

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES
FACULTE DE TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat en science

Filière :

Electronique

Option :

Matériaux et composants optoélectroniques

Par : BENNACER Hamza.

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DES NOUVELLES CELLULES SOLAIRES A BASE DES SEMICONDUCTEURS COMPOSES

Présentée et soutenue publiquement à UDL le : 17/12/2015 devant le jury :

Mr. H. ABID	Prof	Président	Université DL de Sidi Bel Abbès
Mr. B. SOUDINI	Prof	Examineur	Université DL de Sidi Bel Abbès
Mr. A. LACHEBI	MCA	Examineur	Université DL de Sidi Bel Abbès
Mr. B. YAGOUBI	Prof	Examineur	Université de Mostaganem
Mr. O. ARBOUCHE	MCA	Examineur	Université de Saïda
Mr. S. BERRAH	Prof	Rapporteur	Université A/Mira de Bejaïa

N° : d'ordre :

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ملخص

تعتبر المواد ذات البنية الكالكوبيريية موادا واعدة في مجال الإلكترونيات البصرية والضوئية على حدّ سواء، بسبب ميزاتها الضوئية – الخطية وغير الخطية – المثلى، فهذا النوع من البنيات، صار مؤخرًا كثير الاستخدام في الخلايا الشمسية المصنّعة اعتمادا على تقنية الطبقات الدقيقة أو الخلايا الشمسية متعددة الوصلات.

هنا، نميّز من بين مركبات أشباه النواقل، المواد ذات البنية المذكورة آنفا – الكالكوبيريية III-III-V₂ والتي ذاع صيتها في السنوات القليلة الماضية، معتمدة في تصنيع الخلايا الشمسية العالية الكفاءة و الفعالية.

فالهدف من خلال هذا العمل هو دراسة الخصائص الالكترونية والضوئية للمركبات: GaInN₂، GaInAs₂، GaInP₂ مستخدمين إياها كموا قوية الامتصاص للضوء في الخلايا الشمسية.

من أجل هذا، سنقوم واعتمادا على طريقة FP-LAPW في بيئة Wien2K باستخدام نظرية DFT لحساب وتحليل الخصائص الالكترونية والضوئية للمواد المذكورة أعلاه، مكملين عملنا هذا باقتراح مفاده تصميم و نمذجة خلايا شمسية جديدة ذات نفس البنية.

كلمات مفتاحية:

الكوبيرايت، DFT، FP-LAPW، خلايا شمسية، الخصائص الضوئية الخطية، الخصائص الإلكترونية، الخلايا شمسية.

Summary

Chalcopyrites are promising materials in the fields of electronics, optoelectronics and photonics, because of their potential and excellent electronic properties, linear and non-linear optics properties. This type of material is recently widely used in photovoltaic solar cells based on thin films or as multijunction solar cells, among these semiconductor materials; we have the chalcopyrites III-III-V₂ which broadly used in recent years in high efficiency solar cells fabrication.

The aim of this work is to study the optoelectronic properties of GaInP₂, GaInAs₂ and GaInN₂, used as an absorber material in photovoltaic cells.

We will use the FP-LAPW method under the WIEN2k environment, which is based on the DFT theory to calculate and analyze their optoelectronic properties, then we will try to modulate these properties in the proposal to design a new solar cells based on these chalcopyrites.

Keywords: Chalcopyrite, DFT, FP-LAPW, Solar cells, electronic properties, linear optical properties, solar cell.

Résumé

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs potentielles et excellentes propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires. Ce type de matériaux est récemment très utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques à base des couches minces ou bien comme des cellules solaires à multijonction. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on a les chalcopyrites de type III-III-V₂ qui ont largement utilisés ces dernières années dans des cellules photovoltaïques de grandes efficacités et rendements.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés optoélectronique des GaInP₂, GaInAs₂ et le GaInN₂, utilisés comme des matériaux absorbeurs dans les cellules photovoltaïques. On va utiliser la méthode FP-LAPW sous l'environnement Wien2k, qui est basé sur la théorie de la DFT pour calculer et analyser leurs propriétés optoélectroniques, puis on va essayer de moduler ces propriétés dans la proposition et la conception des nouvelles cellules solaire à base de ces chalcopyrites.

Mots clés : Chalcopyrite, DFT, FP-LAPW, Photovoltaïque, propriétés électronique, propriétés optique linéaire, cellule solaire.

Dédicaces

A mes parents

A ma femme

A mes fils

A mes sœurs

Remerciements

Louange à Dieu, le Tout Puissant qui m'a dirigé dans mes études et qui m'a accordé la force, la volonté, le courage et la patience afin de réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et témoigner ma profonde gratitude à monsieur BERRAH Smail, Professeur au laboratoire LMER à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, qui m'a honoré de son encadrement et qui a accepté la lourde tâche de promoteur. Je lui exprime également ma profonde reconnaissance pour son dévouement d'avoir bien voulu me faire profiter pleinement de ses compétences scientifiques et encore de ses idées qui m'ont orienté pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à remercier monsieur ABID Hamza, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et le directeur et le responsable du laboratoire « Matériaux appliqués » qui nous a fait l'honneur d'être le président du jury.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à monsieur Bellabesse SOUDINI, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, à monsieur Bouabdellah YAGOUBI, Professeur à l'université de Mostaganem, monsieur Abd Lehad LACHEBI, MCA à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, et monsieur Omar ARBOUCHE, MCA à l'université de Saïda, qui nous ont honoré d'être les examinateurs de ce travail.

Je remercie aussi, messieurs Professeur Abdelkader BOUKORTT, Dr. Tarik OUAHRANI, Dr. Miloud IBRIR, Dr. Mohamed AZOUZE et monsieur BENAÏSSA Sid Ali pour leurs compréhensions, leurs gentillesse et pour leurs aide au cours de la réalisation de la thèse.

Je remercie tous les membres de l'enseignement et ceux de l'administration de la faculté de technologie et du département d'électronique à l'UDL de Sidi Bel Abbes, je tiens tout particulièrement à remercier mes amis ZIANE Med Issame, HADJAB Moufdi et LABDELLI Boutaleb pour leurs aides.

Je n'oublierai jamais l'aide et les encouragements de mes chers parents et mon épouse pour aller au bout de mon objectif.

Sommaire

Table des matières

Sommaire.	05
Introduction générale.	09
Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites.	13
I.1. Introduction.	14
I.2. Définition du mot chalcopyrite.	18
I.3. La structure chalcopyrite.	18
I.3.1. Les chalcopyrites de type I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂ .	18
I.3.2. Les chalcopyrites de type III-III-V ₂ et III ₂ -V-V.	29
I.3.3. Les chalcopyrites effectives (Defect chalcopyrite).	31
I.4. Conclusion.	33
I.5. Références.	33
Chapitre II : Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques.	36
II.1. Introduction.	37
II.2. Histoire de la photovoltaïque.	39
II.3. Le marché mondial des cellules et modules solaires photovoltaïques.	41
II.4. Rayonnement et spectre solaire et l'efficacité idéale de conversion.	47
II.5. Les cellules solaires.	50
II.5.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	51
II.6. Matériaux et technologies des cellules photovoltaïques.	54
II.7. Conclusion.	70
II.8. Références.	71
Chapitre III : La DFT, la méthode FP-LAPW et le code Wien2k.	73
III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	74
III.1.1. Introduction.	74
III.1.2. Approches ab-initio.	76

III.1.3.	L'équation de Schrödinger.	77
III.1.4.	L'approximation de Born-Oppenheimer.	79
III.1.5.	L'approximation de Hartree-Fock.	80
III.1.6.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	82
III.1.6.1.	L'approche de Thomas-Fermi.	82
III.1.6.2.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.	83
III.1.6.3.	Les équations de Kohn- Sham.	83
III.1.6.4.	L'approximation de la densité locale (LDA).	85
III.1.6.5.	L'approximation du gradient généralisé (GGA).	88
III.1.6.6.	L'approximation EV-GGA.	89
III.1.6.7.	Le formalisme de l'approximation mBJ.	90
III.1.7.	Résolution des équations de Kohn-Sham.	91
III.1.8.	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	92
III.2.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).	93
III.2.1.	Introduction.	93
III.2.2.	La méthode des ondes planes augmentées (APW).	94
III.2.3.	Principe de la méthode FP-LAPW.	96
III.2.4.	L'énergie de linéarisation E_l .	97
III.2.5.	Les fonctions radiales.	97
III.3.	Le code Wien2k.	99
III.3.1.	La structure du programme (code).	99
III.3.1.1.	La méthode de la solution.	99
III.3.1.2.	Sommaire de la structure du programme.	100
III.3.1.3.	Les principaux programmes du code Wien2k.	100
III.3.1.4.	Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k).	102
III.4.	Conclusion.	103
III.5.	Références.	103
	Chapitre IV : Résultats et discussion.	106
IV.1.	Présentation des matériaux.	107
IV.1.1.	Introduction.	107
IV.2.	Détails de calcul.	107
IV.3.	Résultats et interprétations.	110
IV.3.1.	Les propriétés structurales.	110
IV.3.2.	Les propriétés électroniques.	113
IV.3.3.	Les propriétés optiques.	119

IV.3.3.1.	La fonction diélectrique.	119
IV.3.3.2.	L'indice de réfraction.	123
IV.3.3.3.	Le coefficient d'absorption.	124
IV.3.3.3.	La conductivité optique.	125
IV.4.	Conclusion.	127
IV.5.	Références.	128

Chapitre V: Proposition des cellules solaires photovoltaïques. 130

V.1.	Proposition d'une cellule solaire monojonction.	131
V.1.1.	Introduction.	131
V.1.2.	Cellules photovoltaïques à base d'InGaN ₂ .	135
V.2.	Proposition d'une cellule solaire multijonction.	137
V.2.1.	Introduction.	137
V.2.2.	Cellules solaires à base des composés III-V.	138
V.2.2.1.	Matériaux III-V et dispositifs PV monojonction.	138
V.2.2.2.	Les cellules solaires multijonction (Multijunction Solar Cells).	139
V.2.2.2.1.	Structure et principe de base des cellules solaires multijonction.	139
V.2.2.2.2.	Critères du choix du matériau et considérations de la conception.	141
V.2.3.	Cellules photovoltaïques multijonction proposées.	142
V.3.	Conclusion.	145
V.4.	Références.	146

Conclusion générale. 149

Annexe I : Listes des publications et communications

Annexe II

Introduction générale

Un des plus grands défis auxquels l'humanité devra faire face dans le 21^{ème} siècle et au-delà est de savoir comment suffire à nos besoins croissants en énergie. Avec le taux rapide de la consommation des combustibles fossiles, face aux prévisions d'épuisement inéluctable des ressources mondiales en énergie fossile (Pétrole, gaz, charbon...), en énergie d'origine thermonucléaire (uranium, plutonium...) et face aux multiples crises pétrolières, économiques et aux changements climatiques dus à l'effet de serre, nous devons examiner les sources d'énergie renouvelables et notamment vers la plus ancienne, le soleil. Ce dernier fournit chaque jour à la terre, par son rayonnement, l'équivalent de plusieurs milliers de fois la consommation énergétique totale de l'humanité pour ses activités d'aujourd'hui. Capturer cette énergie solaire et la transformer directement en électricité par l'effet photovoltaïque est une technologie en rapide évolution assurée par les ressources de l'électronique dans sa gamme d'éléments semi-conducteurs. La technologie photovoltaïque est une technologie prometteuse qui prend directement profit de source de la puissance de notre planète, le soleil. Lorsque elles sont exposées au rayonnement solaire, les cellules solaires sont capables de produire l'électricité sans aucun effet nocif pour l'environnement, ce qui signifie qu'ils peuvent produire l'électricité pendant de nombreuses années tout en nécessitant un entretien minime avec des coûts opérationnels. Actuellement, l'utilisation généralisée de l'énergie photovoltaïque par rapport aux autres sources d'énergie est limitée par le coût relativement élevé et une faible efficacité des cellules solaires [1, 2].

L'utilisation des cellules solaires a débuté dans les années 40 et a pris son essor avec la conquête spatiale. Les recherches après la deuxième guerre mondiale ont permis d'améliorer leur performance et leur taille, mais il faudra attendre les crises énergétiques des années soixante-dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres. L'énergie solaire est la plus jeune des énergies renouvelables. Elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable. En conséquence une question de grande importance se pose: ***Quels sont les nouveaux matériaux et les technologies utilisés dans la recherche, le développement et l'industrie des cellules solaires photovoltaïques ?***

Actuellement, le progrès technologique et industriel dans différents domaines et secteurs dépend fortement de l'avancement et du développement de la recherche dans le domaine des matériaux. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, les chercheurs savent décrire, théoriquement, les propriétés de la matière qui dépendent des lois commandant les interactions entre les différentes particules qui la composent. La science de la matière condensée comporte un certain nombre de domaines prioritaires, dont on peut citer

particulièrement les semi-conducteurs, qui constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières qui 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'éléments et de composés semi-conducteurs. Un intérêt tout à fait particulier à ces matériaux, à cause de leur grande utilisation dans le domaine de l'industrie électronique, optoélectronique, énergie solaire, photonique et aérospatiale [3].

Dans le domaine de la conversion solaire photovoltaïque, les recherches ont été intensifiées pour développer des nouveaux matériaux conduisant à des cellules photovoltaïques plus rentables que celles au *Silicium* [4]. Parmi les semi-conducteurs fréquemment utilisés dans la technologie et spécialement dans la fabrication des cellules solaires à rendement élevé, on trouve les composés chalcopyrites, qui ont reçu une attention considérable due à leur fort potentiel d'application comme des cellules solaires photovoltaïques à couches minces ou bien à multijonction, des cristaux optiques non-linéaires, oscillateurs paramétrique et comme des dispositifs de détection [3-10].

Depuis la dernière décennie et avec l'engouement technologique et industriel pour ce type de matériaux, on a vu l'émergence de nouvelles méthodes de simulation et de modélisation numériques très avancées *ab-initio* ou de *premier principe* et qui se divisent en deux grandes familles : les méthodes de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [11] et de *Hartree-Fock* [12], néanmoins les résultats obtenus par ces deux types d'approches ne sont pas toujours totalement équivalents [3].

Dans cette thèse, notre objectif initial est d'utiliser l'approche de la *DFT* sous l'environnement *Wien2k* qui est basé sur la méthode *FP-LAPW*, pour étudier les propriétés optoélectroniques des composés ternaires chalcopyrite de type *III-III-V₂* (*GaInX₂* avec *X=P, As et N*). Puis, on essayera d'investir ces propriétés pour la proposition et la conception de la cellule solaire à multijonction basée sur ces chalcopyrites.

Pour cela, cette thèse comprend cinq chapitres. Dans Le premier, nous essayons de rassembler l'essentiel d'une littérature assez rare sur les matériaux chalcopyrites étudiés de type *III-III-V₂* (*GaInX₂* avec *X=P, As et N*), mais aussi sur les chalcopyrites les plus proches de la famille, parfois pour la comparaison, ou par manque de données sur ces matériaux chalcopyrites considérés. Dans le deuxième, nous présentons une généralité sur les cellules solaires photovoltaïques. A son tour, le troisième chapitre sera consacré à la théorie de la *DFT*, la méthode *FP-LAPW* et le code *Wien2k*. De son côté, le quatrième chapitre présentera les

résultats de calcul des propriétés structurales et optoélectroniques pour les composés étudiés $GaInP_2$, $GaInAs_2$ et $GaInN_2$ et la discussion et l'interprétation.

Ensuite, dans le cinquième chapitre, nous procédons à la proposition et la conception de cellule solaire monojonction et multijonction à base des chalcopyrites étudiées.

Enfin, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] P. Rhusi Prasad et al, JEST-M, Vol.1, Issue 1, (2012).
- [2] Gavin Conibeer et Arthur Willoughby, "Solar Cell Materials-Developing Technologies", (Livre), John Wiley & Sons, Ltd, (2014).
- [3] Chahed Abbas, "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électronique et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ ($X=Al, Ga, In$ et $Y=S, Se, Te$), thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbas, (2006).
- [4] Selmane Emna, "Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite $CuAlS_2$ ", Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).
- [5] Abrahams. S.C et al, J.Chem. Phys. 59, 1625 (1973).
- [6] Jackson. A. G et al, Infrared Phys. Technol. 38, 233 (1997).
- [7] V. Petrov et al, J. Opt. A-pure Appl. Opt.3 (2001) R1.
- [8] S. N Rashlev et al, Phys. Rev. B 63, 165212 (2001).
- [9] M. H. Lee et al, Phys. Rev. B.70,235110 (2004).
- [10] L. C. Tang et al J. Phys. Condens. Matter 15, 6043 (2003).
- [11] Sham L J & Kohn W, Phys Rev, 145 (1965) 561.
- [12] D.R.Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24, 89 (1928).

Chapitre I

Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1. Introduction

La structure diamant est l'un des arrangements les plus simples et les plus symétriques d'atomes connus dans la cristallographie. Seuls les deux éléments semi-conducteurs importants, le *Silicium* (Si) et le *Germanium* (Ge), cristallisent habituellement dans cette structure, et leur importance commerciale peut être remontée à ce fait [1].

Comme un produit des éléments du groupe *IV*, les composés *III-V* [2-4] et *II-VI* fournissent des nouvelles propriétés disponibles pour l'étude et l'exploitation.

Un large choix d'énergie de gap (*gap energy* « *E_g* ») et de la structure de bande électronique permet nous de réaliser des dispositifs en fonction de larges, grandes et parfois directes énergies de gaps (comme les diodes électroluminescentes « LEDs » et les lasers à hétérojonctions) et des mobilités élevées (comme l'effet *Hall* et les dispositifs magnétorésistance). Quand nous nous déplaçons vers les composés ternaires, le choix devient encore plus large et la baisse de la symétrie en raison de la formation de super-réseau ouvre la voie à des dispositifs non- linéaires et des propriétés optiques intéressantes [1].

Une extension naturelle dans la recherche de nouveaux semi-conducteurs, était d'examiner les composés ternaires présentant un analogue de la structure diamant ou de la coordination tétraédrique. *Goodman et Douglas* (1954) [5] ont discutés la possibilité de la semi-conductivité dans les composés *I-III-VI₂* qui étaient synthétisés un an plus tôt par *Hahn et al* (1953) [6]. De son côté, *Goodman* (1957) [7] a montré en outre que la substitution des atomes ordonnés des groupes *II* et *IV* pour les atomes du groupe *III* dans les composés *III-V* peuvent préparer de nouveaux composés semi-conducteurs de type *II-IV-V₂* [1].

La découverte du laser et l'intérêt particulier vers les matériaux électroluminescentes à la fin des années 1950 et au début des années 1960, ont stimulé et renouvelé les efforts de recherche concernant ces matériaux. Un intérêt particulier de chercheurs Russes. À cette époque, les études visant à comprendre la structure électronique et élucider les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux, avec l'espoir de produire un matériau, exige la présence de monocristaux de haute qualité. Beaucoup de ces matériaux sont difficiles à produire sous la forme de grands cristaux de haute qualité, et ils l'ont seulement été au cours des quelques dernières années grâce à l'effort de certains chercheurs [1]. Les chalcopyrites ternaires sont actuellement intéressantes technologiquement car ils sont prometteurs pour les applications des diodes électroluminescentes visibles et infrarouges, des détecteurs à infrarouge, des oscillateurs paramétriques optiques, des convertisseurs éleveurs de fréquence et pour la génération infrarouge lointaine [1].

Il a été découvert que la plupart des composés chalcopyrites ternaires peuvent être obtenus en type p et type n . En outre, il a été constaté que deux d'entre eux, le $CuGaS_2$ et le $CuAlS_2$, peuvent être élaborés de type- p avec un gap d'énergie direct couvrant respectivement le spectre visible et l'ultraviolet. Ils sont uniques dans ce secteur et ils ont générés une activité dans le domaine des hétérojonctions avec les composés $II-VI$ (par exemple le $CdSnP_2$ sur InP pour élaborer des diodes électroluminescences infrarouges par l'épitaxie) [1].

Ces composés sont également d'intérêt d'un point de vue fondamental, car la structure chalcopyrite est la plus simple est ternaire non cubique et similaire à la structure binaire zincblende bien compris. Alors que les bandes de valence de la plupart des cristaux zincblende sont composés par les orbitales s et p , les métaux nobles de niveau d dans les composés $I-III-VI_2$ hybrident avec les orbitaux contraires s et p , d'où tout cela conduit à plusieurs caractéristiques anormales de la structure de bande d'énergie [8-9].

Pour qu'un matériau ou bien un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite (E_g) doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux a été investigué dans les littératures. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($E_g > 2,5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayant de basses longueurs d'ondes, il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire [2]. Au début des années 1970, les premiers articles à propos de la compréhension des composés chalcopyrites ont été réalisés par *Wernicke et al* [1]. Mais des études plus récentes s'intéressent beaucoup plus à l'investigation des propriétés des chalcopyrites en couches minces, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque [10]. Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites qui représentent des candidats prometteurs. De plus, les chalcopyrites représentent des matériaux très importants dans les applications en optique non linéaire (tableau. I.1) [11].

Au début de l'année 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par *Goryunova et al* [12]. Ces derniers ont observés la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbés par les semi-conducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de

phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux différents : AgGaS_2 [13] à Bagnex (France), ZnGeP_2 [14] à Holmdel (U.S.A.) et CdGeAs_2 [15] à l'Université de Stanford (U.S.A.) [11].

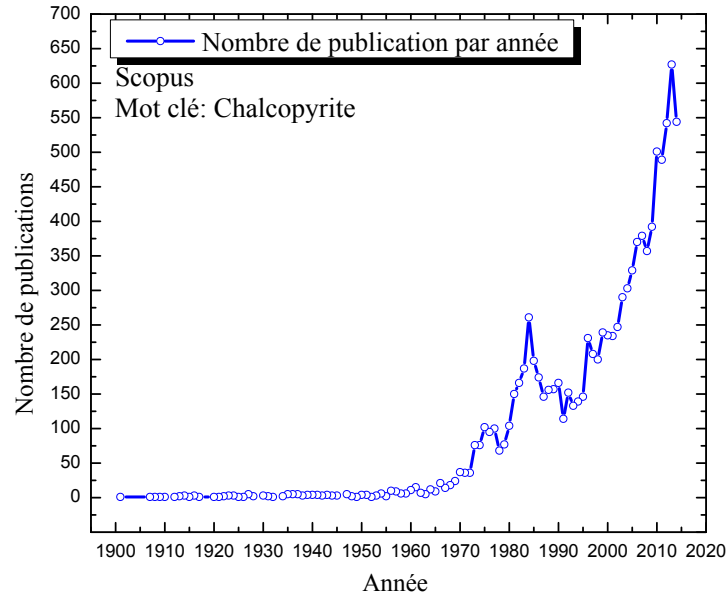


Figure.I.1. Nombre de publications par année sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier. Mot clé de la recherche "*Chalcopyrite*" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source **Scopus**, **ELSEVIER**.

