargit. Le rendement de collecte est supérieur à 90 % dans l'intervalle de longueur d'onde [250-500] nm, au-delà il diminue.

#### 5.6.1.4 Effet du dopage de la couche GaAs (N)

##### 5.6.1.4.1 Effet du dopage de la base GaAs (N) sur les grandeurs photovoltaïques

Le dopage de la base est un paramètre technologique très important pour optimiser les grandeurs photovoltaïques. L'influence de ce dernier est illustrée dans la figure 5.24.

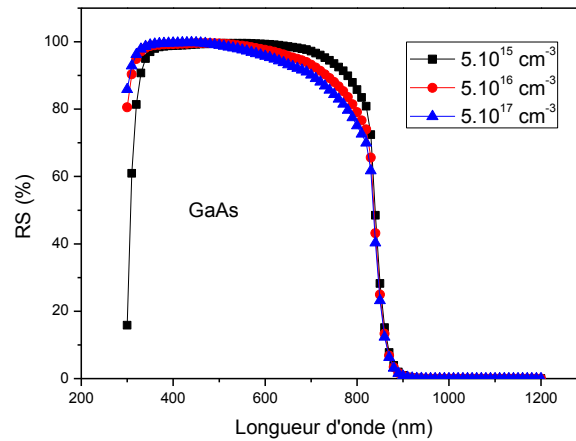


**Figure 5.24 :** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ) en fonction du dopage de la base de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

Le courant de court-circuit diminue avec le dopage de la base. Par contre le rendement et la tension de circuit ouvert augmentent jusqu'à atteindre des valeurs maximales. Au delà de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le rendement diminue. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant, il a une valeur moyenne de 86.5 %.

### 5.6.1.4.2 Effet du dopage de la base GaAs (N) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction du dopage de la base est illustrée dans la figure 5.25.

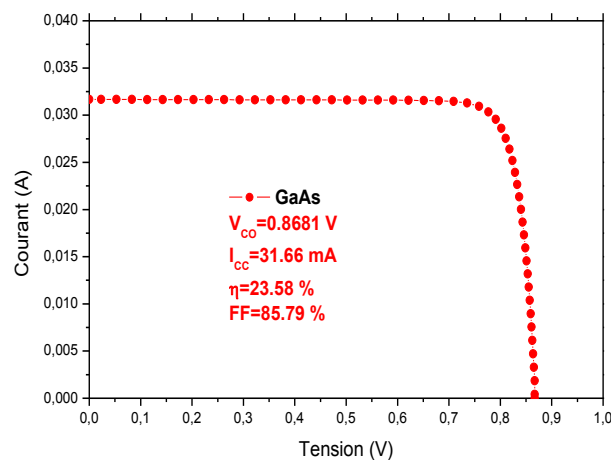


**Figure 5.25:** Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde Avec différentes valeurs du dopage de la base de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 870nm pour le GaAs. La réponse spectrale s'élargit quand le dopage diminue. On a un rendement de collecte supérieur à 90 % dans l'intervalle de longueur d'onde [250-450] nm, au-delà, ce rendement de collecte diminue quand le dopage de la base augmente.

### 5.6.2 Caractéristique I(V) de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs

La figure 5.26 représente la caractéristique courant-tension de la cellule du milieu GaAs optimisée avec  $X_E=0.1 \mu\text{m}$ ,  $X_b=5 \mu\text{m}$ ,  $N_d=1.10^{18}\text{cm}^{-3}$  et  $N_a=5.10^{16}\text{cm}^{-3}$ .



**Figure 5.26:** Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs optimisée.

L'analyse des résultats montre que les meilleures grandeurs photovoltaïques pour la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs obtenus sont:  $I_{CC} = 31.66 \text{ mA}$ ,  $V_{CO} = 0.8681 \text{ V}$ ,  $\eta = 23.58 \%$  et  $FF = 85.79 \%$ .

Le tableau 5.8 illustre les performances de sortie pour la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs simple jonction.

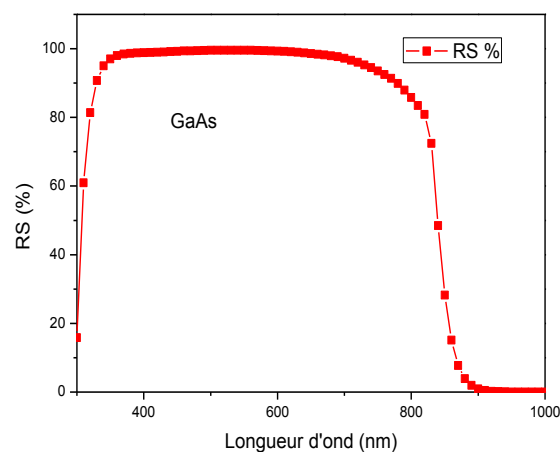
	$I_{CC}$ [mA]	$V_{CO}$ [V]	FF [%]	$P_{MAX}$ [W]	$\eta$ [%]
GaAs, Pc1D Nos résultats	31.66	0.8681	85.79	0.0235	23.58
GaAs, SCAPS [20]	31.383	0.899	87.03	0.0245	24.57
GaAs, AMPS [21]	32.197	1.18	89.4	0.0341	34.191

**Tableau 5.8:** Performances de sortie de la cellule du milieu Middle-cell-GaAs : Nos résultats en comparaison avec les résultats des références [20] et [21].

Dans l'ensemble nos résultats obtenus par le logiciel Pc1D sont du même ordre de grandeurs des résultats obtenus par le logiciel SCAPS [20] et le logiciel AMPS [21].

### 5.6.3 Réponse spectrale de la cellule solaire du milieu Middle-cell-GaAs

La réponse spectrale de la cellule solaire optimisée du milieu Middle-cell-GaAs simple jonction est représentée dans la figure 5.27.



**Figure 5.27:** Réponse spectrale de la cellule solaire optimisée du milieu Middle-cell-GaAs .

## 5.7 Simulation de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge

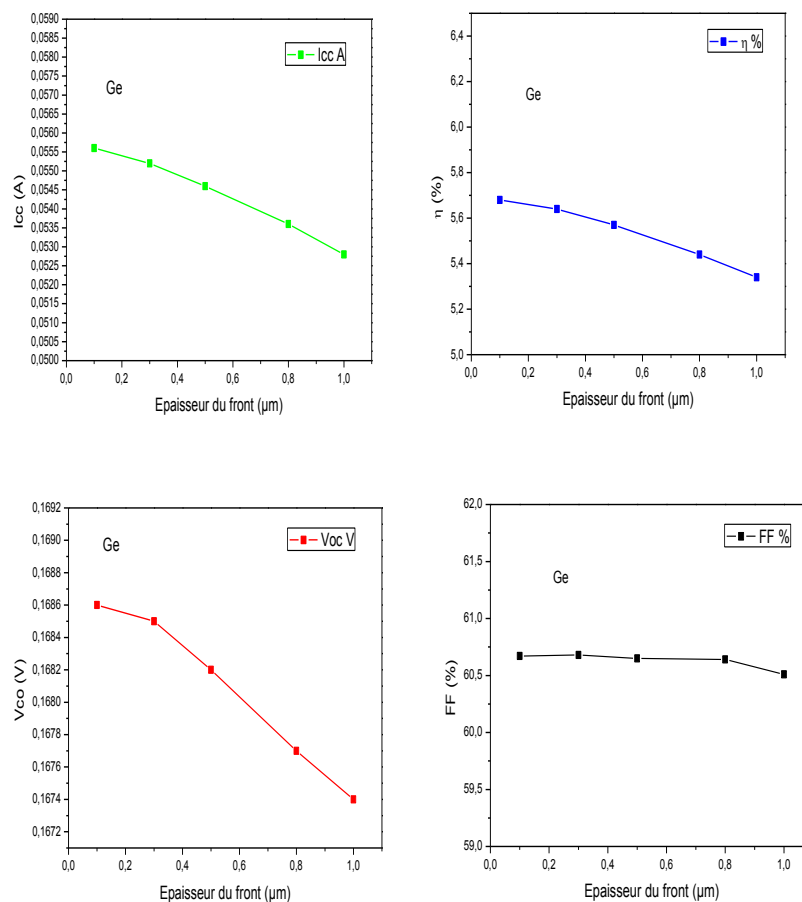
### 5.7.1 Effet des paramètres technologiques de la cellule Ge (P)/ Ge (N)

#### 5.7.1.1 Effet de l'épaisseur de la couche Ge (P)

L'influence de l'épaisseur du front sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire inférieure Ge est représentée dans la figure 5.28.

On remarque que le photocourant ( $I_{cc}$ ) et le rendement ( $\eta$ ) diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du front, tandis que la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) diminue légèrement. Le facteur de forme ( $FF$ ) présente une valeur moyenne de 60.7%.

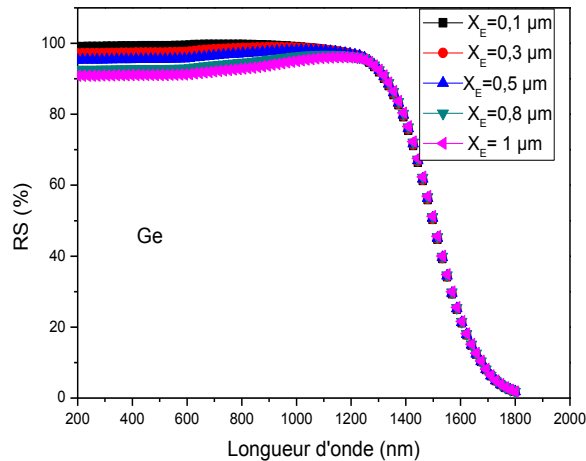
Plus l'épaisseur augmente, plus les recombinaisons deviennent importantes. Les porteurs photogénérés doivent parcourir des distances plus grandes que leur longueur de diffusion.



**Figure 5.28 :** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{CO}$ ,  $FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge

### 5.5.3.2 Effet de l'épaisseur sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction de l'épaisseur du front pour la cellule de milieu GaAs est illustrée dans la figure 5.29.



**Figure 5.29 :** Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde avec différentes épaisseurs du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 1800 nm pour le Ge. La réponse spectrale diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du front.

### 5.7.1.2 Effet du dopage de la couche Ge (P)

#### 5.7.1.2.1 Effet du dopage du front Ge (P) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence du dopage du front sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire inférieure Ge est représentée dans la figure 5.30

On remarque que le photocourant ( $I_{cc}$ ) diminue avec l'augmentation de dopage du front, tandis que la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et le rendement ( $\eta$ ) augmentent. Le facteur de forme (FF) présente une valeur moyenne de 58.5%.

On peut dire qu'aux faibles dopages, le rendement est faible car le champ est insuffisant pour créer les paires électron-trou. En revanche, l'augmentation du nombre de dopants peut améliorer la collecte des porteurs photo-générés et par conséquent favorise l'augmentation du rendement électrique.

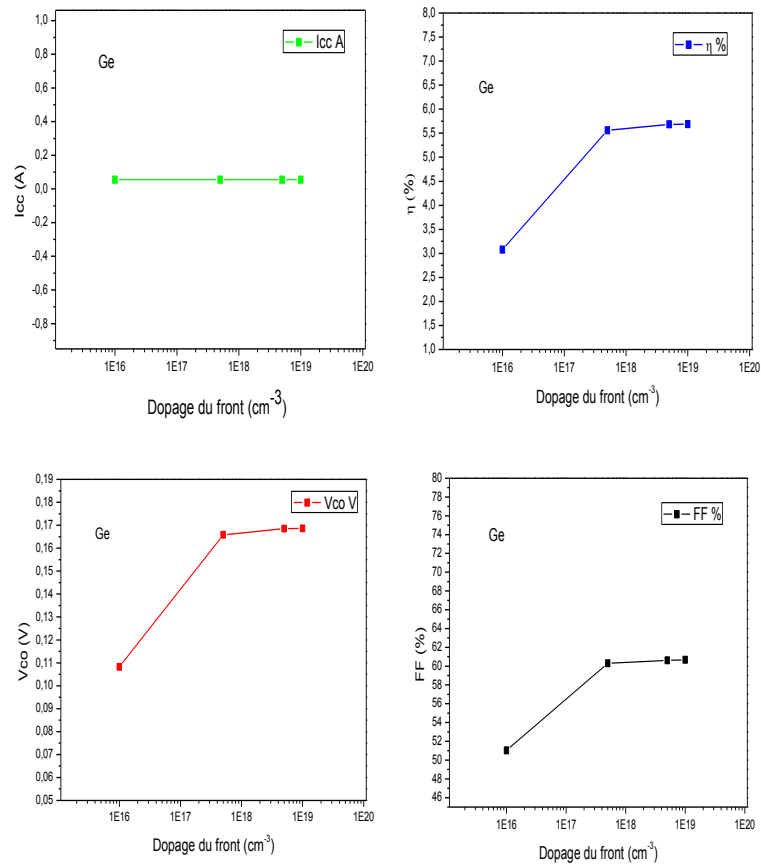


Figure 5.30 : Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ , FF) en fonction du dopage du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

### 5.7.1.2.2 Effet du dopage de front Ge (P) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction du dopage du front est illustrée dans la figure 5.31.