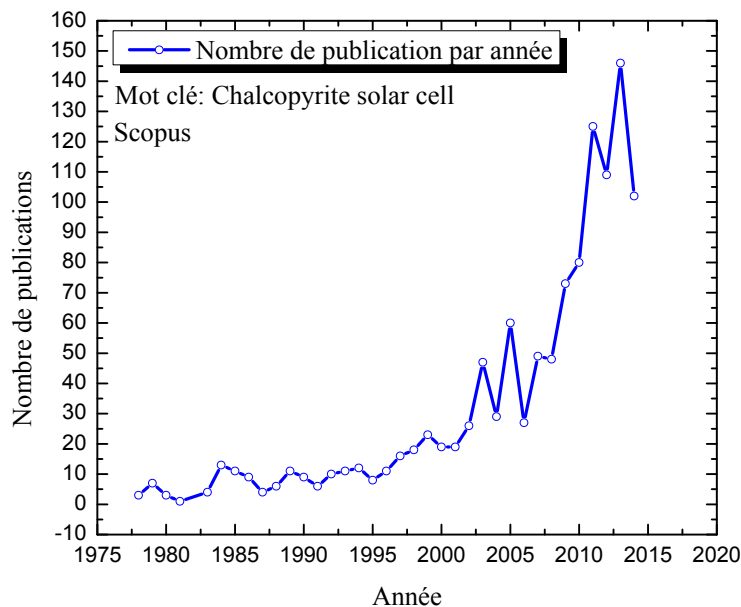


Figure.I.2. Nombre de publications par année sur les cellules solaires à base de chalcopyrites. Mot clé de la recherche "*Chalcopyrite solar cell*" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source **Scopus**, **ELSEVIER**.

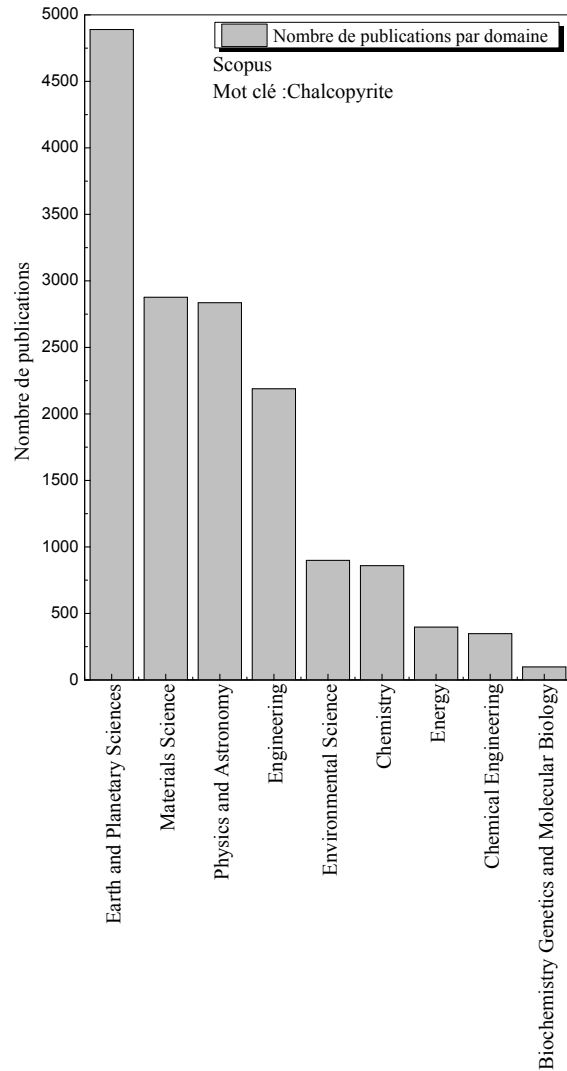


Figure.I.3. Nombre de publications par domaine sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier. Mot clé de la recherche "*Chalcopyrite*" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source *Scopus, ELSEVIER*.

Tableau.I.1. historique des débuts de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire [11].

Année	Evolution
1969	Première génération de second harmonique en réflexion.
1970-1971	Première génération de second harmonique à accord de phase.
1971-1972	Mesure des $\chi^{(2)}$ de 10 cristaux, élaboration de la théorie des $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$.
1972-1973	$\chi^{(2)}$ Mélange de fréquence accordable et Haute efficacité de conversion. $\chi^{(3)}$ Théorie élaborée. $\chi^{(3)}$ Mesure à l'accord de phase de la génération de troisième harmonique

I.2. Définition du mot chalcopyrite

Le mot “*chalcopyrite*” ou bien le “*cuivre jaune*” est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « $CuFeS_2$ - sulfure de cuivre et de fer » (figure.I.4) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) et décrite par *Henckel* en 1725 [16-18]. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (*chalkos*) pour le cuivre et de pyrite [16].

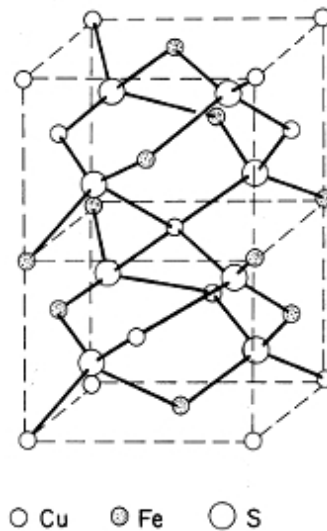


Figure.I.4. La structure cristalline du $CuFeS_2$ [16].

Les chalcopyrites intéressantes pour nous dans cette thèse, sont des composés semi-conducteurs ternaires avoir la même structure cristalline tétragonale et appartenant au même groupe d'espace ($I\bar{4}2d$) du $CuFeS_2$.

I.3. La structure chalcopyrite

I.3.1. Les chalcopyrites de type I-III- VI_2 et II-IV- V_2

Tout récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ($N=3, 2$). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinblendes de type $B^N C^{8-N}$ ($N=3, 2$) (tableau I.2). Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs [19].

Tableau.I.2. La formule chimique des composés ternaires de type $I\text{-III-VI}_2$ et $II\text{-IV-V}_2$ et leurs analogues binaires.

	Le composé $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$	L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$
N = 2	$A^1 B^3 C_2^{VI}$ (I-III-VI ₂)	$B^II C^{VI}$ (II-VI)
N = 3	$A^II B^IV C_2^V$ (II-IV-V ₂)	$B^{III} C^V$ (III-V)

Les composés chalcopyrites ABC_2 de la structure ($I\text{-III-VI}_2$ avec des anions de type *chalcogenide*) et ($II\text{-IV-V}_2$ avec des anions de type *pnictide*) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinblende ($II\text{-VI}$) et ($III\text{-V}$) dont ils découlent cristallographiquement (figure.I.6). Ils ont presque le même arrangement des atomes anions mais différent dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B) qui font que la cellule unité tétragonale a un *axe-c* avoisinant le double de l'*axe-a* de la cellule unité zinblende. On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique [11,20]. C'est le cas du ZnS qui est l'analogue binaire de $CuGaS_2$ ou bien le cas du GaP qui est l'analogue binaire de $ZnGeP_2$ (figure.I.6).

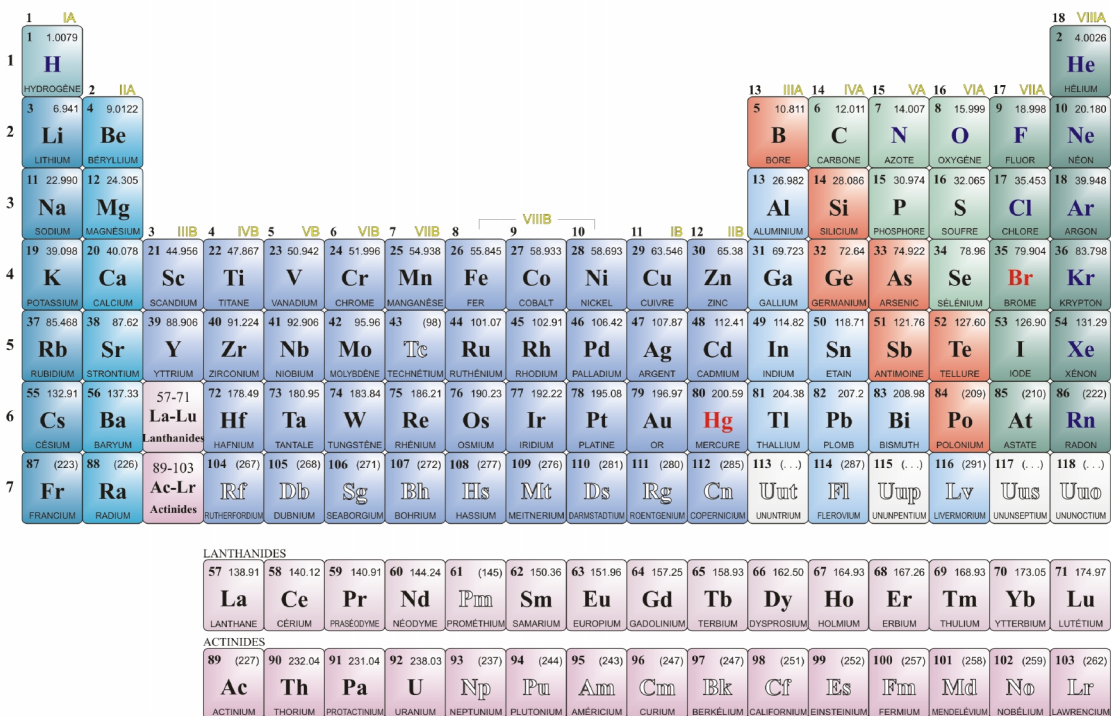


Figure.I.5. le tableau périodique des éléments chimiques.

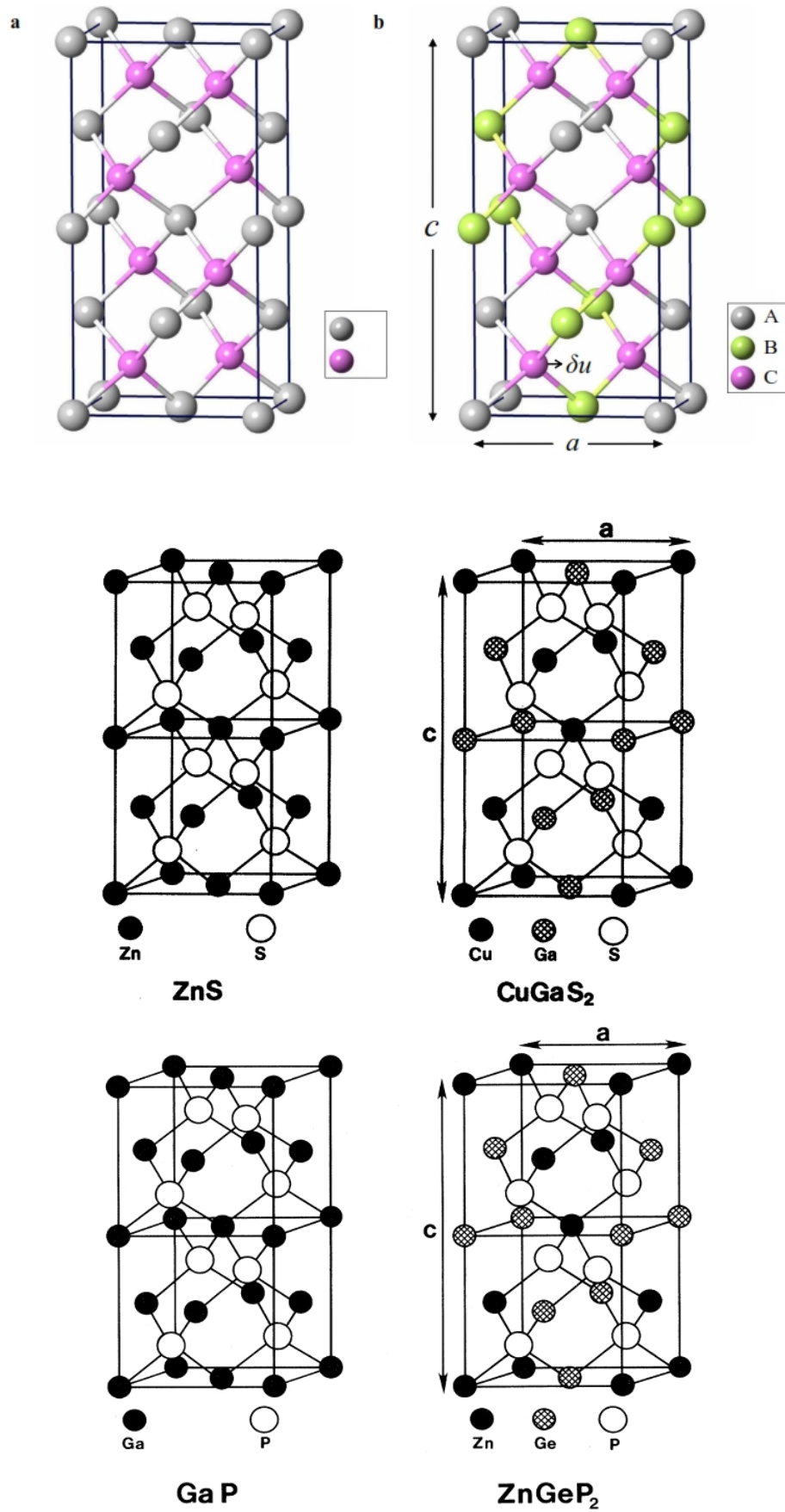


Figure.I.6. la structure zincblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [21-23].

Donc, ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de *Mendeleïev* (Figure.I.5). La substitution cationique des composés (*II-VI*) et (*III-V*) donne lieu à des familles de composés qui possèdent à nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figures.I.7) [11,24].

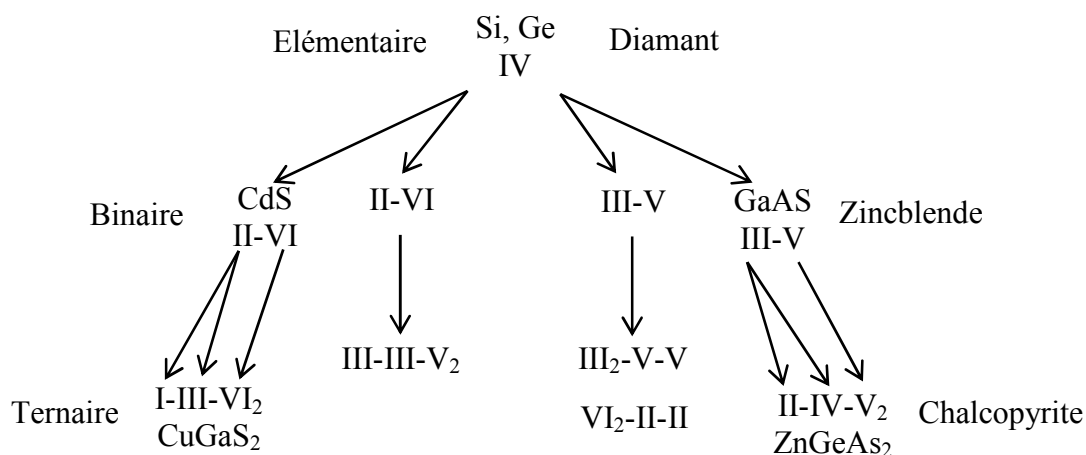


Figure.I.7. Illustration schématique de la formation de composés *I-III-VI₂* et *II-IV-V₂* à partir d'éléments du Groupe *IV* (Diagramme de substitution cationique) [1, 25]

Les chalcopyrites ternaires ABC_2 cristallisent dans la structure tétragonale avec un groupe d'espace de type $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) (8 atomes par maille unitaire primitive) qui constitue une superstructure du réseau *Zincblende* $F43m$ (2 atomes par maille unitaire) [1]. Il est clair de voir que cette structure dérive de la structure cristalline *zincblende* par dédoublement de sa cellule cubique le long de l'axe z (qui devient par la même occasion l'axe c de la structure chalcopyrite) [20]. Comparée à la structure *zincblende*, la structure chalcopyrite est différente en ayant deux types d'atomes cations. En effet, dans le cristal chalcopyrite les deux cations ne sont pas aléatoirement distribués, mais ils sont arrangés périodiquement [20].

Les chalcopyrites sont des structures tétragonale (de coordination 4) où chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Chaque anion (C) est lié à deux cations (A) et deux cations (B) alors que chaque cation est lié à quatre anions en formant le tétraèdre sus-indiqué [26,27].

La structure chalcopyrite est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes :

Tableau.I.3. Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite en fonction de a , c et u rapporté par Zunger [27]. Les vecteurs unitaires du réseau sont : $a_1 = a(1, 0, 0)$; $a_2 = a(0, 1, 0)$ et $a_3 = a(1/2, 1/2, c/2a)$ avec le volume de la maille est ($V=a^2.c/2$) [27].

Atomes	Les coordonnées (x, y, z)
A ₁	0, 0, 0
A ₂	0, a/2, c/4
B ₁	a/2, a/2, 0
B ₂	a/2, 0, c/4
C ₁	a(1/4+u), a/4, c/8
C ₂	a(3/4-u), 3a/4, c/8
C ₃	a/4, a(3/4+u), 3c/8
C ₄	3a/4, a(1/4-u), 3c/8

Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopyrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de zinblende comprimé le long de l'axe z, la zone de Brillouin de zinblende est quatre fois plus grande que celle de l'analogue de la chalcopyrite (figure I.8) [19].

Les cations sont considérés comme répartis de manière aléatoire parmi la position de cations dans l'analogue Zinblende. Ensuite, le composé possède la structure de zinblende, l'un des deux sites de la maille primitive est occupé par l'anion et l'autre par la moyenne des deux

cations $\left(\frac{A^2 + B^2}{2}\right)$. Il est seulement de l'ordre des deux cations et leurs différents potentiels

que réduit la zone de Brillouin [19].

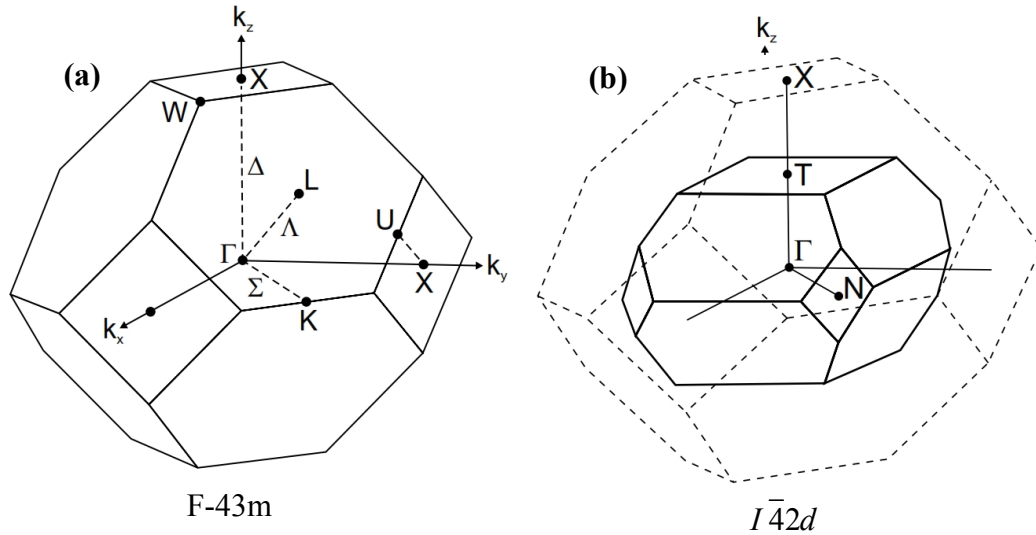


Figure.I.8. la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite [28].

Généralement, un ternaire chalcopyrite, est composé de mélange entre deux structures Zincblende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [1], or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a [11]. Le paramètre interne u n'influe que sur les distances entre le premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [11]:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (I.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (I.2)$$

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (I.3)$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ [1]. Les deux atomes A et B sont coordonnées par un tétraèdre d'atomes X . Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [11]:

$$d_{AX} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \tag{I.4}$$

$$d_{BX} = \sqrt{a^2 (u^2 - 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \tag{I.5}$$

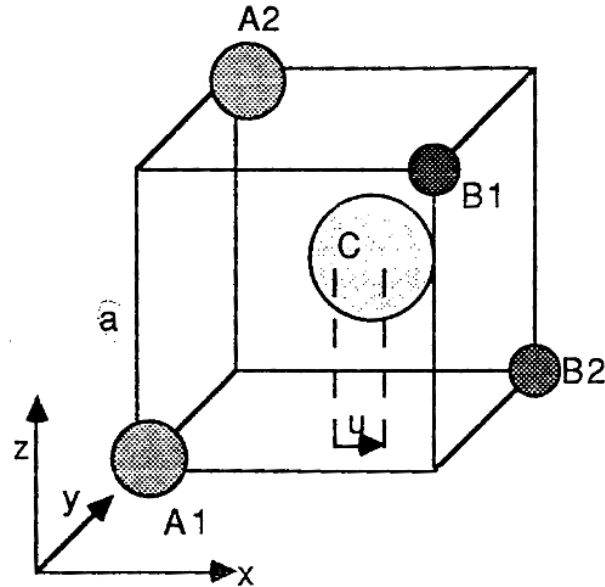


Figure.I.9. Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 [24, 26].