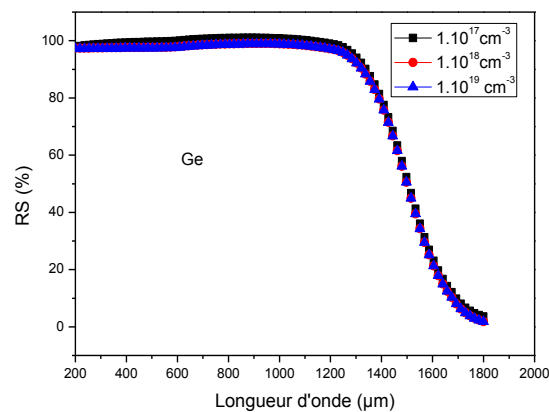


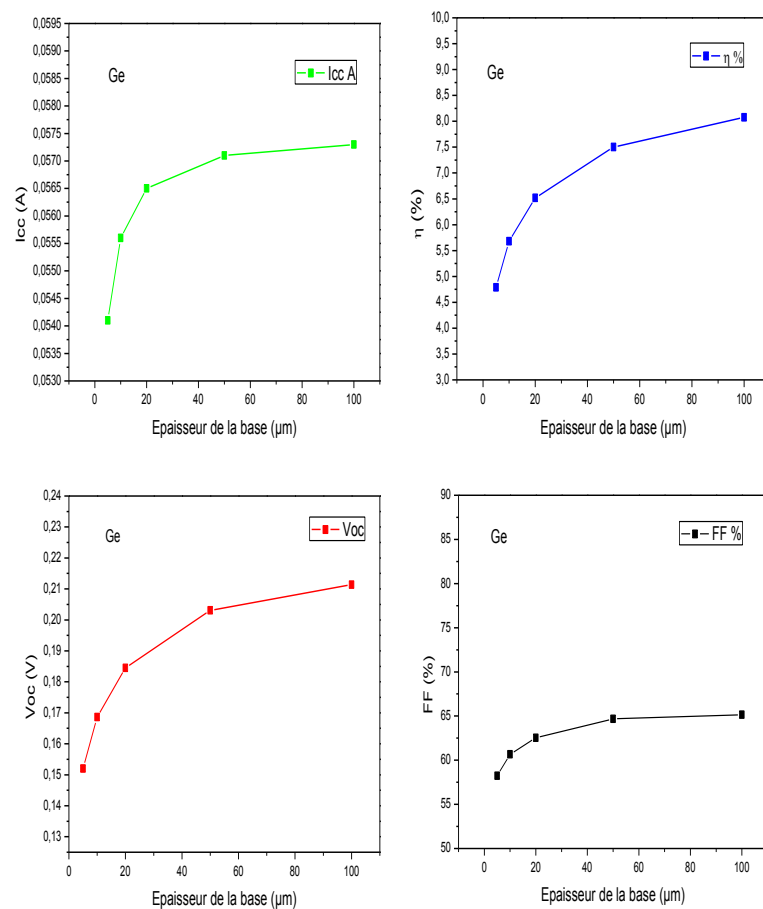
Figure 5.31 : Réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde Avec différentes valeurs du dopage du front pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 1800 nm pour le Ge. La réponse spectrale ne varie pratiquement pas avec l'augmentation du dopage et le rendement de collecte avoisine les 100%.

### 5.7. 1.3 Effet de l'épaisseur de la couche Ge (N)

#### 5.7.1.3.1 Effet de l'épaisseur de la base Ge (N) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence de l'épaisseur de la base sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire inférieure Ge est représentée dans la figure 5.32.

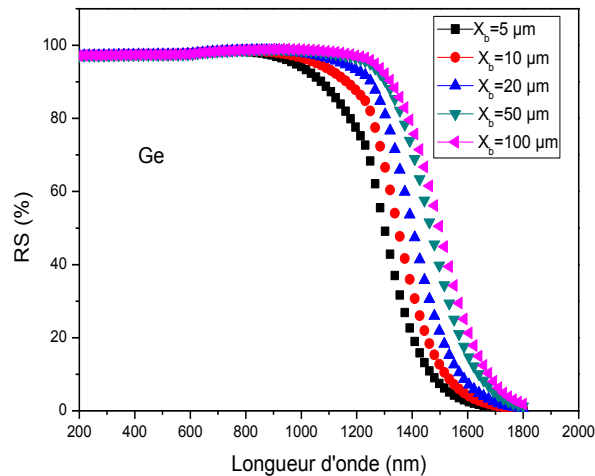


**Figure 5.32:** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ) en fonction de l'épaisseur de la base de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

On remarque que le photocourant ( $I_{cc}$ ), le rendement ( $\eta$ ) diminue et la tension  $V_{co}$  augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la base. Le facteur de forme a une moyenne de 62.5%.

### 5.7.1.3.2 Effet de l'épaisseur de la base Ge (N) sur la réponse spectrale

La variation de la réponse spectrale en fonction de la variation de l'épaisseur de la base pour la cellule inférieure Ge est présentée sur la figure 5.33.



*Figure 5.33: Réponse spectrale en fonction de la variation de l'épaisseur de la base pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.*

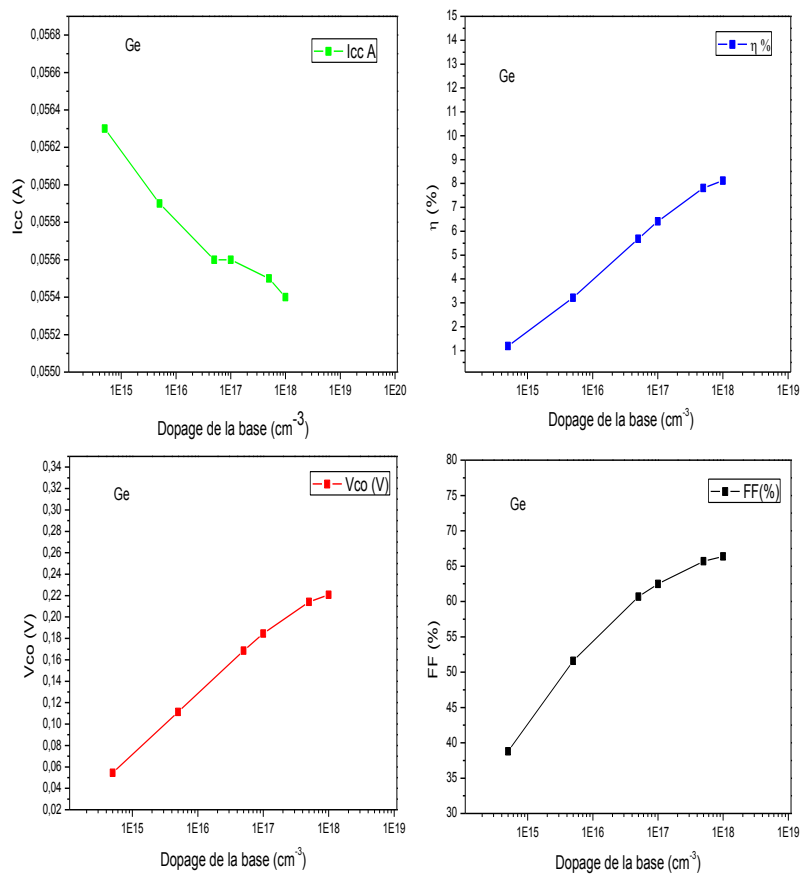
Plus l'épaisseur de la base augmente plus la réponse spectrale s'élargit et le rendement de collecte peut atteindre les 100%.

### 5.7.1.4 Effet du dopage de la couche Ge (N)

#### 5.7.1.4.1 Effet du dopage de la base Ge (N) sur les grandeurs photovoltaïques

L'influence du dopage de la base sur les grandeurs de sortie dans la cellule solaire inférieure Ge est représentée dans la figure 5.34.

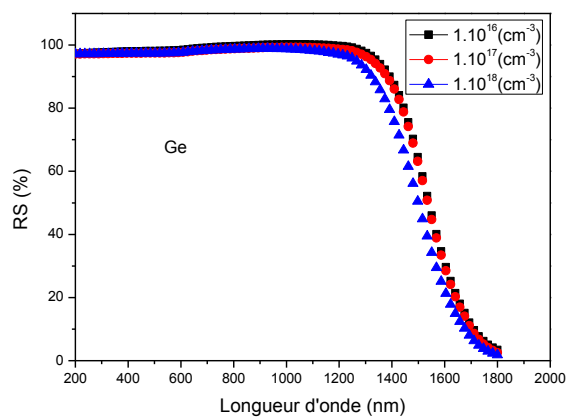
Le courant de court-circuit augmente avec le dopage jusqu'à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , au-delà il diminue. Par contre le rendement et la tension de circuit ouvert augmentent jusqu'à atteindre des valeurs maximales. Au de-là de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ils diminuent. Le facteur de forme (FF) augmente jusqu'à une valeur de 65%.



**Figure 5.34:** Variation des paramètres photovoltaïques ( $I_{CC}$ ,  $\eta$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ) en fonction de dopage de la base cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

#### 5.7.1.4.2 Effet du dopage de la base Ge (N) sur la réponse spectrale

La réponse spectrale en fonction de la variation de dopage de la base pour la cellule inférieure Ge est représentée sur la figure 5.35.

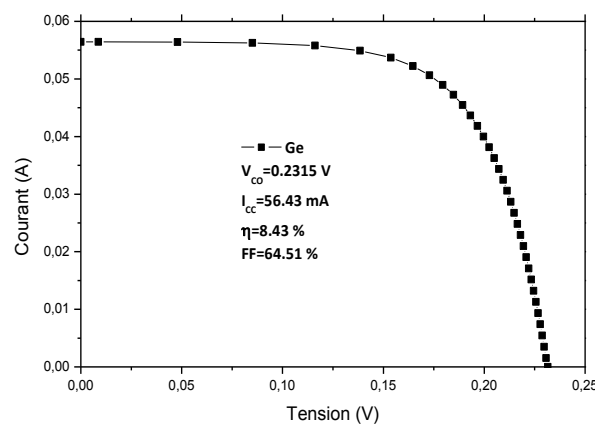


**Figure 5.35 :** réponse spectrale en fonction de la variation du dopage de la base pour la cellule inférieure Bottom-cell-Ge.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 1800 nm pour le Ge. La réponse spectrale s'élargit quand le dopage diminue. On a un rendement de collecte supérieur à 99 % dans l'intervalle de longueur d'onde [250-1200] nm, au-delà, ce rendement de collecte diminue.

### 5.7.2 Caractéristiques I(V) de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge

La figure 5.36 représente la caractéristique courant-tension de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge optimisée avec  $X_E = 0.1 \mu\text{m}$ ,  $X_b = 100 \mu\text{m}$ ,  $N_d = 1.10^{18} \text{cm}^{-3}$  et  $N_a = 5.10^{16} \text{cm}^{-3}$ .



**Figure 5.36 :** Caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge optimisée.

Le tableau 5.9 illustre les performances de sortie pour la cellule solaire inférieure Bottom-cell-GaAs simple jonction.

	$I_{CC}$ [mA]	$V_{CO}$ [V]	FF [%]	$P_{MAX}$ [mW]	$\eta$ [%]
Ge Pc1D Nos résultats	56.43	0.2315	64.51	0.0843	8.43
Ge AMPS [21]	34.05	0.27	70.7	0.066	6.686

**Tableau 5.9 :** Performances de sortie de la cellule inférieure Bottom-cell-Ge : Nos résultats en comparaison avec les résultats la référence [21].

Nos résultats obtenus par le logiciel Pc1D présentent des paramètres de sortie qui sont dans l'ordre de grandeurs des résultats obtenus avec le logiciel AMPS [21].

### 5.7.3 Réponse spectrale de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge

La réponse spectrale de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge simple jonction optimisée est représentée dans la figure 5.37.

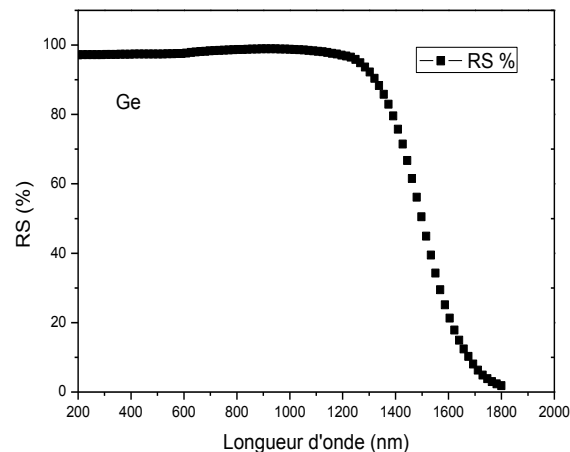


Figure 5.37: Réponse spectrale de la cellule solaire inférieure Bottom-cell-Ge optimisée.