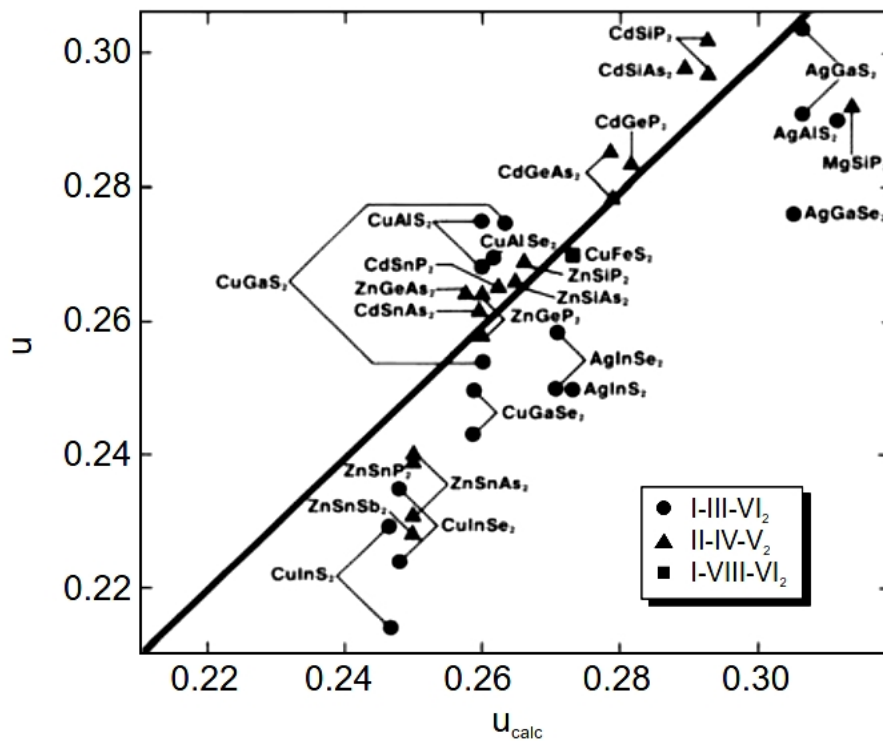


Figure.I.10. les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon [22] pour quelques chalcopyrites [28].

Tableau.I.4. les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures [29].

	II-IV-V ₂		I-III-VI ₂	
MgSiP ₂	ZnSiP ₂	CdSiP ₂	CuAlS ₂	AgAlS ₂
	ZnSiAs ₂	CdSiAs ₂	CuAlSe ₂	AgAlSe ₂
	ZnGeP ₂	CdGeP ₂	CuAlTe ₂	AgAlTe ₂
	ZnGeAs ₂	CdGeAs ₂	CuGaS ₂	AgGaS ₂
	ZnSnP ₂	CdSnP ₂	CuGaSe ₂	AgGaSe ₂
	ZnSnAs ₂	CdSnAs ₂	CuGaTe ₂	AgGaTe ₂
	ZnSnSb ₂		CuInS ₂	AgInS ₂
			CuInSe ₂	AgInSe ₂
			CuInTe ₂	AgInTe ₂
			CuTlS ₂	
			CuTlSe ₂	

Tableau.I.5. Paramètre de croissance *CVD*, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type *I-III-VI₂* [26].

Composé	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Température en °C	Temps de croissance	Cristaux obtenus
CuAlS ₂	15	15	800-700	Quelques jours	Cristaux en forme d'aiguilles verts foncé ou noirs
CuGaS ₂	18	20	800-700 850-750	3 jours	Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air
CuAlTe ₂	18	20	780-650	5 jours	Rendement faible, cristaux transparents jaunes
AgGaS ₂	18	20	840-740	2 semaines	Rendement moyen, cristaux transparents jaunes
AgAlS ₂	15	14	800-600	3 semaines	Cristaux colorés très instables
AgAlSe ₂	18	20	750-630	3 mois	Rendement faible, cristaux jaunes blanchâtres
AgAlTe ₂	18	20	830-630	2 semaines	Ce n'est pas un cristal

Tableau.I.6. Les paramètres cristallins a , c , u et le point de fusion et le gap d'énergie E_g pour quelques ternaires chalcopyrites de type $I\text{-III-VI}_2$ qui existent dans les littératures.

Le composé	Chalcopyrites type I-III-VI ₂						Ref
	a (Å°)	c (Å°)	c/a	μ	point de fusion (K)	E _g (eV)	
LiBO ₂	4.196	6.511	1.55	-	-	-	[30]
CuBSe ₂	5.539	10.734	-	-	-	-	[30]
CuAlS ₂	5.322	10.44	1.96	-	-	3.35	[30]
	5.31	10.42	1.961	0.27	-	3.49	[6, 22]
CuAlSe ₂	5.617	10.92	1.94	-	1270	2.50	[30]
	5.606	10.90	1.945	0.26	-	2.67	[6, 22]
CuAlTe ₂	5.976	11.80	1.97	-	1160	2.06	[30]
	5.964	11.78	1.975	0.25	-	2.06	[6, 22]
CuGaS ₂	5.359	10.49	1.96	-	1513	2.43	[30]
	5.368	10.601	1.975	0.251	-	1.41	[31]
	5.349	10.47	1.958	0.25	-	2.43	[6, 22]
CuGaSe ₂	5.596	11.004	1.96	-	1310	1.71	[30]
	5.665	11.232	1.983	0.247	-	0.82	[31]
	5.607	10.99	1.96	0.25	-	1.68	[6, 22]
CuGaTe ₂	6.006	11.93	1.99	-	-	1.24	[30]
	5.994	11.91	1.987	0.25	-	1.23	[6, 22]
CuInS ₂	5.528	11.08	2	-	1300	1.54	[30]
	5.576	11.251	2.018	0.223	-	0.54	[31]
	5.517	11.06	2.005	0.20	-	1.53	[6, 22]
CuInSe ₂	5.782	11.62	2.01	-	1259	0.95	[30]
	5.862	11.792	2.012	0.22	-	0.31	[31]
	5.773	11.55	2.001	0.22	-	1.04	[6, 22]
CuInTe ₂	6.161	12.360	2	-	970	0.96	[30]
	6.167	12.34	2	0.225	-	1.06	[6, 22]
CuTlS ₂	5.591	11.19	2	-	-	-	[30]
	5.580	11.17	2.001	0.19	-	-	[6, 22]
CuTlSe ₂	5.844	11.65	1.99	-	680	1.07	[30]
	5.832	11.63	1.995	0.23	-	-	[6, 22]
CuTlTe ₂	6.299	-	2.068	0.233	650	0.9	[22,30]
CuFeS ₂	5.25	10.32	1.91	0.27	1150	0.53	[30]
CuFeSe ₂	-	-	-	-	850	0.16	[30]
CuFeTe ₂	-	-	-	-	1010	-	[30]
CuLaS ₂	5.25	10.86	1.93	-	-	-	[30]
AgAlS ₂	5.706	10.28	1.80	-	1323	3.13	[30]
	5.695	10.26	1.802	0.30	-	3.13	[6, 22]
AgAlSe ₂	5.968	10.77	1.80	-	1220	1.66	[30]
	5.956	10.75	1.805	0.27	-	2.55	[6, 22]
AgAlTe ₂	6.309	11.85	1.88	-	1000	0.56	[30]
	6.296	11.83	1.878	0.26	-	2.27	[6, 22]
AgGaS ₂	5.755	10.28	1.78	-	-	2.55	[30]
	5.743	10.26	1.786	0.28	-	2.73	[6, 22]
AgGaSe ₂	5.985	10.90	1.82	-	1120	1.8	[30]
	5.973	10.88	1.823	0.27	-	1.83	[6, 22]
AgGaTe ₂	6.301	11.96	1.90	-	990	1.1	[30]
	6.283	11.94	1.897	0.26	-	1.32	[6, 22]

AgInS ₂	5.828	11.19	1.92	-	-	1.9	[30]
	5.816	11.17	1.92	0.25	-	1.87	[6, 22]
AgInSe ₂	6.102	11.69	1.91	-	1053	1.2	[30]
	6.090	11.67	1.916	0.25	-	1.24	[6, 22]
AgInTe ₂	6.406	12.560	1.96	-	965	0.96	[30]
	6.406	12.560	1.962	0.25	-	1.04	[6, 22]
AgTlS ₂	6.299	-	1.972	0.257	-	1.1	[22]
AgTlSe ₂	6.113	-	1.972	0.257	-	0.72	[22,30]
AgTlTe ₂	6.529	-	1.974	0.257	-	0.6	[22]
AgFeS ₂	5.67	10.32	1.82	-	-	-	[30]
AgFeSe ₂	-	-	-	-	1010	-	[30]
AgFeTe ₂	-	-	-	-	953	-	[30]

Tableau.I.7. les paramètres cristallines a , c , u , le point de fusion et le gap d'énergie E_g pour quelques ternaires chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites type II-IV-V ₂							
Le composé	a (Å°)	c (Å°)	c/a	μ	point de fusion (K)	E _g (eV)	Ref
ZnSiP ₂	5.407	10.451	1.93	-	-	2.3	[30]
	5.399	10.435	1.932	0.269	-	2.96	[22, 23,32]
ZnSiAs ₂	5.425	10.552	1.945	0.269	-	1.98	[31]
	5.606	10.890	1.940	-	1357	2.12	[23,30]
ZnGeP ₂	5.666	11.051	1.951	0.264	-	-	[31]
	5.611	10.885	1.940	0.269	-	-	[22]
	5.466	10.722	1.961	-	1295	2.34	[23,30]
ZnGeAs ₂	5.502	10.850	1.972	0.254	-	1.82	[31]
	5.460	10.71	1.960	0.258	-	-	[22]
	5.672	11.153	1.970	-	1150	0.85	[30]
ZnSnP ₂	5.742	11.398	1.985	0.251	-	0.84	[31]
	5.672	11.151	1.966	0.250	-	-	[22,32]
	5.651	11.303	2.000	0.239	-	1.66	[22, 23,30]
ZnSnAs ₂	5.695	11.476	2.015	0.229	-	1.48	[31]
	5.852	11.703	2.000	-	910	0.65	[30]
	5.920	12.043	2.034	0.227	-	0.58	[31]
ZnSnSb ₂	5.851	11.702	2.000	0.231	-	-	[22]
	6.28	12.56	2.000	-	-	-	[30]
ZnSiSb ₂	6.273	12.546	2.000	0.228	-	-	[22]
	6.077	-	1.922	0.270	-	0.9	[22]
CdSiP ₂	6.111	-	1.95	0.263	-	0.5	[22]
	5.671	10.423	1.838	-	1470	2.20	[30]
CdSiAs ₂	5.731	10.554	1.842	0.297	-	2.05	[31]
	5.678	10.430	1.837	0.302	-	-	[22]
	5.884	10.882	1.85	-	-	1.55	[30]
CdGeP ₂	5.977	11.077	1.853	0.290	-	1.31	[31]
	5.885	10.881	1.849	0.298	-	-	[22]
	5.741	10.775	1.880	-	1060	1.80	[30]
CdGeAs ₂	5.811	10.976	1.889	0.283	-	1.49	[31]
	5.740	10.775	1.877	0.283	-	-	[22]
	5.943	11.216	1.890	-	942	0.53	[30]

	6.055	11.483	1.897	0.278	-	0.33	[31]
	5.945	11.212	1.886	0.280	-	-	[22]
CdSnP ₂	5.900	11.518	1.960	-	-	1.17	[30]
	5.986	11.714	1.957	0.257	-	1.05	[31]
	5.901	11.513	1.951	0.265	-	-	[22]
CdSnAs ₂	6.093	11.936	1.960	-	880	0.26	[30]
	6.212	12.182	1.961	0.254	-	0.17	[31]
	6.094	11.920	1.965	0.262	-	-	[22]
CdSiSb ₂	6.344	-	1.842	0.291	-	0.8	[22]
CdGeSb ₂	6.383	-	1.866	0.285	-	0.2	[22]
MgSiP ₂	-	-	-	-	-	2.40	[23]
	5.720	10.120	1.769	0.292	-	2.08	[31]
MgSiAs ₂	5.804	-	1.870	0.284	-	2	[22]
	5.954	10.800	1.814	0.286	-	1.95	[31]
MgGeP ₂	5.656	-	1.894	0.277	-	2.10	[22]
	5.787	10.740	1.856	0.278	-	2.15	[31]
MgSnP ₂	5.774	-	2.000	0.250	-	1.8	[22]
	5.923	11.586	1.956	0.251	-	2.00	[31]
MgGeAs ₂	5.841	-	1.898	0.276	-	1.60	[22]
	6.009	11.270	1.876	0.273	-	1.39	[31]
MgSnAs ₂	5.958	-	2.000	0.250	-	1.20	[22]
	6.138	12.057	1.964	0.249	-	1.18	[31]
MgSiSb ₂	6.221	-	1.878	0.281	-	1.4	[22]
MgSnSb ₂	6.374	-	2.000	0.250	-	0.6	[22]
HgSiP ₂	5.740	-	1.826	0.296	-	1.6	[22]
HgGeP ₂	5.780	-	1.854	0.288	-	1.2	[22]
HgSnP ₂	5.909	-	1.954	0.262	-	0.8	[22]
HgSiAs ₂	5.926	-	1.832	0.294	-	0.7	[22]
HgGeAs ₂	5.966	-	1.858	0.287	-	0.2	[22]

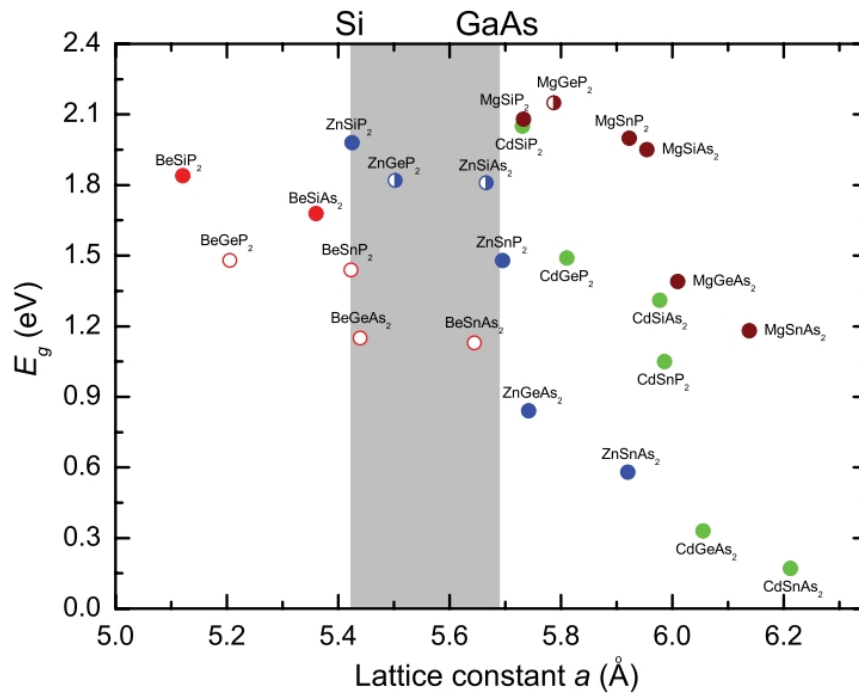


Figure.I.11. l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ [31].

I.3.2. Les chalcopyrites de type III-III-V₂ et III₂-V-V

En plus de ces deux familles (*I-III-VI₂*) et (*II-IV-V₂*) [10], il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs, comme les alliages ternaires ordonnés *II-IV* dits chalcopyrites de type (*III-III-V₂*) (figure I.12), théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et ses co-auteurs [22, 33]. Ainsi que les alliages ternaires ordonnés *III-V* appelés chalcopyrites de type (*III₂-V-V*) et (*VI₂-II-II*) étudiés aussi par Zunger [22] et Teng et al [34], [11].

Le tableau I.8 présente une partie des chalcopyrites ternaires ordonnées de type *III-III-V₂* et *III₂-V-V* citées et étudiées dans les littératures avec ces méthodes de croissance.

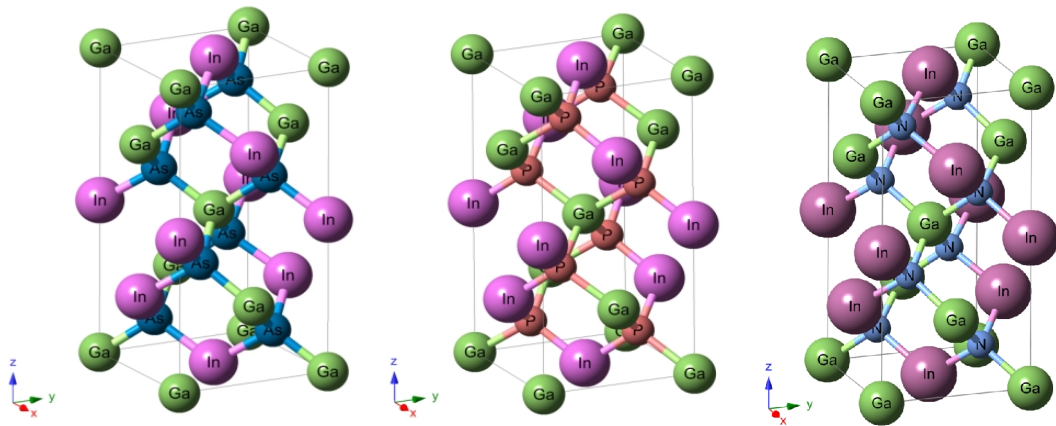


Figure.I.12. Représentation schématique des structures (de gauche à droite) du GaInAs₂, GaInP₂, GaInN₂.

Tableau.I.8. Quelques Ternaires de type *III-III-V₂* ou *III₂-V-V* avec ces méthodes de croissance qui existe dans les littératures.

Le composé	structure	Méthode de croissance	substrat	Température °C	Ref
AlGaAs ₂	CA	MOCVD et	GaAs(100) et	600-800	[35, 36]
		MBE	GaAs(110)		
AlInP ₂	CP	MOCVD	GaAs(001)	650-700	[35, 37]
AlInAs ₂	CP	MOCVD	InP(001)	600	[35, 38]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	650	[35, 39]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	640	[35, 40]
GaInP ₂	CP	MOCVD	GaAs(001)	650-700	[35, 37]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	600-630	[35, 41]

	CP	MOCVD	GaAs(001)	600-700	[35, 42]
	-	LPE	InP(110)	630	[35, 43]
	-	MBE	InP(001)	400	[35, 44]
GaInAs ₂	CA	MBE	InP(110)	500	[35, 45]
	CP	VLE	InP(001)	650-660	[35, 46]
Ga ₂ AsSb	CA	MOCVD	InP(100)	550-680	[35, 47]
	CH	MOCVD	InP(100)	600	[35, 47]
	CP	MBE	-	540	[35, 48]

Tableau.I.9. Le paramètre de maille a pour quelques ternaires chalcopyrites de type $III-III-V_2$ ou III_2-V-V [11, 35].

ABC_2	a (Å)	ABC_2	a (Å)
AlGaAs ₂	5.656	AlGaP ₂	5.459
InGaSb ₂	6.298	InAlAs ₂	5.870
InGaAs ₂	5.866	InGaP ₂	5.672
InAlP ₂	5.674	AsPGa ₂	5.552
SbAsGa ₂	5.884	SbPGa ₂	5.787

Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (I.10) [11]. Dans notre étude on s'est basé sur des chalcopyrites de type $A^{III}-B^{III}-X^V_2$ qui sont: le GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂ pour examiner leurs propriétés optoélectroniques et voir si elles sont capables de les utiliser dans des cellules solaires photovoltaïques.

Tableau.I.10. les positions de *Wyckoff* des structures chalcopyrites [11].

	x	y	z
	0	0	0
$(I\bar{4}2d)$	0	0	1/4c
	u	1/4a	1/8c

I.3.3. Les chalcopyrites effectives (*Defect chalcopyrites*)

Tableau.I.11. Quelques Chalcopyrites ternaires effectives connues [49].

Phase N°	La phase ternaire	Les composés binaires
1	$A_2^I B^II C_4^{VII}$ (Ag ₂ HgI ₄)	$2A^I C^{VII} + B^II C_2^{VII}$ (2AgI + HgI ₂)
2	$A^II B_2^III C_4^{VI}$ (ZnGa ₂ S ₄)	$A^II C^{VI} + B_2^III C_3^{VI}$ (ZnS + Ga ₂ S ₃)
3	$A_2^II B^IV C_4^{VI}$ (Zn ₂ GeS ₄)	$2A^II C^{VI} + B^IV C_2^{VI}$ (2ZnS + GeS ₂)
4	$A^II B^IV C_3^{VI}$ (ZnGeS ₃)	$A^II C^{VI} + B^IV C_2^{VI}$ (ZnS + GeS ₂)
5	$A_3^III B^V C_3^{VI}$ (Ga ₃ PSe ₃)	$A^III B^V + A_2^III C_3^{VI}$ (GaP + Ga ₂ Se ₃)
6	$A^III B^V C_4^{VI}$	$A_2^III C_3^{VI} + B_2^V C_5^{VI}$

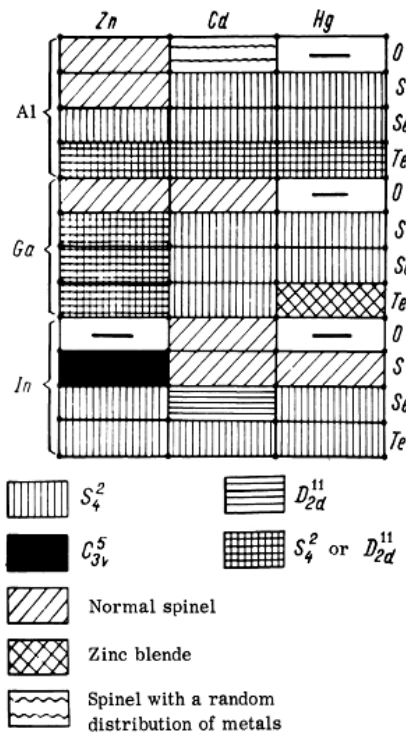


Figure.I.13. Les groupes d'espace qui correspondent aux composés $A^II B_2^III C_4^{VI}$ [49].

Les chalcopyrites effectives (*defect chalcopyrites*) de type $II-III_2-VI_4$ ont été synthétisées pour la première fois par *Hahn et Klinigler* (1950) [50]. On peut classer ces composés comme des dérivés de composés binaires $A^II B^VI$ avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois [51]. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure Zincblende. En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^II par A^I et A^III , on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule et si on remplace quatre atomes A^I par deux A^II , on obtient la maille $A^II B_2^III C_4^{VI}$. De cette façon, elle diffère de celle de

la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [49]. Selon *Hahn*, la structure *thologallate* avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à 1, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures. L'existence de $I\bar{4} (D_{2d}^{11})$ (par rapport à $(I\bar{4}2m)$) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui du Zinblende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x , y et z (figure. I.14) [11].

Tableau.I.12. Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff [11].

	x	y	z
	0	0	0
$(I\bar{4}(S_4^2))$	0	0	1/2a
	0	1/2a	1/4a
	1/2a	1/2a	0
	xa	ya	za

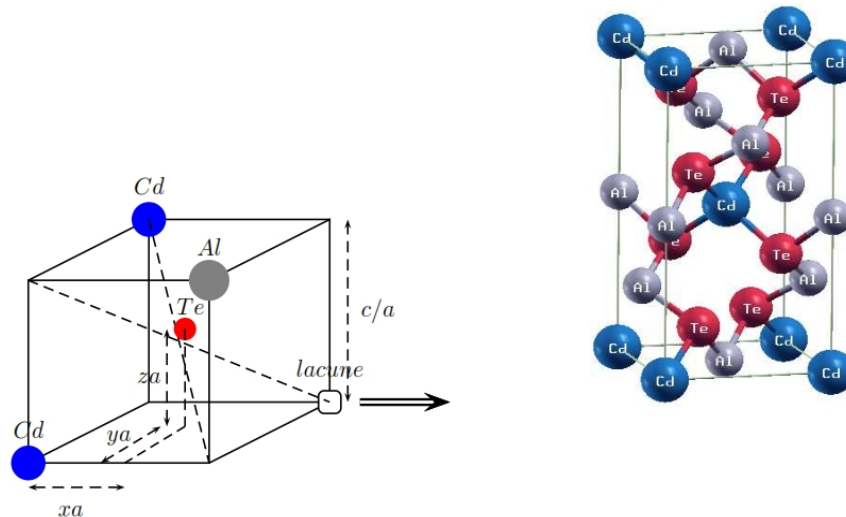


Figure.I.14. Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x , y et z selon la direction des axes x , y , z [11].

I.4. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, soit dans les cellules solaires à base des couches minces (*Thin film Solar cells*) comme le cas de Cu-III-VI₂, ou bien comme des matériaux absorbeurs dans des cellules solaires multijonction (*MJ solar cells*) concernant la famille de III-III-V₂.

Dans cette étude on va essayer de calculer les propriétés optoélectroniques des ternaires chalcopyrites de la forme GaInX₂ ou (X=As, P, N) avec la méthode FP-LAPW qui est basée sur la DFT, puis on va essayer d'exploiter ces propriétés dans des cellules solaires à multijonction.

I.5. Références

- [1] Wernicke et al, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", (livre), Pergamon press, 1975.
- [2] Blum, A. N., Mokrovski, N. P., and Regel, A. R. (1950) Seventh All-union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.
- [3] Goryunova, N. A., and Obukhov, A. P. (1950) Seventh All-union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.
- [4] Welker, H. (1952) Z. Naturforsch. 11, 744.
- [5] Goodman, C. H. L., and Douglas, R. W. (1954) Physica 20, 1107.
- [6] Hahn, H. Frank, G., Kingler, W., Meyer, A., and Storger, G. (1953) Z. anorg. Chem. 271, 153.
- [7] Goodman, C. H. L. (1957) Nature 179, 828.
- [8] Böhm, O. Madelung, G. Huber, A. MacKinnon, A. Scharmann, E.-G. Scharme, "Physics of Ternary Compounds", Springer-verlag Berlin, (1985).
- [9] Dheerendra Singh Yadav, Chakresh Kumar, "Opto-Electronics Properties of Chalcopyrite and Binary Solids: Ternary Chalcopyrite Semiconductor, Transition Metal Compounds", Lambert academic publishing, ISBN-13: 978-3848414161 (2012).
- [10] Ouahida Aissaoui, " Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite", Thèse Doctorat, Université de Annaba, (2011).
- [11] Ouahrani Tarik, " Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW ", Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [12] N. A. Goryunova et al, *Soviet. Phys. semiconductors* **2** (1969) 1271-1274.
- [13] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, *Optics Communic.* (1971) 29-31.

- [14] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Strorz, *Appl. Phys. Letters*. **18** (1971) 301-304.
- [15] R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters*. **19** (1971) 237-240.
- [16] David L. Jones, ‘‘The Leaching of Chalcopyrite’’, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [17] Hulmut Hermann ET Herbert Bucksch, ‘‘Dictionary Geotechnical Engineering’’ (page 212), ISBN: 978-3-642-41713-9 (Print), ISBN: 978-3-642-41714-6 (Online).
- [18] Mohsen Manutchehr-Dancu, ‘‘Dictionary of Gems and Gemology’’ (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).
- [19] Carmen Varea De Alvarez, ‘‘Electronic structure of Diamond, Zinblende and chalcopyrite semiconductors’’, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physics, University of California.
- [20] Chahed Abbes, ‘‘Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te), thèse de doctorat d’état en physique, université de Sidi Bel Abbes, 2006.
- [21] Wanxiang Feng, Jun Ding, Di Xiao, and Yugui Yao, *Phys. Rev. Lett.* 106, 016402 - 2011
- [22] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).
- [23] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 30, N° 2 – p741, (1984).
- [24] Olivier Brisson, ‘‘Elaboration et caractérisation de monocristaux de $AgGaX_2$ (X = S, Se) pour l’optique non-linéaire dans l’infrarouge. Approche par simulation numérique de l’hydrodynamique dans la phase fluide’’, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (1995).
- [25] Siebentritt. S, Rau. U, ‘‘Wide-Gap chalcopyrite’’, (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [26] Selmane Emna, ‘‘Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite $CuAlS_2$ ’’, Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).
- [27] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).
- [28] Marius Grundmann, (Livre), ‘‘the Physics of Semiconductors, an Introduction Including Devices and Nanophysics’’, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [29] A. Miller, A. Mackinnon and D. Weair, *Solid State Physics*, Vol. 36, No. C, 1982, p. 119-175.
- [30] Brian R. Pamplin et al, *Prog. Crystal Growth Charact.* 1979. Vol. 1, pp. 331-387, doi:10.1016/0146-3535(79)90002-9.
- [31] V. L. Shaposhnikov et al, *Physical Review B* 85, 205201 (2012).
- [32] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 52, 5607 (1970).
- [33] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 96229649.
- [34] D. Teng, J. Shen, K. E. Newman and B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1991) 11091128.
- [35] Chin-Yu Yeh et al, *Physical Review B*, Vol 43, N° 11, (1991).
- [36] T.S. Kuan et al, *Phys. Rev. Lett.* 54, 201 (1985).
- [37] S. Yasuami et al, *Phys. Lett.* 52, 2031 (1988).

- [38] A. G. Norman et al, Microscopy of semiconducting materials, edited by A. G. Gullis and P. A. Augustus, IOP conf. Proc. No. 87 p 77 (1986).
- [39] A. Gomyo et al, Appl. Phys. Lett. 50 673 (1987) and Phys. Rev. Lett. 60, 2645 (1988).
- [40] P. Bellon et al, Appl. Phys. Lett. 52, 567 (1988).
- [41] O. Ueda et Al, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1824 (1987).
- [42] M. Kondow et al, J. Cryst. Growth 88, 291 (1988).
- [43] H. Nakayama et H. Fujita, GaAs and related compounds, Proceedings of the 21th international symposium, IOP Conf. Proc No 79 p-289 (1986).
- [44] Y. Matsui et al, Appl. Phys. Lett. 48, 1060 (1986).
- [45] T. S. Kuan et al, Appl. Phys. Lett. 51, 51 (1987).
- [46] M. A. Shahid et al, Phys. Rev. Lett.58, 2567 (1987).
- [47] H. R. Jen et al, Appl. Phys. Lett. 48, 291 (1986).
- [48] I. J. Murgatroyd et al, Proceeding of the 11th international congress on electron microscopy, Kyoto, Japan p-1497, (1986).
- [49] I. Berger and D. Prochuchan, ‘Ternary diamon like semiconductors’ (livre), édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969).
- [50] V. H. Hahn and W. Klinlgler, Z. Anorg. Chem. 263 (1950) 177.
- [51] E. Mooser and W. B. Pearson, J. Chem. Phys., 26:893 (1957).

Chapitre II

Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques

II.1. Introduction

L'électricité solaire est une importante source d'énergie renouvelable qui pourrait être une alternative aux autres sources classiques afin de satisfaire les larges besoins en énergie dans le futur. Cette énergie trouve tout son avantage dans des applications de petite et moyenne consommation dans des régions isolées et loin des lignes de distribution électrique [1].

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par *Alexandre-Edmond Becquerel* en 1839 [1]: il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. *Albert Einstein* expliqua le phénomène photoélectrique en 1912 [1], mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque en silicium d'un rendement de 4,5 % [2].

Les cellules photovoltaïques (PV) ouvrent la possibilité de produire l'électricité directement à partir du rayonnement solaire sans nécessiter ni pièces mobiles ni production de chaleur et sans entraîner de pollution atmosphérique, locale ou globale. L'évolution technologique a été importante depuis les premières photopiles qui, en raison de leur coût très élevé et leur faible rendement, étaient principalement destinées à des applications très spécifiques telles que l'alimentation énergétique des satellites. Les programmes initiés dans de nombreux pays à la suite des chocs pétroliers pour améliorer la productivité des cellules et diminuer leur coût, ont permis une progression sensible des performances où le prix moyen des cellules qui dépassait 100 \$/Wc (*Watt Crête*) au début des années 1970, a ainsi été ramené autour de 5 \$/Wc à la fin des années 1980 [3]. La production industrielle qui était limitée à quelques dizaines de kWc au début des années 1970, a été multipliée par un facteur mille en l'espace d'une dizaine d'années pour atteindre 10 MWc en 1982, puis 100 MWc en 1997 [3].

La production photovoltaïque mondiale actuelle est à base de silicium cristallin (mono-Si 36,3% et mc-Si : 44%). En effet, cette filière reste la plus avancée sur le plan technologique et industriel, car la technologie du silicium est arrivée presque à sa maturité et le silicium est un matériau abondant sur terre, parfaitement stable et non toxique. Les programmes actuels de recherche et de développement de l'industrie photovoltaïque revêtent une extrême importance aux nouveaux procédés de croissance du silicium cristallin, à la réduction de l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque, à l'optimisation du concept des structures photovoltaïques et à la minimisation des étapes technologique de fabrication. Aussi, la réduction de la réflectivité de la face avant des cellules photovoltaïque au silicium multicristallin (mc-Si) est un des points essentiels à résoudre pour améliorer leur rendement de conversion solaire. La réduction de la réflectivité est obtenue en

texturisant la surface des cellules pour assurer un confinement optique de la lumière et en recouvrant cette surface d'une couche antireflet [3].

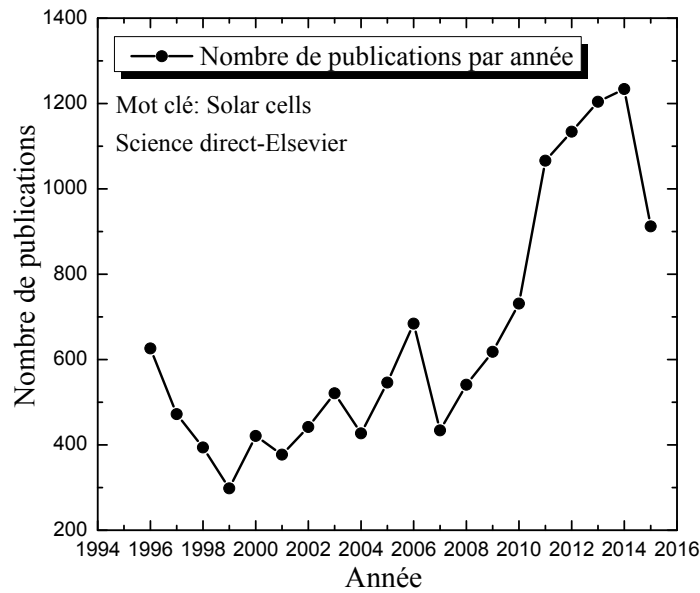


Figure.II.1. Nombre de publications par année sur les cellules solaires durant les vingt dernières années. Mot clé de la recherche "Solar cells" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source *Science Direct, Elsevier*.

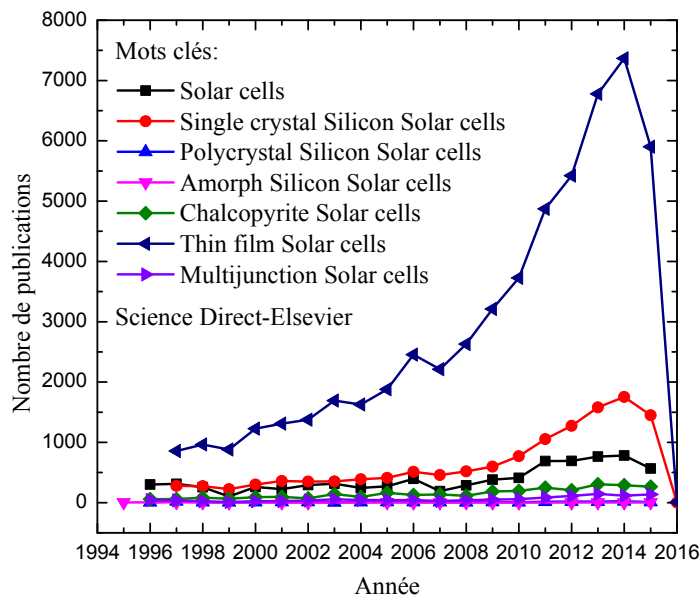


Figure.II.2. Nombre de publications par année sur quelques types des cellules solaires durant les vingt dernières années. Source *Science Direct, Elsevier*.

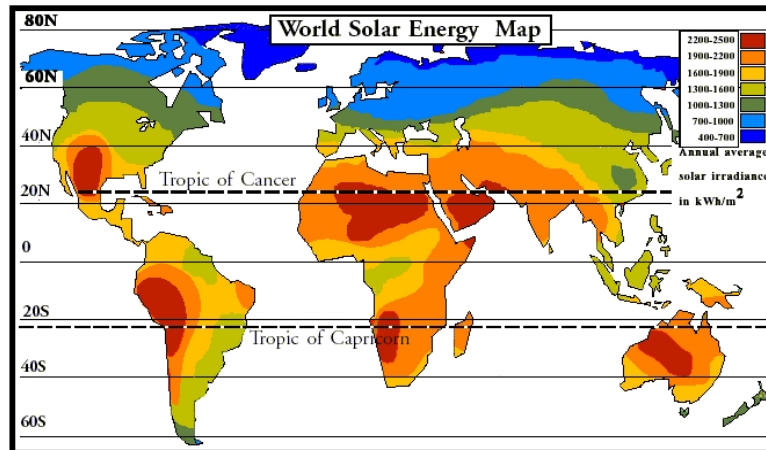


Figure.II.3. La répartition mondiale annuelle de rayonnement solaire (Irradiation solaire) en KWh/m² [4].

II.2. Histoire de la photovoltaïque

L'histoire de la photovoltaïque remonte au XIXe (19) siècle, comme indiqué dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Quelques événements historiques de l'énergie photovoltaïque [5]

1839	<i>A.E. Becquerel</i> (Fr) a découvert l'effet photo-galvanique dans les électrolytes liquides.
1873	<i>Smith</i> (UK) a découvert la photoconductivité du solide <i>Se</i> .
1877	<i>Adams et Day</i> (UK) découverte de la photo-génération du courant dans des tubes en <i>Se</i> . La première observation de l'effet photovoltaïque dans les solides.
1883	<i>Fritts</i> (US) a rendu la première grande surface en cellules solaires à base de <i>Se</i> .
1912	<i>Albert Einstein</i> a expliqué le phénomène photoélectrique.
1954	Les premières cellules solaires ont rapportés le rendement de 6% : <i>Si</i> (Bell Lab. USA) et
1955	<i>Cu₂S/CdS</i> (Air force, USA).
1955	<i>Hoffman Electronics</i> (USA) propose des cellules photovoltaïques de rendement de 2% à base de <i>Si</i> avec 1500\$/W.
1958	Le satellite <i>NASA Vanguard</i> avec un panneau solaire à base de <i>Si</i> .
1959	<i>Hoffman Electronics</i> (USA) propose des cellules PV de rendement de 10%.
1963	<i>Sharp Corp</i> (JP) a produit le premier module photovoltaïque commercial à base de <i>Si</i> .
1966	<i>NASA</i> a lancé en orbite un observateur astronomique avec un panneau solaire de 1 kW.
1970	<i>Alferov, Andreïev et al</i> (USSR), la première cellule solaire hétéro-structuré en GaAs.
1972	La première conférence en photovoltaïque a inclu une session sur les applications terrestres (IEEE).
1973	Une crise mondiale du pétrole incite de nombreux pays à considérer l'énergie renouvelable, y compris l'énergie photovoltaïque.
	La conférence <i>Cherry Hill</i> (USA) (established photovoltaics potential and legitimacy for

- government research funding).
- La première résidence au monde alimenté par l'énergie solaire (Université de Delaware, USA) construite avec des modules solaires de type Cu_2S .
- 1974 L'initiation du projet *Sunshine* au Japon pour favoriser la croissance de l'industrie photovoltaïque.
- Tyco* (USA) a créé 2,5 cm de ruban en *Si* pour l'application photovoltaïque.
- La première alternative à des tranches de *Si*.
- 1975 Le premier livre consacré à la science et la technologie PV par *Hovel* (USA).
- 1980 La première cellule solaire en couche mince de rendement ($> 10\%$) à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ (USA).
- 1981 Un réseau de concentrateur de 350 kW installé en Arabie Saoudite.
- 1982 La première station de production de l'électricité en PV de puissance de 1 MW (USA) avec des modules en *Si*.
- 1984 Des panneaux solaires de puissance de 6 MW installés à *Carrizo Plains*, (USA).
- 1985 Des cellules solaires à haute efficacité (rendement élevé) en *Si* ($> 20\%$) sous la lumière du soleil (*UNSW, Australie*) et ($> 25\%$) sous la concentration 200X (Stanford Université, USA).
- 1986 Le premier module PV commercial en couches minces à base de *a-Si* (G4000) originaire d'*Arco Solar* (USA).
- 1989 La société d'énergie solaire britannique (*B.P Solar*) a acquis des brevets pour l'électrodéposition de couches minces pour des cellules solaires au *CdTe*.
- 1994 *NREL* (USA) a réalisé un concentrateur multijonction à 2 bornes à base de *GaInP/GaAs* avec un rendement ($> 30\%$).
- 1996 La première cellule solaire de type Photo-électrochimique "dye-sensitized" (sensibilisée par un colorant) solide / liquide atteint un rendement de (11%) (*EPFL*, Suisse)
- 1997 La production PV dans le monde atteint 100 MW par an.
- 1998 La réalisation d'une cellule solaire en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ atteignant le rendement de (19%) par (*NREL*, USA) comparable à celui de *Si* multicristallin.
- Le premier panneau solaire spatial lancé par (USA) de 5 kW à base des cellules solaires multijonction (*GaInP/GaAs/Ge*) de haute efficacité.
- ...

Tableau.II.2. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque [5].

Les avantages	les inconvénients
<p>Représente une source de carburant vaste et essentiellement infini.</p> <p>Pas d'émissions, pas de combustion ou de combustible radioactif pour l'élimination (ne contribuent pas sensiblement au changement climatique mondial ou à la pollution).</p> <p>Faibles coûts d'exploitation (pas de carburant).</p> <p>Pas de pièces mobiles (pas d'usure).</p> <p>L'opération à la température ambiante (pas de corrosion à haute température ou de problèmes et procédures de sécurité).</p> <p>Haute fiabilité des modules (> 20 ans).</p> <p>Modulaires (petits ou grands incréments).</p> <p>Installation rapide.</p> <p>Peut être intégrée dans de nouvelles structures ou de constructions existantes.</p> <p>Peut être installée presque à tout point d'utilisation.</p> <p>Le pic de sortie quotidien peut correspondre à la demande locale.</p> <p>Grande et large acceptation par le public.</p> <p>Excellente record de sécurité.</p>	<p>La source de carburant est diffuse (la lumière du soleil est une énergie relativement à faible densité).</p> <p>Les coûts d'installation sont élevés.</p> <p>Une faible fiabilité des auxiliaires (les éléments du système) y compris le stockage.</p> <p>Manque de généralisée disponible dans le commerce, l'intégration et l'installation du système jusqu'à présent.</p> <p>Manque de l'efficacité du stockage économique de l'énergie.</p>

II.3. Le marché mondial des cellules et modules solaires photovoltaïques

Plus de 60 ans se sont écoulés, dès les premières applications de l'énergie photovoltaïque pour l'espace aux systèmes de GW (*gigawatts*) prévus. La dernière décennie témoigne que la technologie photovoltaïque émerge comme une technologie potentiellement importante pour la production d'électricité dans le monde (figure II.4) [6]

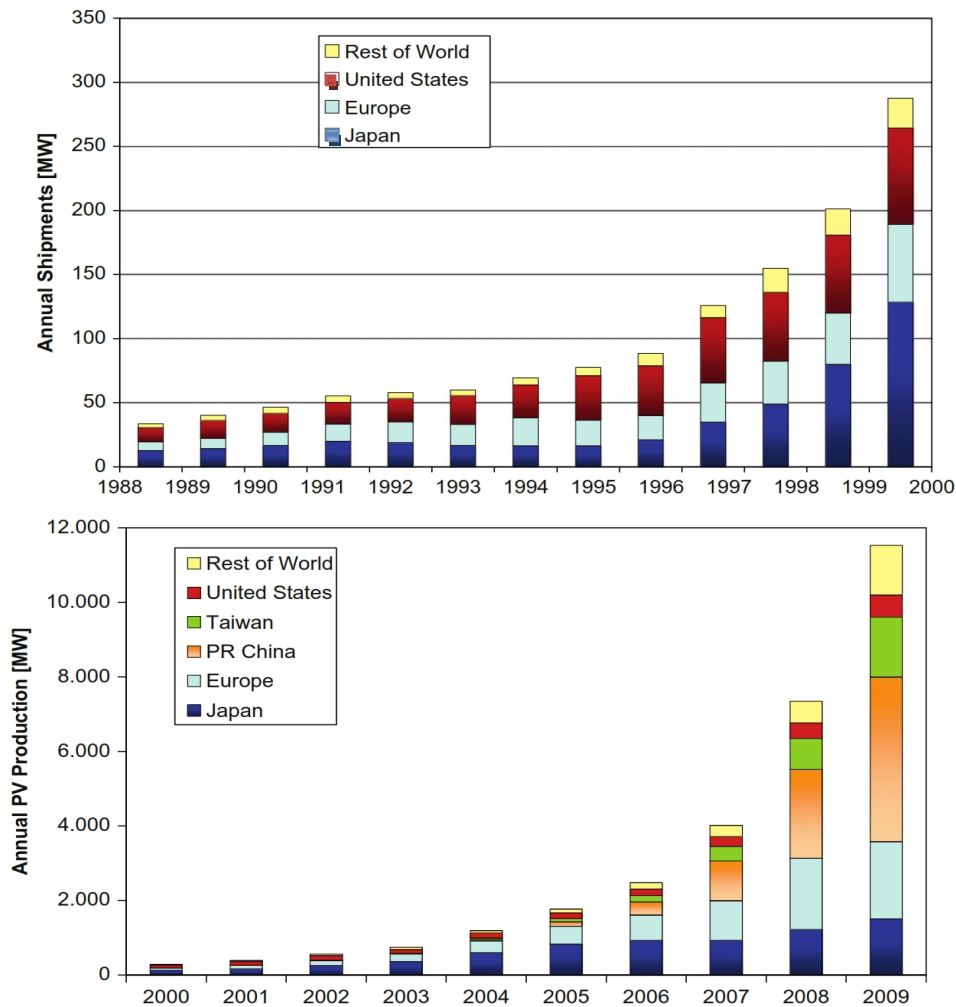


Figure.II.4. La production mondiale de cellules solaires de 1988 à 2009 [7].