## 5.8 Simulation de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge

### 5.8.1 Caractéristique courant-tension de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge

Pour la simulation de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge, qu'on suppose mécaniquement empilées (MSSC), la connexion en série des trois sous-cellules solaires précédentes a été effectuée moyennant le logiciel ORIGIN. On rappelle que les paramètres de la cellule tandem sont calculés selon les étapes suivantes:

- le courant de court-circuit de la cellule tandem est défini par le plus faible courant circulant dans les trois sous-cellules [19, 22].

- la tension en circuit ouvert de la cellule tandem est définie par la somme des trois tensions  $V_{Coi}$  [19].

- la puissance est définie par le produit  $I \times V$  de la cellule tandem, d'où peut-être tirée la puissance maximale.

- Le rendement est calculé à partir de la puissance maximale et la puissance incidente.

- le facteur de forme est calculé à partir de la puissance maximale.

Les caractéristiques I-V obtenues, par les cellules photovoltaïques simple jonction PN à base d'InGaP, de GaAs et de Ge sont les résultats de toute une optimisation des paramètres technologiques (épaisseur et dopage) se rapportant à chacune des deux régions des deux cellules simulées séparément. Le tableau 5.10 représente les meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.

Paramètres technologiques	Epaisseur	Dopage
InGaP (P)	0.3 $\mu\text{m}$	$5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
InGaP (N)	6 $\mu\text{m}$	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
GaAs (P)	0.1 $\mu\text{m}$	$1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
GaAs (N)	5 $\mu\text{m}$	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Ge (P)	0.3 $\mu\text{m}$	$1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Ge (N)	100 $\mu\text{m}$	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

**Tableau 5.10:** Meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge

En effet les deux cellules sont associées optiquement et électriquement. Dans ce cas, où les trois cellules sont mises en série, le courant traversant le dispositif est imposé par la cellule qui en fournit le moins (Top-cell). La tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  est la somme des tensions en circuit ouvert délivrée par chaque sous-cellule.

L'analyse des résultats montre que les meilleures grandeurs photovoltaïques pour la cellule solaire tandem InGaP/GaAs/Ge obtenus sont:

- $I_{CC} = 19.6 \text{ mA}$
- $V_{CO} = 2.574 \text{ V}$ .
- $\eta = 47.58 \%$ .
- $FF = 94.31 \%$ .

La figure 5.38 représente une comparaison des caractéristiques I-V obtenues par les cellules photovoltaïques simple jonction PN à base d'InGaP, simple jonction PN à base de GaAs, simple jonction PN à base de Ge et la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.

Nous remarquons bien que la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge présente un rendement nettement supérieur aux rendements de chaque sous-cellule.

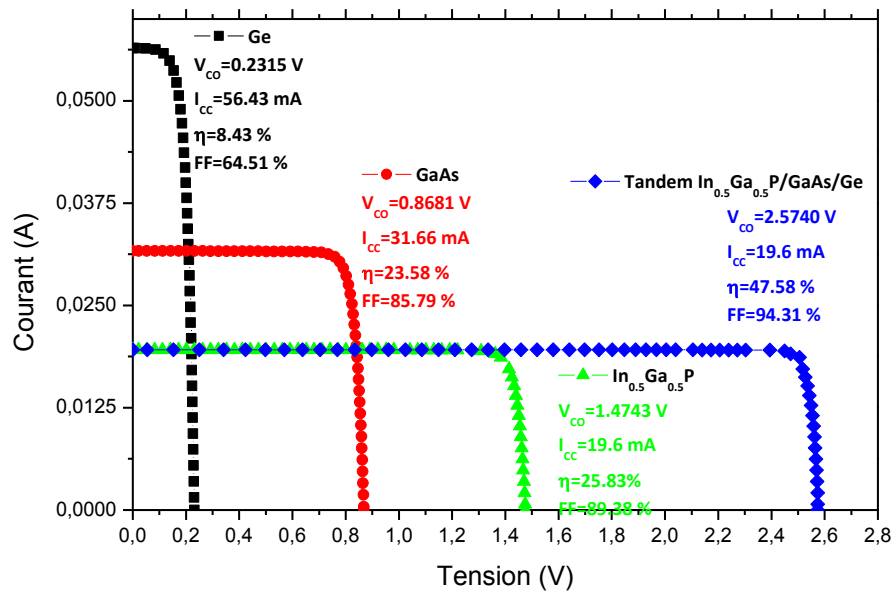


Figure 5.38: Les caractéristiques courant-tension I-V de cellule solaire Top-cell-InGaP, Middle-cell-GaAs, Bottom-cell-Ge et de cellule tandem InGaP/GaAs/Ge.

### 5.8.2 Réponse spectrale de la cellule solaire tandem InGaP/GaAs/Ge

Les réponses spectrales des cellules solaires optimisées à base de l'InGaP simple jonction, GaAs simple jonction et Ge simple jonction sont représentées dans la figure 5.39.

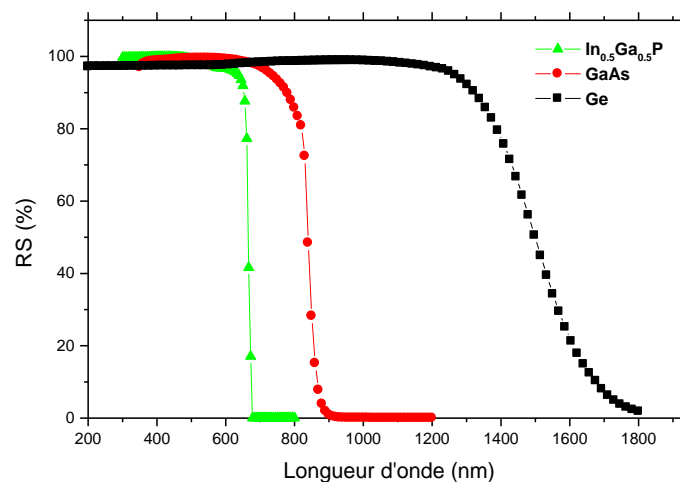
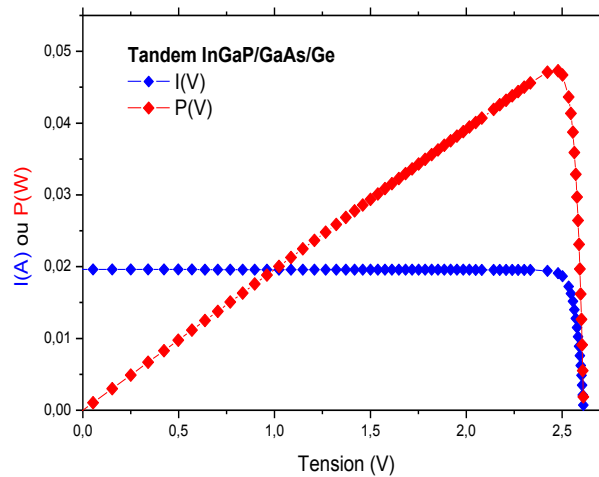


Figure 5.39: Réponse spectrale des cellules solaires à base de l'InGaP simple jonction, GaAs simple jonction, Ge simple jonction et tandem InGaP/GaAs/Ge

Nous remarquons bien que la réponse spectrale est dans le visible pour l'InGaP (670 nm), GaAs (870 nm) et elle s'étend dans l'infrarouge pour le germanium (1800nm).