Depuis un certain nombre d'années l'industrie photovoltaïque continue d'être l'une des industries les plus dynamiques avec des taux bien au-delà de 40% de croissance par an. Cette croissance est tirée non seulement par les progrès dans les matériaux et la technologie de traitement, mais par des programmes de soutien du marché dans un nombre croissant de pays à travers le monde [7]. Depuis 1988, la production de cellules solaires dans le monde entier a augmenté d'environ 35 MW à 11,5 GW en 2009 ou bien plus de 340 fois (figure II.4) [7].

Entre 1988 et le milieu des années 1990, la production photovoltaïque présentait un taux de croissance modéré d'environ 15%. Avec l'introduction du programme japonais de 70.000 toits en 1997, le taux de croissance a plus que doublé durant la fin de la décennie. Depuis l'introduction du régime tarifaire allemande (*feed-in*) pour générer et produire l'électricité PV en 2000, la production PV totale a augmenté de plus de 30 fois, avec des taux de croissance annuels entre 40% et 80% [7].

À la fin de 2008, la puissance PV mondiale installée et cumulée avoisinait 16 GW, et en 2010, près de 23 GW sont installés au niveau mondial produisant environ 25 TWh d'électricité sur une échelle annuelle. L'Europe est en tête avec près de 16 GW de capacités installées en 2009, ce qui représente environ 70 % de la puissance PV mondiale cumulative installée à la fin de 2009, tandis que le Japon vient en deuxième place avec (2,6 GW), puis les États-Unis avec (1,6 GW). En conséquence, aujourd'hui en Allemagne, l'industrie de l'énergie renouvelable est devenue la deuxième plus grande source de nouveaux emplois du pays après le secteur de l'automobile [8].

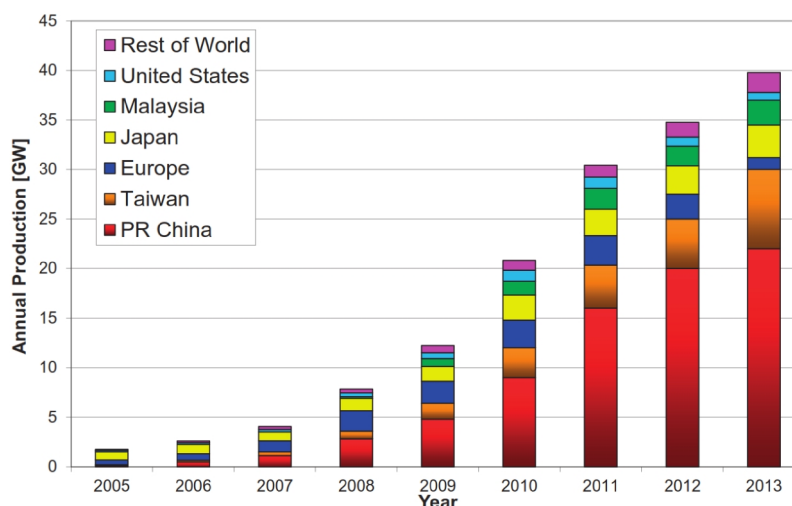


Figure.II.5. La production Mondiale des cellules / modules PVs de 2005 à 2013 [9]

En 2010, le marché mondial des PVs a presque atteint entre 8,2 et 12,7 GW de nouvelles installations sous la nouvelle politique énergétique récemment adoptée par certains pays. Le marché PV mondial annuel a presque atteint jusqu'à 30 GW en 2014, cette augmentation est due bien sûr en fonction des conditions favorables établies par les décideurs et le secteur de l'énergie au sens large [5-8].

Tableau.II.3. La capacité mondiale des Installations Solaires Photovoltaïques en 2005 [8].

les pays	L'année d'installation	Capacité d'installation (MW)	% Du total mondial
USA	2004	480	12.9
Allemagne	1999	1443	38.6
Japon	1994	1425	38.4
Australie	2002	59	1.6
Espagne	2003	59	1.6
Pays-Bas	2004	52	1.6

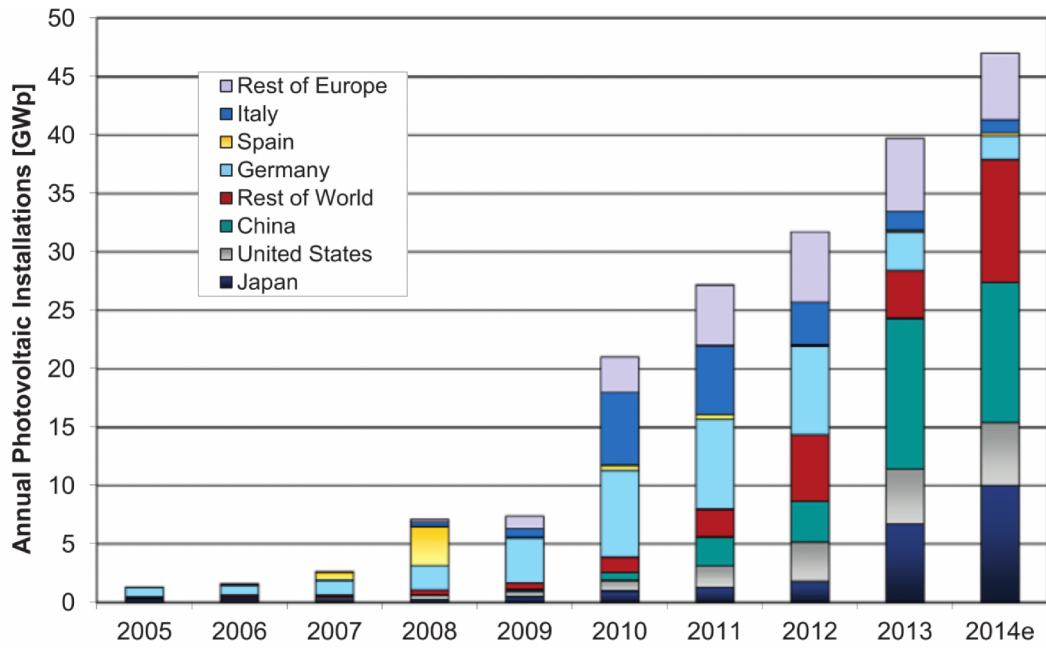


Figure.II.6. Installations photovoltaïques annuelles 2005-2014 [9].

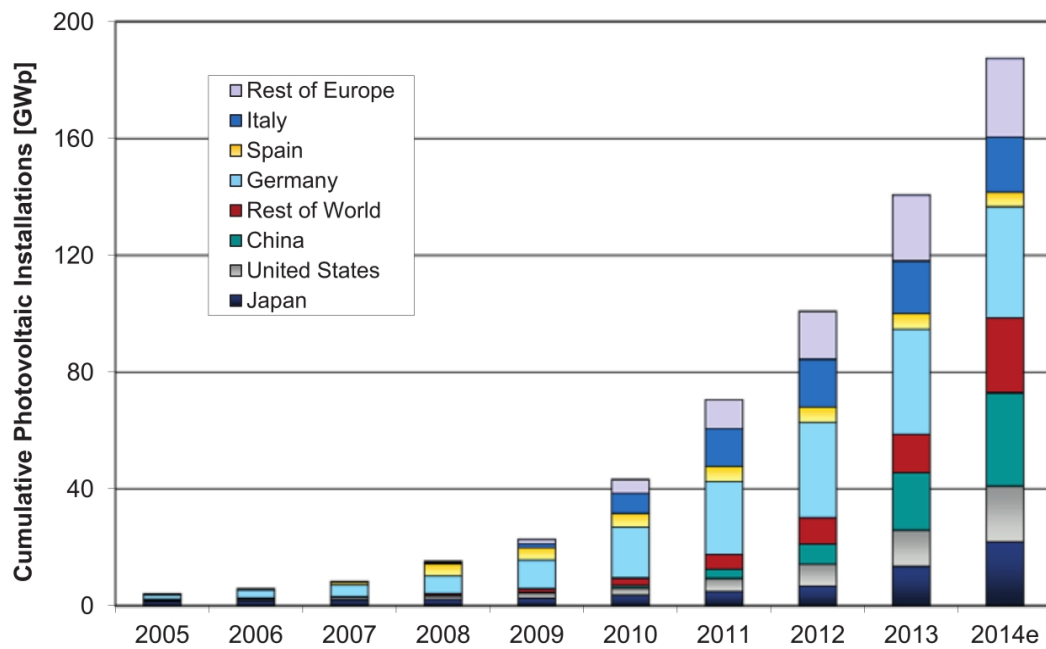


Figure.II.7. Installations photovoltaïques cumulatives 2005-2014 [9].

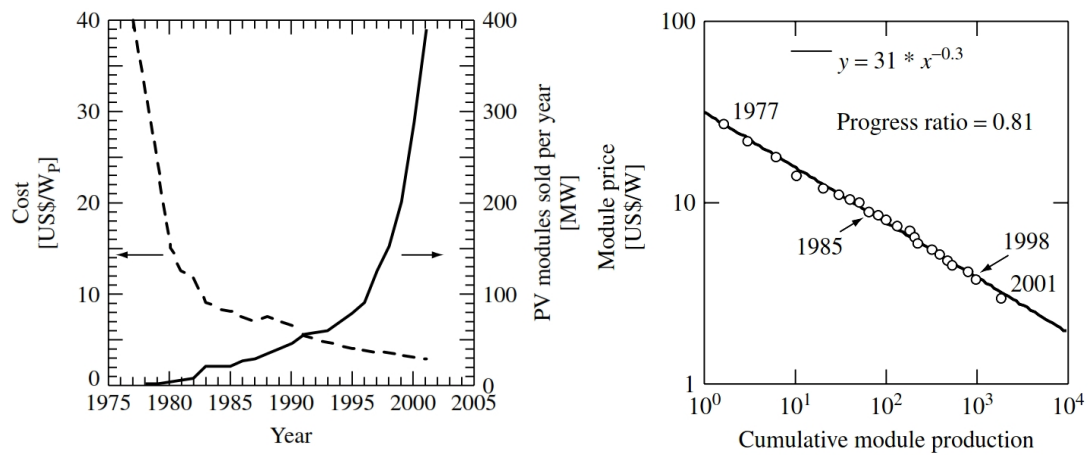


Figure.II.8. Les tendances historiques des coûts en (\$/Watt) pour les cellules solaires PV et le volume de la production [5].

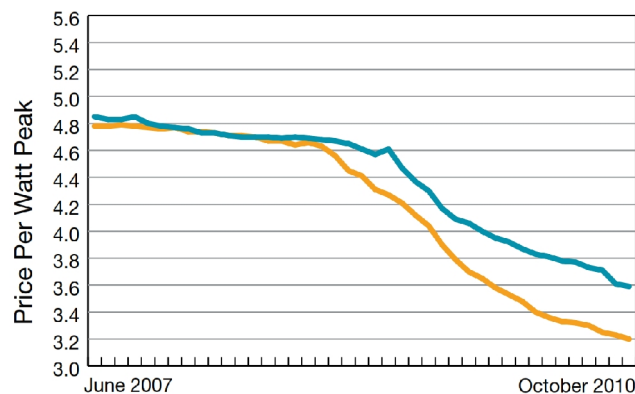


Figure.II.9. Courbe représentant la baisse des coûts de modules PVs entre Juin 2007 et Octobre 2010 [10].

Les figures (II.8) et (II.9) représentent les coûts en (\$/W_p) et la production mesurée en MW au cours de l'histoire commerciale de l'énergie photovoltaïque. A partir de 2000, ces valeurs représentent, la plupart du temps, les cellules solaires à base de (c-Si). Ces deux courbes sont typiques à la plupart des nouvelles technologies. Initialement, les prix sont élevés, car la production est faible [5].

La cellule et le module solaire à base de *silicium en wafer* reste toujours la principale technologie et détenait environ 80% de parts de marché en 2009 (figure II.10). néanmoins les cellules solaires en films ou bien couches minces vont continuellement accroître leur part depuis 2005. À l'époque, la production des modules solaires en couches minces a atteint pour la première fois plus de 100 MW par an. Depuis lors, le taux de croissance annuel composé (*TCAC*) (*Compound Annual Growth Rate (CAGR)*) de la production des cellules et modules solaires en minces films, était même au-delà de l'industrie globale, en augmentant la part du marché des produits en couches minces de 6% en 2005 à 10 % en 2007 et 16-20 % en 2009 [7-12].

En 2009, un total de 166 MW de modules solaires en *CIGSSe* a été fabriqué dans le monde entier représentant environ 1,5% de la production annuelle. Comparé aux extensions de capacités

annoncées pour d'autres technologies de l'expansion à 3,4 GW pour *CIGSSe* il semble petit, mais paraît réaliste[7-12].

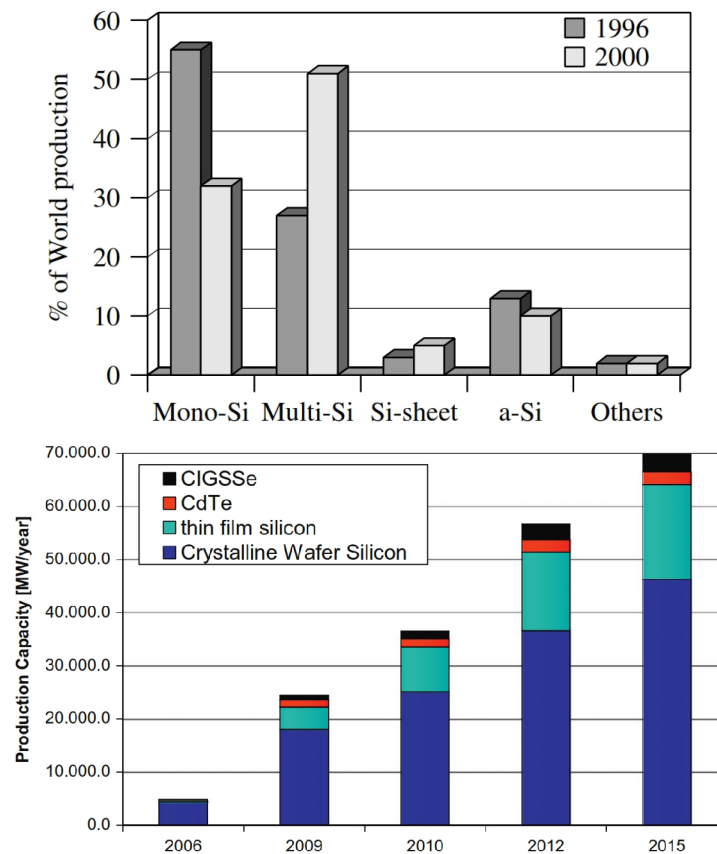


Figure.II.10. La répartition du marché de PV suivant les technologies [5, 7].

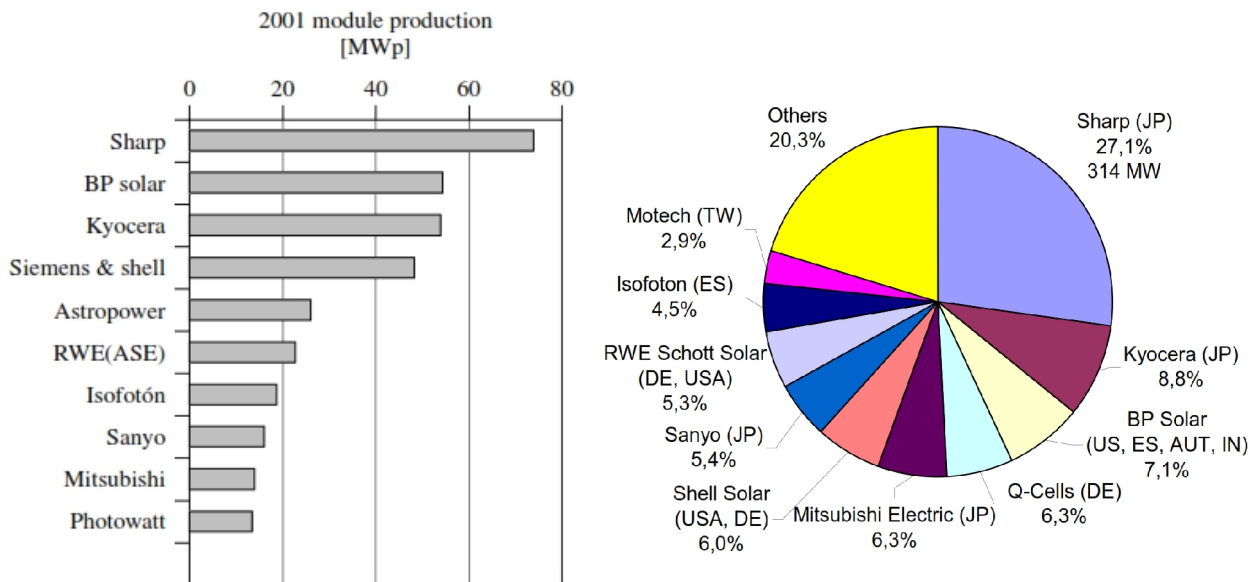


Figure.II.11. Dix premiers fabricants de cellules PV en 2001 sur l'échelle mondiale (à gauche), Top 10 des entreprises photovoltaïques en 2004 (à droite) [5, 11].

Tableau.II.4. Les objectifs de la recherche et la fabrication dans les cellules solaires en cours [5].

Les objectifs d'aujourd'hui de la recherche et de fabrication de PV	
01	Utiliser moins des matériaux semiconducteurs en obtenant des cellules plus minces ou bien :
02	Utiliser des matériaux semiconducteurs moins coûteux . Ceux-ci ont tendance à être moins purs et moins parfaits.
03	Améliorer les performances des cellules solaires avec des semi-conducteurs moins coûteux et moins parfaits.
04	Même avec cette matière pauvre a maintenir un rendement élevé de production , il faut réduire le nombre de cellules ou modules rejetés par le contrôle de la qualité.
05	Accroître l'utilisation de matériaux en réduisant le gaspillage des semi-conducteurs et la fabrication de cellules
06	Augmenter le flux solaire sur les cellules solaires en utilisant des concentrateurs sans augmenter les pertes de coûts. De cette manière, moins de matériaux semi-conducteurs sont utilisés.
07	Augmenter l'utilisation du rayonnement solaire en absorbant plus du spectre solaire de manière efficace.
08	Augmenter la vitesse et le débit des procédés de fabrication.
09	Simplifier les étapes de traitement (ce qui réduit les coûts de fabrication et augmente le rendement) et réduire les coûts d'équipement.
10	Réduire les coûts et améliorer les performances.

II.4. Rayonnement, spectre solaire et l'efficacité idéale de conversion

Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil est la manifestation externe des interactions nucléaires qui se produisent au cœur du soleil et de l'ensemble des interactions secondaires qu'elles génèrent dans son enveloppe. Ce rayonnement constitue la quasi-totalité de l'énergie expulsée par le soleil [8].

La figure (II.13) présente la gamme de rayonnement électromagnétique entourant le spectre visible ainsi que les longueurs d'ondes correspondantes.

À chaque longueur d'onde λ peut être associé un photon d'énergie $E_{ph} = h\nu$, où h est la constante de Planck ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Js) et ν la fréquence correspondant à la longueur d'onde λ ($\lambda = c/\nu$, c étant la vitesse de propagation de la lumière = $3 \cdot 10^8$ ms⁻¹) [4, 8].

On rappelle la relation permettant de passer de la longueur d'onde λ (en μm) à l'énergie E_{ph} du photon associé (en eV) :

$$E_{ph} (eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{II.1})$$

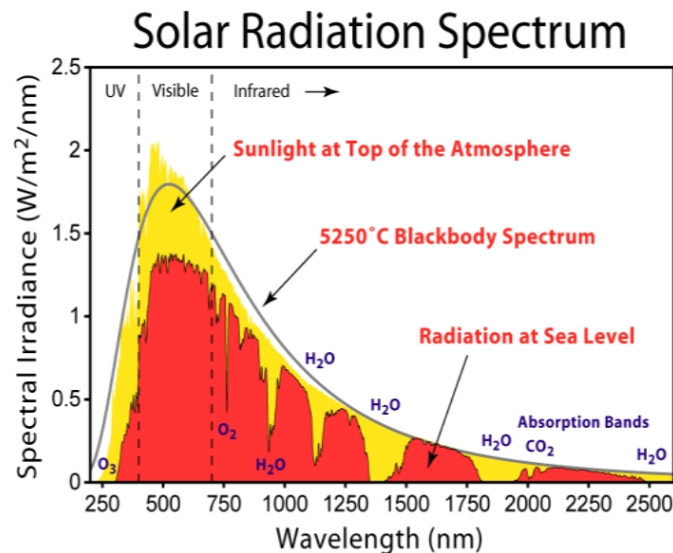


Figure II.12. le spectre solaire sur la surface de la terre [6, 13].