### 5.8.3 Caractéristique Puissance-Tension

Les caractéristiques Courant-Tension et Puissance-Tension de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge sont représentées dans la figure 5.40.



**Figure 5.40 :** Caractéristiques Courant-Tension et Puissance-Tension de la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge

La puissance maximale de la cellule tandem peut atteindre les 46 mW. Cette puissance est nettement supérieure aux puissances maximales obtenues par chacune des sous cellules qui sont 25.8 mW, 23.5 mW et 8.43 mW respectivement.

### 5.8.4 Comparaison des résultats de simulation avec les résultats publiés

Pour valider nos résultats de simulation nous les avons comparés avec quelques résultats obtenus dans la littérature [23, 24].

Le tableau 5.11 regroupe les quatre paramètres de sortie des cellules solaires à base de cellules photovoltaïques tandem InGaP/GaAs/Ge obtenus dans la littérature [23, 24] en comparaison avec nos résultats.

Paramètre Matériau	$I_{CC}$ (mA)	$V_{CO}$ (V)	$\eta$ (%)	FF (%)
Tandem InGaP/GaAs/Ge Pc1D Nos résultats	19.6	2.574	47.58	94.31
Tandem InGaP/GaAs/Ge Silvaco [23]	12.76	2.59	29.6	89.5
Tandem InGaP/GaAs /Ge modèle analytique [24]	15.95	2.716	39	90

**Tableau 5.11:** Paramètres de sortie rapportés dans la littérature pour des cellules tandem InGaP/GaAs/Ge [23, 24] comparés à nos résultats.

Nous remarquons que nos résultats présentent de meilleurs paramètres de sortie comparés résultats des travaux publiés [23, 24], l'amélioration réside dans les valeurs des épaisseurs et des dopages des différentes régions et des métaux réservés aux contacts ohmiques.

## 5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes appuyés sur le logiciel le plus adapté à la conversion photovoltaïque des dispositifs à semi-conducteurs, Pc1D.

Dans cette partie nous avons simulé la caractéristique I-V d'une cellule solaire simple jonction InGaP, simple jonction GaAs et simple jonction Ge sous les conditions AM1.5 d'éclairement solaire. Après optimisation, on a déduit les paramètres de sortie tels que: le courant de court-circuit  $I_{CC}$ , le rendement de conversion électrique  $\eta$ , la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  et le facteur de forme FF.

Les meilleurs résultats obtenus par notre étude purement théorique pour une cellule solaire tandem InGaP/GaAs/Ge s'appuyant sur le logiciel ORIGIN sont:

$$\triangleright I_{CC} = 19.6 \text{ mA}, V_{CO} = 2.574 \text{ V}, \eta = 47.58\%, FF = 94.31 \%$$

Des résultats obtenus dans la littérature pour des cellules tandem InGaP/GaAs/Ge ont été comparés à nos résultats. Ils donnent une indication sur le haut rendement que peut réaliser la cellule tandem InGaP/GaAs/Ge au cas où une amélioration dans la technologie sera apportée. Cette étude est toutefois riche en enseignement sur le comportement de cellule solaire triple jonction.

Ainsi nos résultats de simulation avec Wien2K ( $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{P}$ ) et Pc1D peuvent contribuer à l'étude et la conception de cellules solaires tandem triple jonctions monolithiques ou empilées mécaniquement (ou MSSC) telles que la cellule tandem  $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Ge}$  correspondant à la combinaison optimale selon le chercheur F. Giovanni [16].

La substitution de la cellule inférieure (ou bottom-cell) par une cellule à base d'autres matériaux tels que le Si, l'InGaAs et le GaSb pour les cellules solaires tandem InGaP/GaAs/Si, InGaP/GaAs/InGaAs, InGaP/GaAs/GaSb est envisageable pour l'amélioration du rendement.

Les futurs travaux sur le photovoltaïque sont dirigés vers les cellules tandem concentrées à base de composés III-V et leurs alliages comme c'est illustré dans la figure 5.40

[15]. Cette figure indique l'efficacité atteinte et prévue dans cellules solaires terrestres pour différentes filières parmi elles, celle des tandem III-V concentrées.

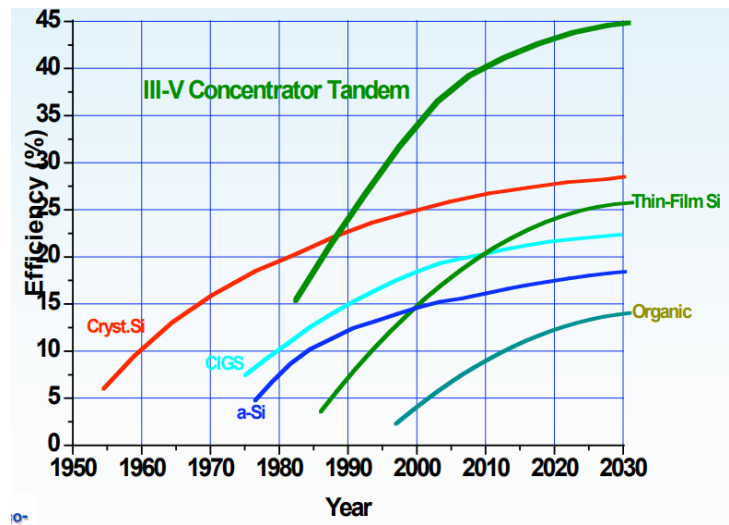


Figure 5.40 : Efficacité atteinte et prévue dans cellules solaires terrestres pour différentes filières

[15].

## Bibliographies

- [1] M. A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 42)," Progress in Photovoltaic: Research and Applications, vol. 21, pp. 1, 2013.
- [2] J. M. Olson et al., Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, Nevada, pp. 552–555, 1985.
- [3] J. M. Olson, patent US4667059, 1987.
- [4] S. Kurtz, « High-efficiency, multijunction solar cells for large-scale solar electricity generation », APS March Meeting, 2006.
- [5] D. A. Clugston and P. A. Basore, "PC1D version 5:32-bit solar cell modelling on personal computers", 26th IEEE.
- [6] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, 1990.
- [7] T. Oka, K. Ouchi, K. Mochizuki, Characterization of InGaP/GaAs heterojunction. bipolar transistors with a heavily doped base, Jpn. J. Appl. Phys. 40 , 5221–5226, 2001.
- [8] S-I. Sato, et al. Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells irradiated with various-energy protons, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 768–773, 2009.
- [9] Ian Mathews, Donagh O'Mahony, Weiwei Yu, Declan Gordan, Nicolas Cordero, Brian Corbett, and Alan P. Morrison, « Mechanically Stacked Solar Cells for Concentrator Photovoltaics », RE & PQJ, Vol.1, No.9, 2011.
- [10] L. Esaki, "New phenomenon in narrow Germanium p-n junction", phys. Rev, Vol.109, pp. 603-604, 1958.
- [11] A. M. Diallo, « *Caractérisations optiques de structures photovoltaïques tri-jonction* » Sherbrooke, Québec, Canada, Décembre 2011.
- [12] M. Hermle, G. Letay, S. P. Philipps and A. W. Bett, Prog. Photovolt: Res. Appl.; 16:409–418, 2008.
- [13] Kévin Louarn, thèse de doctorat, « Etude et réalisation de jonctions tunnel à base d'hétérostructures à semiconducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à très haut rendement », Université de Toulouse, 2018.
- [14] <http://www.pv.unsw.edu/au>, 2016.
- [15] Nikolay A. Kalyuzhnyy, « Multi-Junction Solar Cells », Saint-Petersburg, Russia, 2006.
- [16] Giovanni Flamand, « High-efficiency multijunction solar cells for Concentrator PV applications », IMEC, Workshop on Sustainable Energies, Technical University, Lyngby, Denmark, 2009.
- [17] N.H. Karam, R.R. King, B.T. Cavicchi, D.D. Krut, J.H. Ermer, M. Haddad, L. Cai, D.E. Joslin, M. Takahashi, J.W. Eldredge, W.T. Nishikawa, D.R. Lillington, B.M. Keyes, R.K. Ahrenkiel, IEEE.1999.
- [18] A. Basore, "Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D", IEEE Trans. on Electron Devices 37(2),337–343, 1990.
- [19] A. Luque and S. Hegedus, "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*", John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2003.
- [20] A. A. Moulay et A. A. Boukera, « Simulation et optimisation des paramètres de sortie d'une cellule photovoltaïque tandem InGaP/GaAs », Mémoire Master, Sidi Bel Abbes, 2018.

- [21] W. Azzaoui et M. Belhabib, « Optimisation d'une cellule photovoltaïque Tandem GaAs/Ge », Mémoire Master, Sidi Bel Abbes, 2017.
- [22] M. W. Wanlass and D. S. Albin, "A Rigorous Analysis of Series-Connected, Multi-Bandgap, Tandem Thermophotovoltaic (TPV) Energy Converter", AIP Conf. Proc. 738, 462, 2004.
- [23] A. B. Gnilenko, S. V. Plaksin, « Mechanically Stacked Triple-junction GaInP / GaAs / Si Solar Cell Simulation », Journal of Nano and Electronic Physics, Vol. 5 No 4, 04057 (6pp), 2013.
- [24] M. Y. Ghannam, A. S. Alomar, N. Posthuma, G. Flammand and J. Poortmans, « Optimization of the triple junction  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  monolithic tandem cell aimed for terrestrial applications using an experimentally verified analytical model », Kuwait J. Sci. Eng. 31 (12) PP. 203-234, 2004.

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue directement utilisable. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire.

Sachant que d'importantes recherches soient en cours partout dans le monde, en faveur des cellules solaires pour les applications terrestres ou spatiales à base des matériaux les plus connus tels que le silicium, le GaAs, le CdTe, CIGS,... etc, l'intérêt croissant, porté au développement des cellules solaires ainsi que le souci constant de la recherche en matière ont été principalement motivé par :

- l'augmentation du rendement de conversion énergétique
- la réduction du coût de réalisation.

L'utilisation des cellules multijonctions (tandem), qui repose sur le concept de conversion multispectrale, conduit à une meilleure exploitation du spectre solaire en élargissant la gamme utile du spectre.

L'InGaP, le GaAs et le Ge se présentent comme les matériaux de base dans la technologie photovoltaïque et la fabrication des cellules photovoltaïques tandem InGaP/GaAs/Ge. Leurs propriétés physiques et optiques ont été rappelées.

Pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , nous nous sommes appuyés sur le logiciel de simulation Wien2k. La DFT reste la méthode la plus utilisée, car elle donne des résultats assez bon, pour un temps de calcul très faible par rapport à d'autres techniques. nous avons utilisé cette théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la méthode des ondes planes linéairement augmentée avec le potentiel total (FP-LAPW) applicable à travers le code Wien2k pour étudier les propriétés de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Les différents paramètres déterminés sont le paramètre de réseau, la structure de bande, les densités d'états, la constante diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption.

Dans la dernière partie, pour la simulation de la cellule solaire tandem  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ , nous nous sommes appuyés sur le logiciel le plus adapté à la conversion photovoltaïque des dispositifs à semi-conducteurs Pc1D.

L'objectif de ce travail a été l'étude par simulation numérique de l'effet du dopage et l'épaisseur, des différentes régions constituant une cellule photovoltaïque tandem InGaP/GaAs/Ge, sur les paramètres de sortie et par suite sur la caractéristique électrique courant-tension et la réponse spectrale SR de la cellule.

Etant donné que les paramètres physiques et optiques de l' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  ne sont pas installés dans le logiciel Pc1D, on a eu recours aux paramètres calculés par Wien2k, à évaluer certains à partir de équations définies dans le chapitre 2 et d'autres tirés de quelques références.

Dans cette partie nous avons simulé la caractéristique I-V d'une cellule solaire simple jonction InGaP, simple jonction GaAs et simple jonction Ge sous les conditions AM1.5 d'éclairement solaire. Après optimisation, on a déduit les paramètres de sortie tels que: le courant de court-circuit  $I_{CC}$ , le rendement de conversion électrique  $\eta$ , la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  et le facteur de forme FF.

Les meilleurs résultats obtenus par notre étude purement théorique pour une cellule solaire tandem  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  s'appuyant sur le logiciel ORIGIN pour la connexion en série des trois cellules, sont:

➤  $I_{CC} = 19.6 \text{ mA}$ ,  $V_{CO} = 2.574 \text{ V}$ ,  $\eta = 47.58\%$ ,  $FF = 94.31 \%$ .

Les résultats obtenus par notre étude pour une cellule solaire tandem  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  ont montré que la cellule peut atteindre un rendement supérieur à 47%.