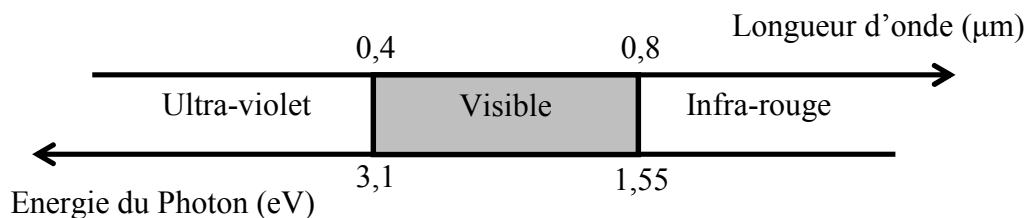


Figure II.13. La gamme de rayonnement électromagnétique entourant le spectre visible ainsi que les longueurs d'ondes correspondantes [14].

Hors atmosphère, l'amplitude et la distribution spectrale du rayonnement solaire sont parfaitement définies. Il n'en est pas de même au niveau du sol, ou en raison de multiples paramètres atmosphériques, cette amplitude et cette distribution spectrale peuvent varier dans de très grandes proportions [14].

Nous verrons que la cellule photovoltaïque n'est sensible que dans un domaine bien précis de longueur d'onde. Il est donc nécessaire de définir un spectre standard, appelé spectre de référence, qui peut être adopté au niveau international pour que des mesures comparatives soient possibles. Le spectre présenté sur la figure (II.14) a été retenu par la C.E.I (la Commission électrotechnique internationale) (IEC : International Electrotechnical Commission). Il donne en fonction de la longueur d'onde la radiance spectrale, c'est-à-dire la puissance associée au rayonnement par tranche de longueur d'onde et par unité de surface. Cette grandeur est exprimée en $\text{Wm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ [14].

L'intégration de cette radiance spectrale sur toutes les longueurs d'ondes donne l'irradiance de ce rayonnement de référence exprimée en Wm^{-2} . La valeur qui a été choisie par le CEI, et qui

correspond à la figure (II.14) est égale à 1 kWm^{-2} . Ce spectre de référence correspond à la traversée par le rayonnement solaire d'une couche atmosphérique de référence qui sera définie par ailleurs (spectre A.M. 1.5). Il est à noter que dans la pratique, le spectre que l'on enregistre au sol varie sans cesse et peut s'écarter notablement de ce spectre de référence [14].

Avec 8 % de la puissance de flux solaire (irradiance spectrale) se situe dans l'ultraviolet (0.2-0.4 μm), 48 % de la puissance se situe dans le spectre visible (0.4 - 0.8 μm) et 37 % dans le proche infrarouge (0.2 - 2 μm) [4, 14]. D'après la figure (II.14), il est clair que le maximum de l'irradiance spectrale est correspondre à la longueur d'onde de 0.5 μm qui se situe dans la région visible.

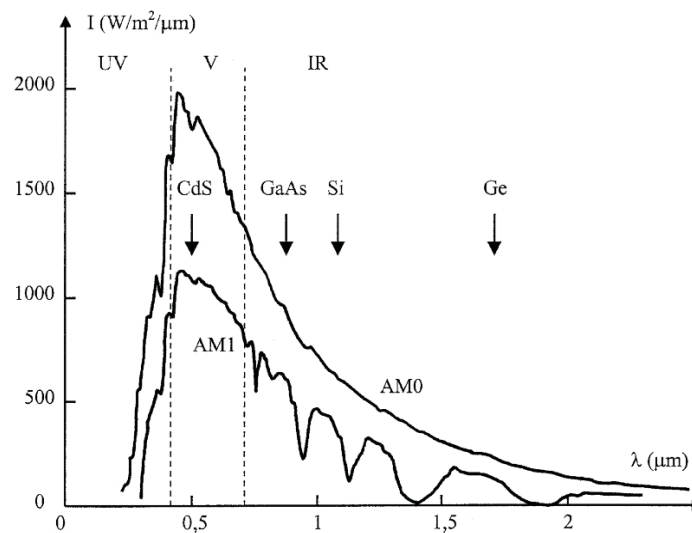


Figure.II.14. le spectre solaire de référence [15].

Les photons du spectre solaire (figure II.14) ne vont pas être tous utilisables pour la génération de paires électron-trou. Si ($E_{\text{ph}} < E_{\text{g}}$) le photon n'est pas absorbé par le matériau (semi-conducteur) qui est donc transparent pour cette longueur d'onde. Si ($E_{\text{ph}} > E_{\text{g}}$) le photon est absorbé mais une partie de l'énergie est perdue par la thermalisation. La figure (II.15) résume ceci sur le spectre de référence en montrant, sous forme d'aires, les pourcentages correspondant aux photons non absorbés (I) environ 20% et aux pertes par thermalisation (II) environ 32%. La zone utile du spectre pour le Silicium comme exemple est la zone (III) environ 48%, mais l'énergie correspondante ne pourra pas être totalement transformée en énergie électrique. Nous constatons également que la cellule photovoltaïque ne répond donc que dans un domaine limité de longueurs d'ondes de 0,4 μm à 1,1 μm pour les cellules industrielles au silicium [14].

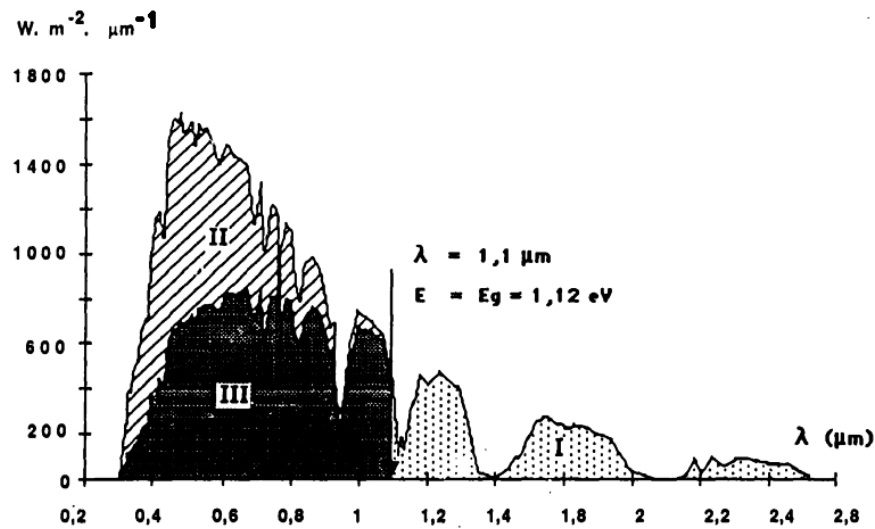


Figure.II.15. le spectre solaire de référence (AM 1.5) [14].

II.5. Cellule solaire

Une cellule solaire (figure.II.16) est un élément semi-conducteur qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique. Elle consiste en une base de Silicium dopée de type P couverte d'une mince couche de type N, au-dessus de laquelle on dispose d'une grille métallique qui constitue avec la base arrière les électrodes de sortie de la cellule.

Lorsque la cellule est éclairée par une radiation lumineuse d'énergie " $h\nu$ " supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite E_g du semi-conducteur, un couple électron-trou est créé: c'est l'effet photovoltaïque. Ces charges sont refoulées par le champ électrique interne de la jonction PN vers ses extrémités, ce qui va créer une différence de potentiel appelée tension photovoltaïque. Si une charge est appliquée aux bornes de la cellule, cette tension génère un courant I_{ph} appelé courant photovoltaïque [16, 17].

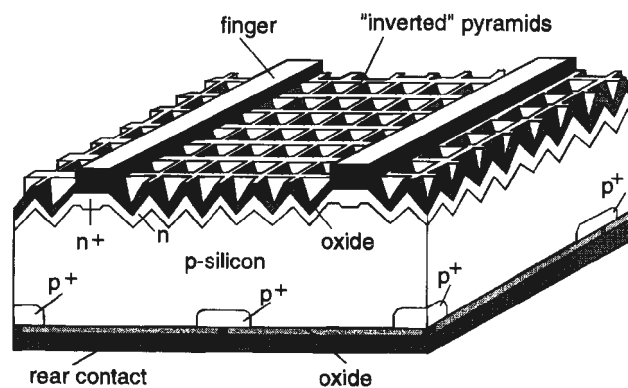


Figure.II.16. Une cellule photovoltaïque [16].

II.5.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

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 (figure II.17).
- 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 [18].

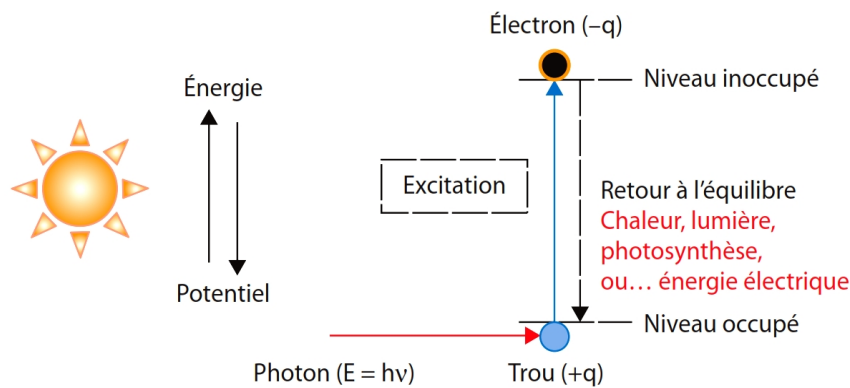


Figure.II.17. Processus d'absorption de la lumière dans un matériau [19, 20].

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. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons-trous créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n [2]. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré dans la figure (II.18).

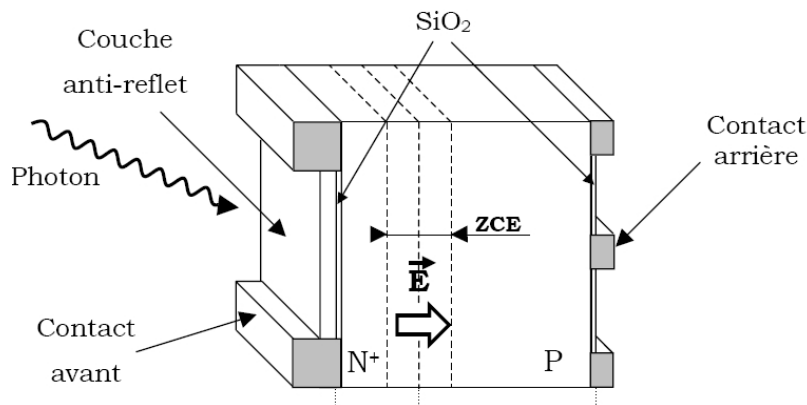


Figure.II.18. Structure d'une cellule photovoltaïque, ("Photowatt") [18].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région:

- Dans la zone n où p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont chassés par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils sont majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créés par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique: les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [1].

Sous éclairement la caractéristique $I(V)$ de la diode ne passe plus par l'origine des coordonnées, il existe une région dans laquelle le produit $V \cdot I$ est négatif (figure II.19), la diode fournit de l'énergie. Si on se limite à cette région active et si on compte positivement le courant inverse, la figure (II.19) se ramène à la figure (II.20) [15].

Donc, le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée se transcrit:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (II.2)$$

Avec I_{ph} : densité de courant photogénéré (le photocourant ou bien le courant d'éclairement) et I_{obs} : densité de courant d'obscurité (le courant direct qui résulte de la polarisation de la diode dans le sens passant par la tension V qui apparaît aux bornes de la résistance de charge [15]. Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (II.2) peut être écrite sous la forme suivante:

$$I(V) = I_{ph} - I_s (\exp(qV / kt) - 1) \quad (II.3)$$

Avec I_s : courant de saturation de la diode, q : charge élémentaire, k : constante de Boltzmann, T : température.

La caractéristique d'une cellule en pleine obscurité est identique à celle d'une diode. Sous éclairement, la caractéristique a l'allure présentée dans la figure (II.20).

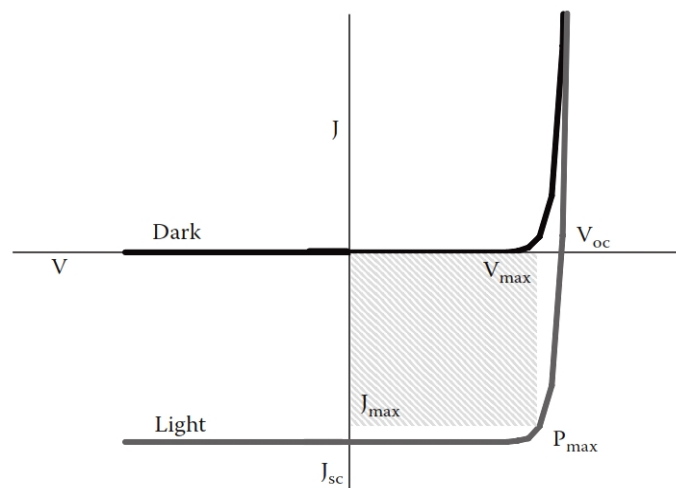


Figure.II.19. Schéma de la densité de courant en fonction de tension pour une diode en obscurité et sous éclairage [21].

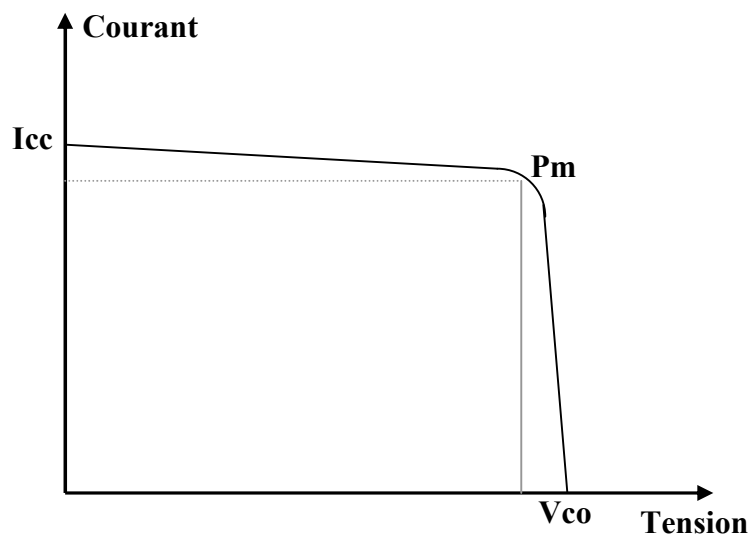


Figure.II.20. Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque [15].

A partir de la caractéristique I(V) (figure II.20) de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment:

I_{cc} : courant de court-circuit (obtenu pour $V=0$).

$$I_{cc} = I_{ph} \tag{II.4}$$

V_{co} : tension en circuit ouvert (obtenu pour $I=0$).

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \tag{II.5}$$

I_m : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

η : rendement de conversion.

FF: facteur de forme.

Avec:

$\eta = (\text{Puissance électrique maximale fournie}) / (\text{puissance solaire incidente})$:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad (\text{II.6})$$

Avec P_i : puissance d'éclairement reçue par unité de surface; S : surface de la cellule photovoltaïque.

$FF = (\text{puissance maximale délivrée sur la charge}) / (V_{co} * I_{cc})$ [1,15]:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (\text{II.7})$$

II.6. Matériaux et technologies des cellules photovoltaïques

Le secteur des cellules solaires photovoltaïques se développe le plus rapidement et sans conteste. Récemment, plus de 90% des cellules photovoltaïques sont encore à base de Silicium cristallin, qui est la voie la plus avancée sur le plan technologique et industriel avec une durée de vie des modules PV plus de 25 ans [22]. Effectivement, le Silicium est l'un des éléments les plus Disponibles en abondance sur terre, non toxique et parfaitement stable. Actuellement et à l'avenir, d'autres matériaux, au stade préindustriel ou au niveau de la recherche et même au niveau de la validation des concepts, viendront contribuer à la motivation et la stimulation de ce marché très prometteur [22].

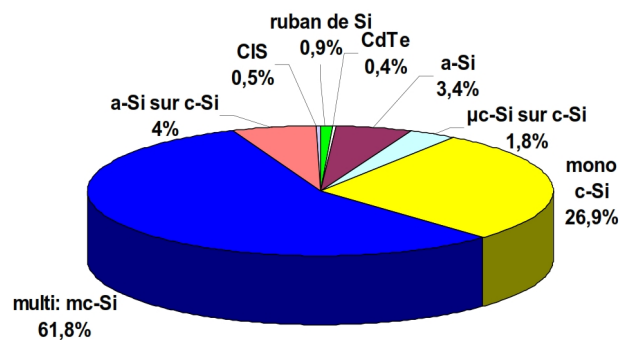


Figure.II.21. Illustration de la prépondérance des matériaux à base de silicium cristallin dans la production de cellules photovoltaïques [22].

La production industrielle mondiale de modules photovoltaïques est 20 fois plus importante qu'il y a 10 ans et a probablement dépassé les 2 GWc en 2006 [22]. Pourtant, malgré l'immense chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitive par rapport aux autres sources de production d'électricité [22]. Ceci nécessitera de nouvelles approches technologiques pour toutes les filières de la plus ancienne et la plus industrialisée comme le silicium cristallin, aux nouveaux matériaux en couches minces, afin de

réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion [22]. Récemment, la production de cellules à base de silicium massif multicristallin pour les applications terrestres (figure II.21), représente plus de 60% des ventes avec encore 27% en silicium monocristallin. Le silicium amorphe (a-Si) est tombé à près de 3% du marché et est dépassé par la montée en puissance des hétérojonctions à base de (a-Si) en couches minces sur silicium cristallin qui représentent 4% du marché [22-24].

Y a-t-il des limites à la réduction du coût de l'électricité photovoltaïque? En 2012, les modules ont été vendus 0,5-0,7 €/W et le coût de l'électricité solaire est d'environ 20 cts / kWh. À plus long terme, le développement de l'énergie photovoltaïque (PV) doit être basée sur une rupture technologique majeure en ce qui concerne l'utilisation de procédés et de matériaux à très faible coût, et / ou sur l'ingénierie des dispositifs offrant des performances bien plus élevées, la récolte de la plupart des énergies solaires disponibles. Deux approches sont ciblées sur cette question aujourd'hui: la première vise des matériaux et des processus à faible coût pour réduire le coût de la surface de dispositifs photovoltaïques, une partie de l'efficacité de dispositif, peut-être sacrifiée et le second, visant l'efficacité maximale possible, au même coût que les modules d'aujourd'hui (voir la figure II.22). Il ya une différence majeure entre ces deux approches: les concepts de conversion, les matériaux et les procédés. [25].

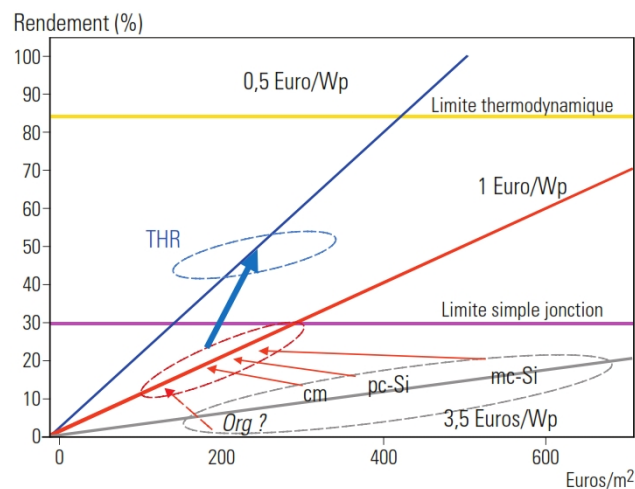


Figure.II.22. Stratégies de réduction des coûts de l'électricité photovoltaïque (Relation du coût par watt de l'énergie solaire pour le coût de la surface de fabrication de dispositifs solaires (modules) et le rendement de la cellule (*Adapté de J.-F. Guillemoles*) [20].

La figure (II.22) illustre bien la stratégie globale des recherches sur le photovoltaïque, elle fait apparaître les différentes options et les perspectives à moyen et long termes. Ceux-ci résulteront à la fois d'un abaissement des coûts et d'une augmentation du rendement indiqués par les flèches pour les différentes filières.

Beaucoup de recherches ont été effectuées sur la technologie des cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement et diminuer les coûts. Pour augmenter les rendements, la tendance doit comporter des couches minces en tandem silicium amorphe, silicium microcristallin et aux cellules à multicouches associant des semi-conducteurs de sensibilités complémentaires. La figure (II.23) montre l'évolution des rendements record des filières photovoltaïques principales et actuelles (jusqu'en 2015). On y trouve les cellules au silicium monocristallin et poly-cristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules au diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), au tellure de cadmium (CdTe) mais, aussi les cellules à base de composés appelés III-V et leurs alliages, qui appartiennent à la catégorie des cellules à multijonction. À côté de ces filières bien établies, sont apparues de nouvelles filières, basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, qui n'en sont donc qu'à leurs balbutiements. Les filières Si, CIS et CdTe sont actuellement les seules utilisées de façon importante. Les chercheurs se focalisent particulièrement sur l'augmentation des rendements. Le graphique de la figure (II.23) montre que toutes les filières continuent de progresser de façon remarquablement continue depuis quarante ans. Il n'y a pas eu de grandes ruptures dans cette progression et les nouvelles filières suivent sensiblement la même pente que les anciennes. Les records en laboratoire le rappellent régulièrement, tel celui de 44,7 % récemment obtenu aux USA grâce à des cellules hélas trop complexes pour une utilisation commune. Mais, le challenge est là et il constitue une motivation essentielle de la recherche [19, 20,26]

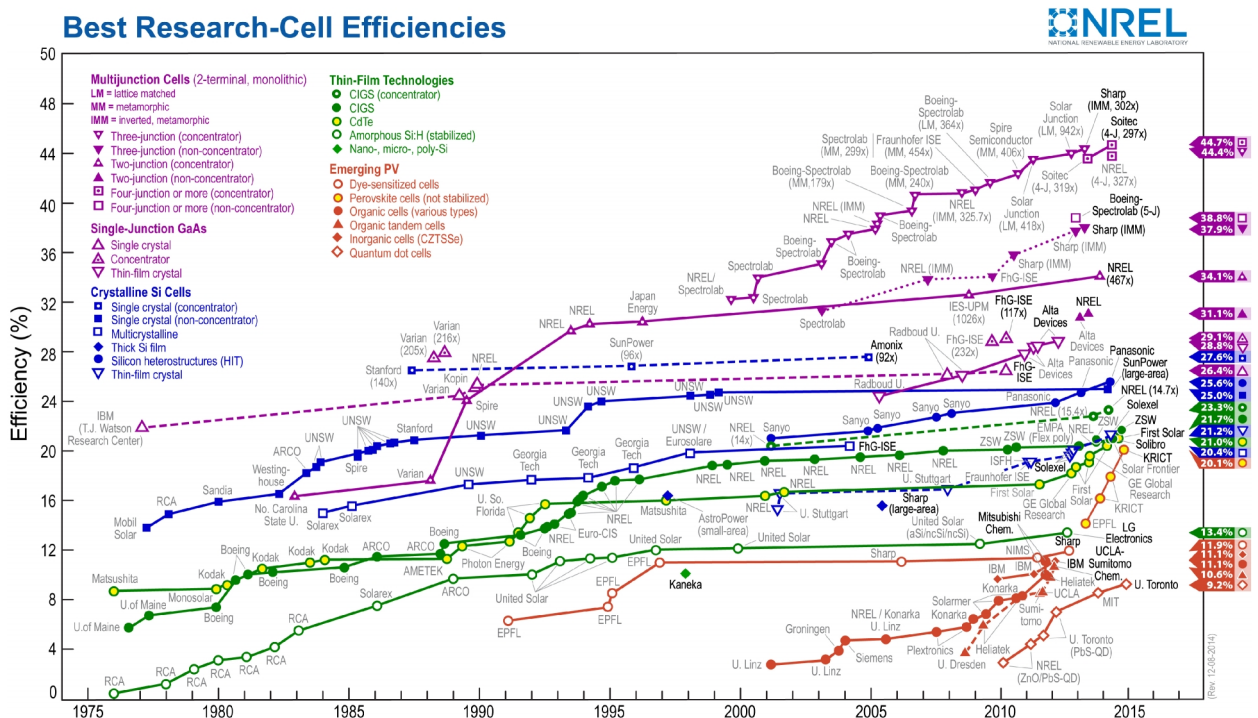


Figure.II.23. Le progrès des rendements de l'énergie solaire et des cellules solaires pour divers dispositifs de recherche ou de laboratoire [NREL] [27].

D'après les littératures, on peut classifier les différentes structures et filières des cellules solaires selon la technologie d'élaboration et la génération sous les tableaux (II.5) et (II.6).

Tableau.II.5. Les différentes structures technologiques des cellules photovoltaïques disponibles dans les littératures [25, 28-30].

Les Structures des Cellules	
<i>Structure homojonction</i>	Un seul matériau à modifier de sorte qu'un côté est de type p et l'autre côté est le type n. Une jonction PN est située de telle sorte que la quantité maximale de la lumière soit absorbée près de lui.
<i>Structure hétérojonction</i>	La jonction est formée avec le contact entre deux semi-conducteurs différents. Couche supérieure - avec une bande interdite élevée (haute), sélectionnée pour sa transparence à la lumière. Couche inférieure - avec une faible largeur de bande interdite qui absorbe facilement la lumière.
<i>Structure p-i-n et n-i-p</i>	Un sandwich à trois couches est créé. Il contient une couche intrinsèque dans le milieu entre la couche de type n et la couche de type p. La lumière génère des électrons et des trous libres dans la région intrinsèque.

Tableau.II.6. Les différentes générations des cellules photovoltaïques [25, 28-30].

Matériaux utilisés	
<i>La première génération</i>	Les wafers de silicium monocristal (c -Si) ou bien multicristallin (mc-Si).
<i>La deuxième génération</i>	Le silicium amorphe (a-Si). Le silicium microcristallin (μ c-Si).
Couches minces	Le tellure de cadmium (CdTe). Le Cuivre-gallium-indium-diséléniure (CIGS) et leurs alliages.
<i>La troisième génération</i>	Cellules solaires à base des nano-cristaux. Cellules solaires à base des concentrateurs (CPV). Cellules photo-électrochimiques (PEC) Cellules solaires organiques. Cellules solaires à base de colorant sensibilisé (Dye-sensitized) DSSC.
<i>La quatrième génération</i>	Hybride - cristaux inorganiques dans une matrice de polymère.

En outre, la figure (II.24) montre quelques structures de base des principales filières photovoltaïques actuelles.

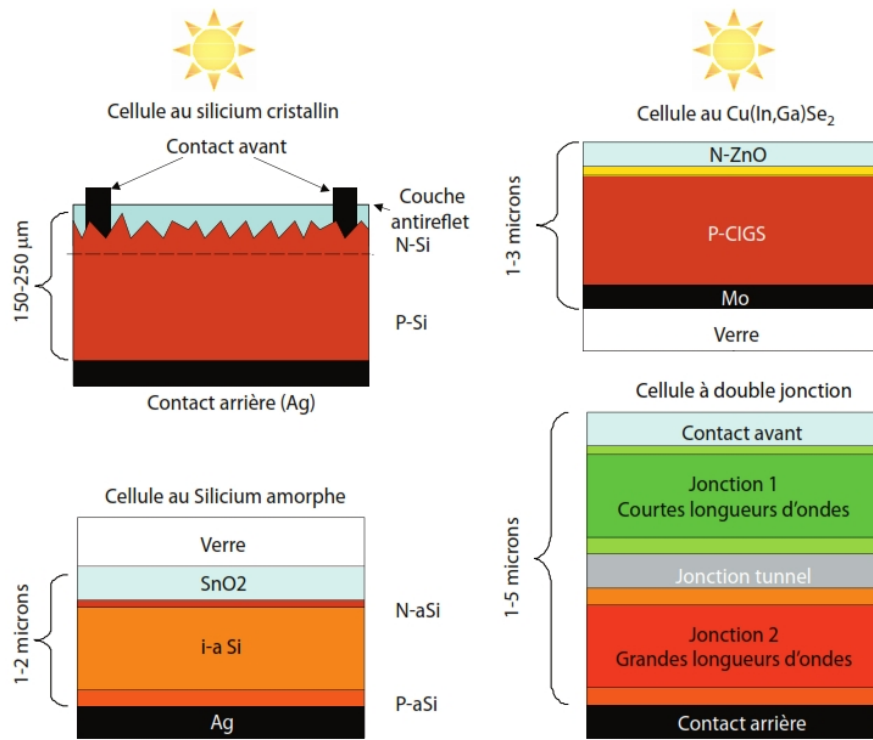


Figure.II.24. Structure de base des principales filières photovoltaïques actuelles. [19, 20].

Du En raison de la condition quantique $h\nu > E_g$. Le choix des matériaux dépend surtout de la largeur de la bande interdite E_g . Plus E_g est faible, plus grand sera le nombre de photons utilisables, mais aussi plus faible sera la photo- tension. Les calculs montrent que les meilleurs rendements de conversion à terre η , définis comme le rapport de la puissance électrique fournie à un circuit extérieur à la puissance reçue du soleil par la cellule, seront obtenus si E_g est compris entre 1 et 1,7 eV, comme le montre la figure (II.25) [26].

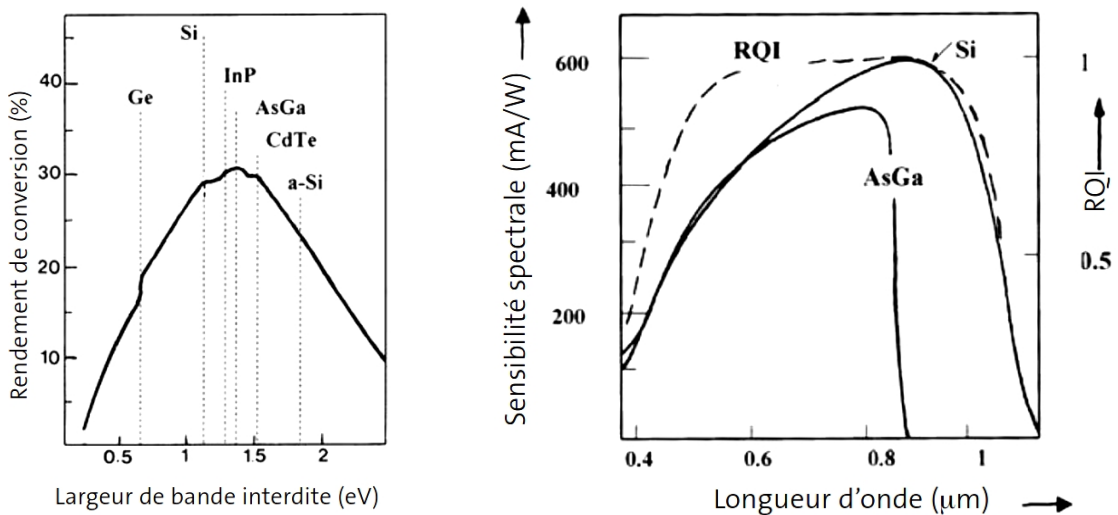


Figure.II.25. La variation du rendement de conversion idéal pour une cellule en fonction de la largeur de bande interdite du matériau (à gauche) et les variations spectrales de la sensibilité d’une cellule solaire au (Si) ou à (GaAs) (à droite). *RQI* : le rendement quantique interne [26].

Il existe actuellement, deux grands familles et approches technologiques dans la réalisation des cellules solaires :

La première consiste à réaliser la cellule photovoltaïque avec un matériau monocristallin de haute qualité. Cette approche est dominée par les cellules solaires à base de silicium et de composés III-V, son objectif est d'augmenter le rendement et le couvrir de l'ordre de 85% de la production mondiale [15, 31]. Le silicium n'est pas le mieux placé, mais d'autres considérations entrent en jeu et lui confèrent un intérêt primordial. En effet, un matériau destiné à la fabrication de cellules solaires doit être abondant, non toxique et peu coûteux, car beaucoup de matière est exigée (avec un rendement de conversion de 20 % et une puissance solaire de $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, il faudrait 5 km^2 de cellules pour fournir 1 GW). Aussi il faudrait que les propriétés électriques des matériaux (longueur de diffusion et durée de vie des porteurs minoritaires) soient les meilleurs possibles pour que des cellules très performantes ($\eta > 20 \%$) puissent être obtenues. Pour cela, la densité de dislocation doit être inférieure à 100 cm^{-2} dans un monocristal, et les concentrations en impuretés indésirables (métaux de transition) doivent être inférieures à 10^{13} cm^{-3} .

Seul le silicium peut satisfaire de telles exigences, d'autant plus qu'il bénéficie des progrès de l'industrie de la microélectronique. Le rendement théorique maximal pour les cellules au silicium est de 28%. On distingue les types de silicium suivant :

La technologie monocristalline est coûteuse car elle nécessite des barres de silicium pur. Son rendement est le plus élevé (14-16%), ce qui a l'avantage de réduire la taille des modules. Dans la pratique, les cellules monocristallines permettent d'obtenir un rendement de l'ordre de 15% à 22%. Ces cellules présentent néanmoins deux inconvénients: d'une part leur prix élevé, d'autre part une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée [1]. La technologie multicristalline est obtenue par la refonte de chute de cristaux de silicium de l'industrie électronique et elle nécessite deux à trois fois d'énergie que la technologie monocristalline. Son rendement est un peu moindre car étant de l'ordre de (10 à 15%) mais son coût est plus avantageux, chose qui permet à cette technologie de dominer actuellement le marché. De l'autre côté, la technique du silicium en ruban (EFG) permet de s'affranchir des lingots et de la perte de silicium lors de la découpe. Il s'agit de cristalliser du silicium fondu (quelques dizaines de micromètres) sur un ruban souple. La consommation de silicium est divisée par deux. Une solution, EFG (Edge defined film Fed Growth) est testée depuis longue date et industrialisée par certains fabricants.

Le silicium amorphe (a-Si) est un matériau composé de silicium hydrogéné (état non cristallin) déposé sur un substrat de verre. D'un rendement moins bon que le cristallin (5-7%), le silicium amorphe présente trois avantages: un fort coefficient d'absorption ce qui autorise de très faibles épaisseurs de l'ordre du micron, une faible consommation énergétique durant le cycle de production avec un temps de retour énergétique inférieur à un an et une aptitude à être déposé en

grandes surfaces de l'ordre du mètre carré (m²). Par contre, ses deux points faibles sont le rendement de conversion et la dégradation sous lumière [1, 22]. Le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance comme les calculatrices, par exemple, mais des firmes comme Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins. De son côté, Sanyo a mis au point une technologie de silicium amorphe sur une couche de silicium monocristallin (technologie HIT) dont les rendements sont supérieurs à celui du silicium monocristallin (rendement de l'ordre de 19%).

Pour le Silicium poly cristallin (Poly- c-Si) ou micro cristallin (μ c-Si) : il s'agit de déposer une couche mince (de l'ordre de 10 μ m) sur un substrat de verre ou de céramique. Cette technologie, essentiellement développée par la société américaine *Astropower* (USA), est encore à l'étape de production pilote.

Bien sûr, des tolérances en défauts et impuretés peuvent toujours être admises si on peut se contenter de rendements de conversion moyenne ($\eta \sim 16\%$). Ce sera le cas du silicium polycristallin à gros grains (> quelques mm²), appelé aussi multicristallin (mc-Si). Il semble alors possible d'admettre des concentrations en impuretés métalliques de l'ordre de 10¹⁴cm⁻³ [26].

Compte tenu des caractéristiques du silicium (gap indirect à la valeur optimum, les cellules au silicium ne sont pas les plus performantes. Toutefois, en raison de leur coût, elles demeurent compétitives, au moins, dans les applications terrestres [1].

Le tableau (II.11) présente et résume quelques avantages et inconvénients des cellules solaires à base des différents types de silicium:

Tableau.II.11. Avantages et inconvénients des cellules solaires à base de silicium [1, 25].

Type de cellule	Avantages	Inconvénients
Cellule en silicium amorphe	- Fonctionne avec un faible éclairement. - Moins chère que les autres cellules. - Moins sensible aux températures élevées que les cellules mono ou poly cristallines.	- Rendement faible en plein soleil, de 60 w/m ² . - Performances qui diminuent sensiblement avec le temps.
Cellule en silicium monocristallin	- Très bon rendement, de 150 w/m ² ou plus	- Coût élevé. - Sensible à la haute température.

Cellule en silicium multi cristallin	<ul style="list-style-type: none"> - Bon rendement de conversion, environ 100 w/m², mais cependant un peu moins bon que pour le monocristallin. - Lingot à cout de production moindre que le monocristallin. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement faible sous un faible éclairement. - Sensible à la température élevée.
---	---	---

Tableau.II.12: Historique de l'amélioration et du progrès des cellules solaires à base de *silicium* (> 1cm² zone) sur la moderne zone normalisée pour présenter les conditions de tests standards ((1000 W/m²) à 25 ° C), (CEI 60904-3 : 2008, la norme ASTM G- 173-03 mondiale) [32].

Date	Rendement signalé (%)	les conditions d'essai	Rendement corrigé (%)	Description de la cellule
01/1983	16.5	SERI 1	15.9	ORNL
05/1983	17.1	SERI 1	16.5	ASEC
08/1983	17.1	SERI 1	16.5	Westinghouse
09/1983	18.0	SERI 1	17.4	Spire textured
	18.7	SERI 1	18.1	UNSW MINP
12/1983	19.1	SERI 1	18.4	UNSW PESC
05/1985	19.8	SERI 1	19.1	UNSW PESC
10/1985	20.0	SERI 2	20.2	UNSW µg PESC
07/1986	20.6	SERI 2	20.8	UNSW µg PESC
04/1988	21.4	SANDIA 2	21.0	UNSW µg PESC
09/1988	22.3	SERI 2	22.5	Stanford
06/1989	23.2	SANDIA 2	22.3	UNSW PERC
12/1989	23.0	SERI 2	23.2	UNSW PERL
02/1990	24.2	SANDIA 2	23.4	UNSW PERL
03/1994	23.5	ASTM E892	23.7	UNSW PERL
09/1994	24.0	ASTM E892	24.2	UNSW PERL
02/1998	24.4	ASTM E892	24.7	UNSW PERL
11/1998	24.5	ASTM E892	24.7	UNSW PERL
03/1999	24.7	ASTM E892	25.0	UNSW PERL

Tableau.II.13. Historique de l'amélioration et du progrès des cellules solaires à base de *silicium multicristallin (Poly-cristallin)* ($> 1\text{cm}^2$ zone) sur la moderne zone normalisés pour présenter les conditions de test standard ((1000 W/m²) à 25 ° C), (CEI 60904-3 : 2008, la norme ASTM G- 173-03 mondiale) [32].

Date	Rendement signalé (%)	les conditions d'essai	Rendement corrigé (%)	Description de la cellule
12/1975	10	AM1(maison)	~9	SOLAREX
05/1976	14.5	AM1(maison)	~14	AEG/Wacker
09/1977	16	AM1(maison)	~15.3	SOLAREX
05/1984	16.2	SERI 1	15.7	SOLAREX
03/1986	15.9	SERI 2	16.1	UNSW PESC
02/1989	17.8	SANDIA 2	17.3	UNSW PESC
08/1989	17.3	SERI 2	17.5	UNSW PESC
01/1992	17.7	ASTM E892	17.9	GEORGIA Tech PESC
03/1994	17.8	ASTM E892	18.0	GEORGIA Tech PESC
02/1995	18.6	ASTM E892	18.8	GEORGIA Tech PESC
02/1998	19.8	ASTM E892	20.0	UNSW PERL
05/2004	20.3	ASTM E892	20.4	FhG-ISE Laser PERC

Les matériaux semi-conducteurs de type *III-V* sont utilisés comme des matériaux primordiales dans l'élaboration de cellules solaires photovoltaïques de haut rendement et efficacité, soit dans la technologie des couches mince (Thin film) ou bien dans la technologie des cellules PV en mono ou multijonctions. L'objectif des cellules multicolores (multijonctions) à base des composés *III-V*, est la réduction des deux principales causes de baisse de rendement des cellules monojonction, les pertes résultant de la non absorption des photons d'énergie $h\nu < E_g$ et les pertes thermiques associées à la thermalisation des photo- porteurs chauds créés par les photons d'énergie $h\nu > E_g$ [15].

Dans cette optique, les semi-conducteurs *III-V* tels que le GaAs et l'InP, ainsi que leurs alliages, sont potentiellement plus performants que le silicium pour deux raisons évidentes, leur gap est direct et sa valeur est voisine de la valeur optimale. Le principal obstacle dans les applications terrestres reste leur coût, mais leur domaine de prédilection est incontestablement le domaine spatial où le marché est moins sensible au coût qu'aux performances. Les figures de mérite primordiales sont d'une part le rapport puissance/poids et d'autre part la résistance aux rayonnements cosmiques. À cause de leurs propriétés, les composés *III-V* résistent mieux que le silicium aux rayonnements cosmiques et aux températures de fonctionnement en orbite (~ 50 °c) [15].

Le concept des cellules photovoltaïques multicolores est simple : plusieurs cellules (matériaux) avec des gaps différents sont empilées de manière à ce que le flux lumineux incident interagisse séquentiellement avec les cellules de gaps décroissants (voir la figure II.26).

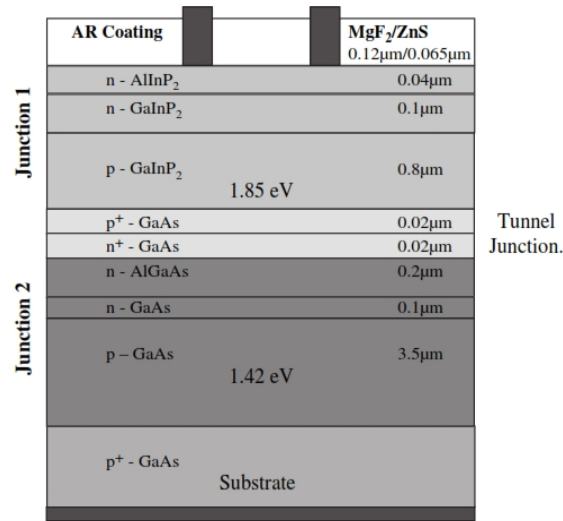


Figure.II.26. Schéma d'empilement mécanique de la cellule solaire multijonction de type GaInP₂/GaAs. [31]

Les cellules supérieures, à grands gaps, absorbent et convertissent les photons de haute énergie,, et transmettent les photons de basse énergie aux cellules sous-jacentes de gaps plus petits. Ces dernières, à leur tour, absorbent alors et convertissent les photons les plus bas en énergie. Les pertes par thermalisation sont ainsi minimisées car chaque cellule convertit des photons d'énergie $h\nu \sim E_g$. Deux paramètres majeurs doivent être maîtrisés dans ce type de structure. Le premier est la réalisation, entre chacune des jonctions, d'une région conductrice avec contact ohmique de part et d'autre, transparente à la gamme spectrale exploitée par les cellules sous-jacentes. Ces liaisons sont assurées par des diodes tunnel. Le deuxième paramètre à maîtriser est l'accord des photocourants. En effet, alors que les tensions de circuit ouvert V_{co} s'ajoutent, les courants de court-circuit I_{cc} doivent être ajustés car le plus faible d'entre eux impose sa valeur au courant résultant. Ainsi les gaps et les épaisseurs des cellules supérieures doivent être ajustés pour que ces dernières n'absorbent ni trop ni peu de rayonnement. En effet dans le premier cas les courants débités par les cellules inférieures sont trop faibles, dans le deuxième cas ce sont les courants débités par les cellules supérieures qui le sont [15].