Nous avons bien remarqué que la réponse spectrale s'étale dans le visible pour l' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  (670 nm), GaAs (870 nm) jusqu'à l'infrarouge pour le germanium (1800nm).

Des résultats obtenus dans la littérature pour des cellules tandem  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  ont été comparés à nos résultats. Ils donnent une indication sur le haut rendement que peut réaliser la cellule tandem  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  au cas où une amélioration dans la technologie sera apportée. Cette étude est toutefois riche en enseignement sur le comportement de cellule solaire triple jonction.

Ainsi nos résultats de simulation avec Wien2K ( $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{P}$ ) et Pc1D peuvent contribuer à l'étude et la conception de cellules solaires tandem triple jonctions monolithiques ou empilées mécaniquement (ou MSSC) telles que la cellule tandem  $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Ge}$  correspondant à la combinaison optimale selon le chercheur F. Giovanni [1].

La substitution de la cellule inférieure (ou bottom-cell) par une cellule à base d'autres matériaux tels que le Si, l'InGaAs et le GaSb pour les cellules solaires tandem InGaP/GaAs/Si, InGaP/GaAs/InGaAs, InGaP/GaAs/GaSb est envisageable pour l'amélioration du rendement.

Les futurs travaux sur le photovoltaïque sont dirigés vers les cellules tandem concentrées à base de composés III-V et leurs alliages comme c'est illustré dans la figure 1

[2]. Cette figure indique l'efficacité atteinte et prévue dans cellules solaires terrestres pour différentes filières parmi elles, celle des tandem III-V concentrées.

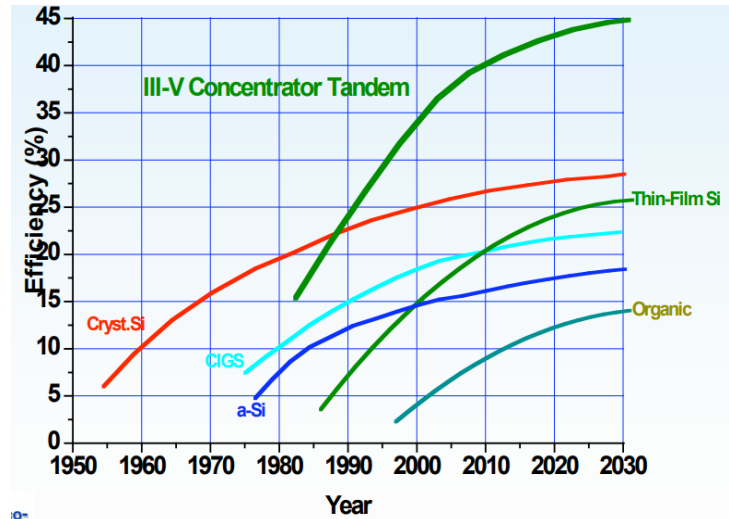


Figure 1 : Efficacité atteinte et prévue dans cellules solaires terrestres pour différentes filières [15].

Enfin l'étude développée sur l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  avec le logiciel Wien2k pour différentes concentrations  $x$ , montrant les propriétés intéressantes de l'alliage, peut être utilisée. Cet alliage, avec ses propriétés intéressantes, présente un grand potentiel dans le développement des dispositifs, aussi bien pour l'optoélectronique comme les photodétecteurs et les cellules photovoltaïques que pour l'électronique comme les transistors à haute mobilité (HEMTs) et transistors bipolaires à hétérojonctions (HBTs) en raison de la capacité de contrôler la largeur de bande interdite  $E_g$  qui varie en fonction de la concentration  $x$ .

## Bibliographies

- [1] Nikolay A. Kalyuzhnyy, « Multi-Junction Solar Cells », Saint-Petersburg, Russia, 2006.
- [2] Giovanni Flamand, « High-efficiency multijunction solar cells for Concentrator PV applications », IMEC, Workshop on Sustainable Energies, Technical University, Lyngby, Denmark, 2009.

## RESUME

Le présent travail peut être vu comme un premier pas dans l'étude « ab-initio » méthodes de simulations quantiques de premiers principes utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé ternaire  $In_xGa_{1-x}P$  par la méthode FP-LAPW moyennant le logiciel Wien2K.

La contribution d'échange et de corrélation a été décrite par l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du GGA modifié PBEsol de Perdew-Burke-Ernzerhof pour prédire les propriétés structurales.

Pour les propriétés électroniques, en plus des trois approximations, nous avons utilisé la nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson).

Ensuite la deuxième partie, en s'appuyant sur les différents paramètres calculés par Wien2K, a concerné la simulation et l'optimisation de la cellule solaire tandem triple jonctions  $In_{0.5}Ga_{0.5}P/GaAs/Ge$  avec le logiciel Pc1D. La simulation numérique a été consacrée à la caractéristique  $I(V)$ , sous les conditions d'éclairement standard AM1.5. Ainsi les résultats obtenus ont montré que la cellule peut atteindre un rendement supérieur à 47%. La réponse spectrale s'étale bien dans le visible pour l' $In_{0.5}Ga_{0.5}P$  (670 nm) et GaAs (870 nm) jusqu'à l'infrarouge pour le germanium (1800nm).

## ملخص

تكتسي انصاف النواقل على غرار المواد الاخرى اهمية كبيرة في عدة مجالات اهمها الخلايا الضوئية التي تعمل على توليد الطاقة الكهربائية انطلاقاً من الطاقة الشمسية التي تعتبر بديل عن مختلف مصادر الطاقة. في هذا السياق قمنا بدراسة احد اهم انصاف النواقل المتمثل في InGaP.

لهذا الغرض وبغية الكشف عن الخصائص الفيزيائية, قمنا بالاستعانة بكثافة الدالة DFT وذلك باستخدام طريقة الامواج المستوية الكلية و المتزايدة خطياً FP-LAPW التي يكمن تطبيقها في برنامج الحساب Wien2k قمنا بحساب الخصائص البنوية من خلال كمون التبادل و الارتباط XC الذي تم عن طريق تقريب التدرج LDA, GGAPBEsol.

بينما استعمل تقريب mBj. لحساب اشروطة الطاقة. وقد تم تبين ان تقريب mBj يعطي نتائج قريبة من النتائج التجريبية. من خلال النتائج المتحصل عليها قمنا بدراسة الخلايا الشمسية الثلاثية المركبة  $In_{0.5}Ga_{0.5}P/GaAs/Ge$  التي يدخل في تكوينها ثلاث انصاف نواقل مختلفة على غرار InGaP, GaAs, Ge. تمت هذه المحاكات عن طريق برنامج PC1D هذه الدراسة النظرية توصلنا من خلالها الى مردود 47 %.