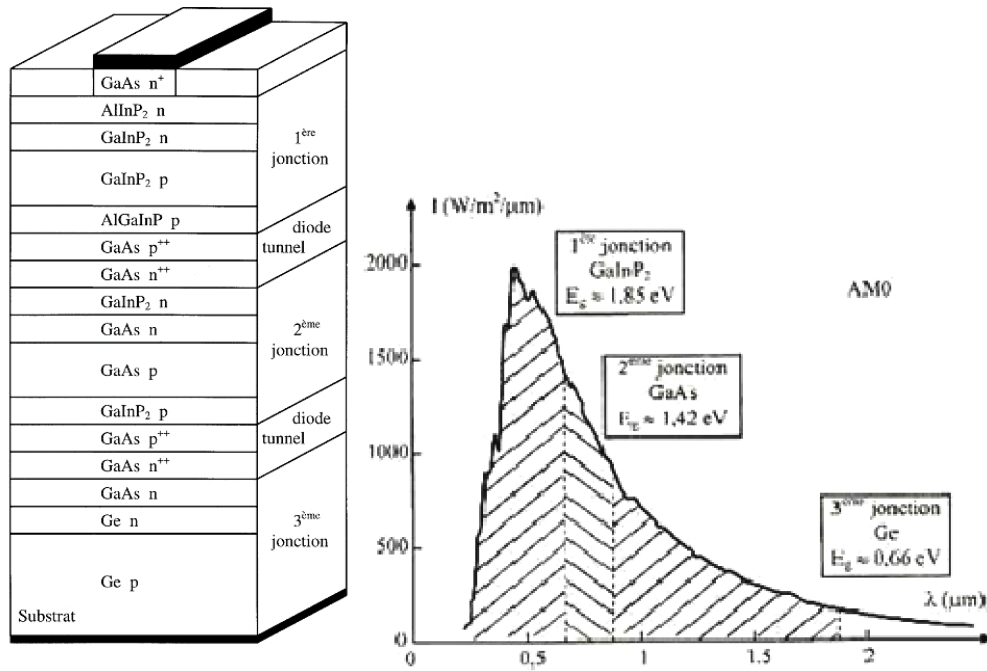


Figure.II.27. Structure d'une cellule photovoltaïque multijonction épitaxiale de type GaInP₂/GaAs/Ge [15].

La figure (II.27) représente la structure d'une cellule tricolore multijonction en accord de maille sur un substrat de germanium (à gauche) et l'échantillonnage que cette structure opère dans le spectre solaire (à droite). Le rendement maximal théorique de ce type de cellule est de 35%.

À titre de comparaison, les meilleures cellules au silicium monocristallin ont un rendement de 17 % en BOL et 12 % en EOL, de leurs côtés les cellules unijonction GaAs, bijonction GaInP₂/GaAs et trijonction GaInP₂/GaAs/Ge ont respectivement des rendements de 19, 21,6 et 23 % en BOL et 16, 18 et 20 % en EOL. Des cellules bicolors GaInP₂/GaAs ont été réalisées avec $V_{co} \sim 2,4$ V, $I_{cc} \sim 14$ mA/cm², FF ~ 89 % et un rendement de l'ordre de 29 % (figure II.26). Enfin et toujours à titre de comparaison, avec des panneaux classiques de 70 m² les cellules à base de GaAs débitent 15 kW en EOL alors que les mêmes panneaux à cellules silicium ne débitent que 6 kW [15].

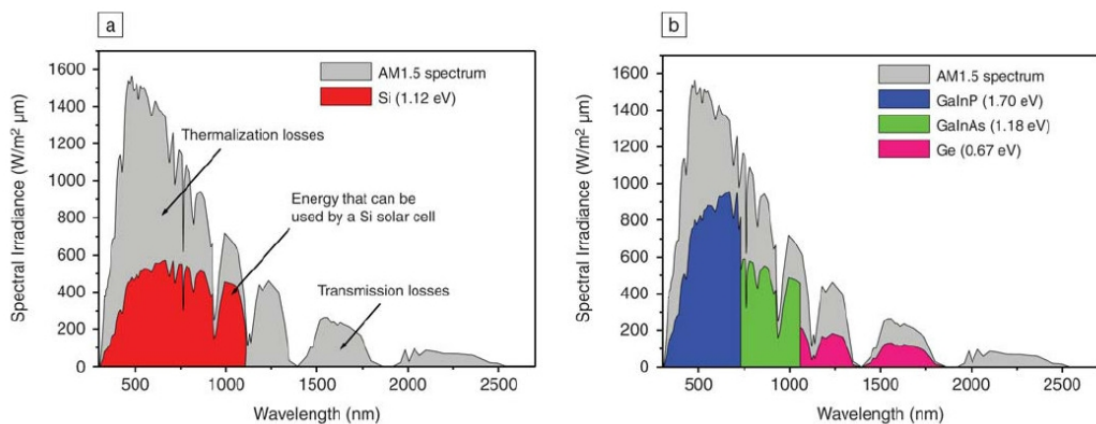


Figure. II.28. Le spectre solaire (1.5 AM) et les parties du spectre qu'on peut exploiter par des cellules solaires à base de : (a) Si ; (b) : Ga_{0,35}In_{0,65}P/Ga_{0,83}In_{0,17}As/Ge [33, 34]

La seconde approche technologique dans la réalisation des cellules solaires, consiste à réaliser la cellule en couches minces, généralement amorphes ou poly-cristallines, déposées sur un substrat peu coûteux comme le verre ou une feuille métallique. Leurs principaux intérêts résident, d'une part, dans leur stabilité et d'autre part, dans la possibilité de réaliser des cellules de grande surface sensible (jusqu'à $0,5\text{m}^2$). En outre, une grande variété de technique de dépôt étant disponible, il est possible d'optimiser le coût de fabrication [15].

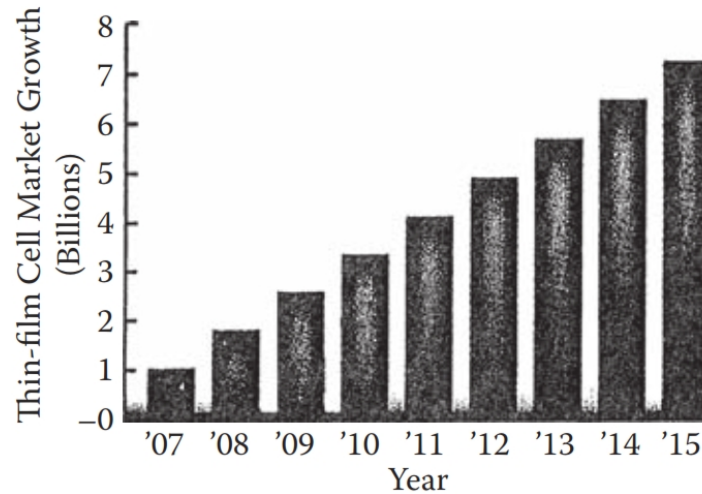


Figure.II.29. La croissance du marché des cellules photovoltaïques en couches minces [7].

Les matériaux les plus utilisés dans cette approche sont le silicium amorphe, poly-cristallin ou microcristallin, tellure de cadmium, l'arséniure de gallium et les semi-conducteurs II-VI et surtout les composés *chalcopyrites* de type $I\text{-III-VI}_2$ tel que CuInS_2 et CuInSe_2 . Ce dernier a, en particulier, un coefficient d'absorption parmi les plus importants de tous les semi-conducteurs ($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$). De ce fait, on peut réaliser des zones actives très minces ce qui rend moins critique la longueur de diffusion des photoporteurs. La valeur du gap de CuInSe_2 (1.02 eV) est toutefois assez éloignée de la valeur optimale (figure II.30). Elle est augmentée en utilisant l'alliage quaternaire $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [15].

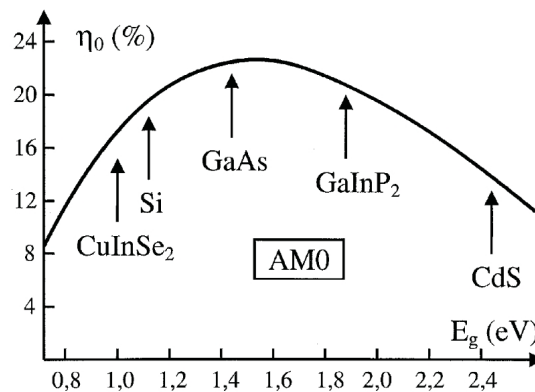


Figure.II.30. Le rendement concernant divers cellules solaires à base de semi-conducteurs [15].

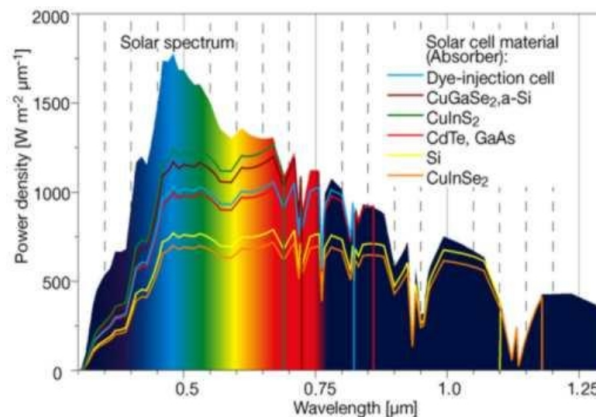


Figure.II.31. La sensibilité de différents types de cellules solaires (à droite) [6, 35].

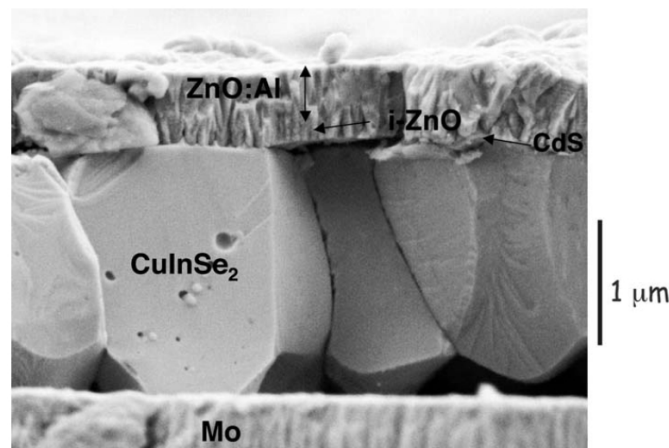


Figure.II.32. Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe électrodéposé, élaborée à l'IRDEP [26].

Les principales filières couches minces sont le silicium amorphe utilisé, depuis de longues années, dans les montres et calculatrices, notamment le CdTe (hétérojonction tellurure de cadmium, sulfure de cadmium) et le CIS (hétérojonction de diséléniure cuivre indium/sulfure de cadmium). La fabrication se réalise en automatique, avec tunnels pour dépôts de couches et à l'aide de laser pour les connexions. Elle est adaptée aux grosses productions. Ces premières technologies ouvrent actuellement d'autres voies, sans que l'on sache laquelle dominera.

Le tellurure de cadmium (CdTe) : ou encore appelé hétérojonction cadmium telluride-sulfure de cadmium : composé poly-cristalline déposé sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais les problèmes de coût et de toxicité posés par le cadmium ont pesé lourdement sur son développement. De son côté, le diséléniure cuivre indium (CIS ou CIGS) est un matériau composé de diséléniure cuivre indium combinés avec du sulfure de cadmium.

Cette technologie de couches minces permettant d'atteindre des épaisseurs inférieures au micromètre, est présente aujourd'hui dans de nombreux projets industriels. Alors que l'arséniure de gallium (GaAs) est un matériau monocristallin combiné avec différents matériaux. Les

cellules photovoltaïques en couches minces qui intègrent cette technologie sont caractérisées par un haut rendement mais leur cout étant encore très élevé, leur utilisation reste cantonnée à des applications très spécifiques comme le domaine spatial.

En plus, d'autres technologies sont en cours d'expérimentation comme les cellules organiques, les cellules à colorant et les cellules à concentrateurs (cellule PV photonique).

Les cellules à colorant inventées en 1991 par le chimiste suisse Michael Graetzel sont composées d'une poudre de cristaux à base de dioxyde de titane TiO_2 associée à un électrolyte et à un colorant qui absorbe la lumière. Cette technologie en est encore au stade expérimental. Le rendement est moyen et la stabilité à long terme est mauvaise, mais sa fabrication est en théorie plus facile que les autres cellules, de plus que la matière première est bon marché. Toutefois, les cellules organiques sont des cellules photovoltaïques dont, au moins, la couche active est constituée de molécules organiques. Un semi-conducteur organique se présente sous la forme d'un cristal ou d'un polymère dont les caractéristiques principales sont la conduction par les électrons et les trous. Les molécules servant à la conception de ces semi-conducteurs sont composés de carbone.

Plusieurs raisons justifient l'utilisation des matériaux organiques pour la fabrication des cellules photovoltaïques. La plus importante se trouve dans les avantages particuliers de ces matériaux : ils peuvent être mis en forme facilement, par voie sèche (évaporation sous vide) ou par voie humide (Tournette, jet d'encre), avec des techniques simples, issues de l'industrie de la microélectronique. De plus, les quantités de matériaux utilisés sont relativement petites, les films ayant des épaisseurs de l'ordre de 100 nm. Enfin l'ingénierie moléculaire permet d'adapter les valeurs du *gap*. C'est pour cela que les recherches dans ce domaine sont très actives à travers le monde ; mais des problèmes restent à résoudre et ce type de cellule n'est pas encore commercialisé [26].

Les tableaux (II.7), (II.8), (II.9) et (II.10) basés sur les études et publications du *Martin A. Green et al* [36], illustrent et résument les rendements enregistrés et confirmés des cellules solaires terrestres et spatiales, modules et sous-modules mesurées sous le spectre de référence d'AM1.5 (1000 W/m² à 25 °C).

Tableau.II.7. Le rendements confirmés des cellules solaires terrestres et sous-module mesurée sous le spectre mondial d'AM1.5 (1000 W/m² à 25 °C) [36].

Classification	Rendement (%)	V _{oc} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	centre d'essai	Date
<i>Silicium</i>						
Si (cristallin)	25.6 ± 0.5	0.740	41.8	82.7	AIST	02/2014
Si (polycristallin)	20.8 ± 0.5	0.662	39.03	80.3	FhG-ISE	11/2014
Si (thin transfer submodule)	21.2 ± 0.4	0.687	38.50	80.3	NREL	04/2014
Si (thin film minimodule)	10.5 ± 0.3	0.492	29.7	72.1	FhG-ISE	08/2014
<i>III-V</i>						
GaAs (thin film)	28.8 ± 0.9	1.122	29.68	86.5	NREL	05/2012
GaAs (multicristalline)	18.4 ± 0.5	0.994	23.2	79.7	NREL	11/1995
InP (cristalline)	22.1 ± 0.7	0.878	29.5	85.4	NREL	04/1990
<i>Thin film chalcogenide</i>						
CIGS (cellule)	21.0 ± 0.6	0.757	35.70	77.6	FhG-ISE	04/2014
CIGS (minimodule)	18.7 ± 0.6	0.701	35.29	75.6	FhG-ISE	09/2013
CdTe (cell)	21.0 ± 0.4	0.875	30.25	79.4	Newport	08/2014
<i>(Si) (amorphous/μ-C)</i>						
Si (amorphous)	10.2 ± 0.3	0.896	16.36	69.8	AIST	07/2014
Si (μ-cristalline)	11.8 ± 0.3	0.548	29.39	73.1	AIST	10/2014
<i>Dye sensitized</i>						
Dye	11.9 ± 0.4	0.744	22.47	71.2	AIST	09/2012
Dye (minimodule)	10.7 ± 0.4	0.754	20.19	69.9	AIST	02/2015
Dye (submodule)	8.8 ± 0.3	0.697	18.42	68.7	AIST	09/2012
<i>Organic</i>						
Organic thin film	11.0 ± 0.3	0.793	19.40	71.4	AIST	09/2012
Organic (minimodule)	9.7 ± 0.3	0.686	11.47	73.2	AIST	02/2015
<i>Perovskite</i>						
Perovskite thin-film	15.0 ± 0.6	1.090	20.61	66.8	AIST	02/2015
<i>Multijunction devices</i>						
Five-junction (2.17/1.68/1.40/1.06/0.73 eV)	38.8 ± 1.2	4.767	9.564	85.2	NREL	07/2013
InGaP/GaAs/InGaAs	37.9 ± 1.2	3.065	14.27	86.7	AIST	02/2013
a-Si/nc-Si/nc-Si	13.6 ± 0.4	1.901	9.92	72.1	AIST	01/2015

Thin-Film

a-Si/nc-Si	12.7 ± 0.4	1.342	13.45	70.2	AIST	10/2014
Thin-film cell						

Tableau.II.8. Rendements confirmé des modules solaires terrestres mesurés sous le spectre mondial d'AM 1.5 (1000 W/m² à 25 °C) [36].

Classification	Rendement (%)	V _{oc} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	centre d'essai	Date
Si (Crystalline)	22.9 ± 0.6	5.60	3.97	80.3	Sandia	06/1996
Si (large crystalline)	22.4 ± 0.6	69.57	6.341	80.1	NREL	08/2012
Si (multicrystalline)	18.5 ± 0.4	38.97	9.149	76.2	FhG-ISE	01/2012
GaAs (thin film)	24.1 ± 1.0	10.89	2.255	84.2	NREL	11/2012
CdTe (thin film)	17.5 ± 0.7	103.1	1.553	76.6	NREL	02/2014
CIGS	17.5 ± 0.5	47.6	0.408	72.8	AIST	06/2014
CIGS (thin film)	15.7 ± 0.5	28.24	7.254	72.5	NREL	11/2010
a-Si/nc-Si (tandem)	12.3 ± 0.3	280.1	0.902	69.9	ESTI	09/2014
Organic	8.7 ± 0.3	17.47	0.106	70.4	AIST	05/2014

Tableau.II.9. Top 10 des rendements confirmés des cellules et modules solaires mesurés sous le spectre AM1.5 (1000 W/m² à 25 °C) [36].

Classification	Rendement (%)	V _{oc} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	centre d'essai	Date
<i>Silicium</i>						
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	0.706	42.7	82.8	Sandia	03/1999
Si (large crystalline)	25.0 ± 0.7	0.726	41.5	82.8	FhG-ISE	02/2014
<i>III-V</i>						
GaInP	20.8 ± 0.6	1.455	16.04	89.3	NREL	05/2013
<i>Chalcogenide</i>						
CIGS (thin film)	21.7 ± 0.7	0.746	36.59	79.3	FhG-ISE	2014
CIGSS	20.9 ± 0.7	0.685	39.91	76.4	FhG-ISE	03/2014
CdTe (thin film)	21.5 ± 0.4	0.877	30.94	79.2	Newport	12/2014
CZTSS (thin film)	12.6 ± 0.3	0.513	35.21	69.8	Newport	07/2013
CZTS (thin film)	9.1 ± 0.2	0.701	20.64	62.5	AIST	12/2014
<i>Autre</i>						
Perovskite (thin film)	20.1 ± 0.4	1.059	24.65	77.0	Newport	11/2014
Organic (thin film)	11.1 ± 0.3	0.867	17.81	72.2	AIST	10/2012

Tableau.II.10. Les rendements des cellules concentrateurs et des modules terrestres mesurés sous le faisceau direct du spectre AM 1,5 à 25 °C [36].

Classification	Rendement (%)	centre d'essai	Date
<i>Single cells</i>			
GaAs	29.1 ± 1.3	FhG-ISE	03/2010
Si	27.6 ± 1.2	FhG-ISE	11/2004
CIGS (thin film)	23.3 ± 1.2	NREL	03/2014
<i>Multijunction cells</i>			
GaInP/GaAs, GaInAs/GaIn	46.0 ± 2.2	AIST	10/2014
GaInP/GaAs/GaInAs/GaInAs	45.7 ± 2.3	NREL	09/2014
InGaP/GaAs/InGaAs	44.4 ± 2.6	FhG-ISE	04/2013
<i>Sub-module</i>			
GaInP/GaAs, GaInAsP/Ge, Si	40.4 ± 2.8	NREL	11/2014
<i>Modules</i>			
Si	20.5 ± 0.8	Sandia	04/1989
Three junction	35.9 ± 1.8	NREL	08/2013
Four junction	38.9 ± 2.5	FhG-ISE	04/2015
Si (large area)	21.7 ± 0.7	Sandia	09/1990

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté quelques notions sur les cellules solaires et les différents matériaux et technologies utilisés dans ce domaine tels que les cellules solaires à base des semi-conducteurs *III-V*, *II-VI* et leurs alliages et dérivés ainsi que les chalcopyrites qui sont prometteuses dans ce sens. Les avancements des travaux de recherche permettent d'améliorer, d'année en année, les technologies existantes, par exemple : la réduction de l'épaisseur de la coupe des lingots de silicium, l'amélioration du rendement d'un lingot par traitement de surface, la technologie CIS avec des matériaux moins nobles et la technologie des nouveaux semi-conducteurs (les cellules à deux, trois et N jonctions, les systèmes à concentration). Dans le chapitre qui suit, on va présenter des généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode FP-LAPW et le code de calcul Wien2k.

II.8. Références

- [1] S. R. Wenham and M. A. Green « Silicon Solar Cells », John Wiley & Sons, Ltd, 1062-7995/96/010003, (1995).
- [2] Nichiporuk Oleksiy «Simulation, fabrication et analyse des cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigitées», Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [3] Jean-François LELIEVRE. Elaboration de SiN:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. (2007).
- [4] Zekia Sen, Solar Energy Conversion and Photoenergy Systems- Vol. II- Solar Irradiation fundamentals, © Encyclopedia of Life support Systems.
- [5] Antonio Luque et Steven Hegedus, ‘‘Handbook of Photovoltaic Science and Engineering’’, (Livre), John Wiley & Sons Ltd, (2003).
- [6] D Dimova-Malinovska, Journal of Physics: Conference Series 253 (2010) 012007, IOP Publishing, doi:10.1088/1742-6596/253/1/012007.
- [7] Arnulf Jager-Waldau, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1509–1517, doi:10.1016/j.solmat.2010.12.033.
- [8] Jha, A. R, ‘‘ Solar cell technology and applications’’, (Livre), Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [9] Arnulf Jager-Waldau, ‘‘ PV Status Report 2014’’, November (2014).
- [10] www.solarbuzz.com/Moduleprices.htm
- [11] Arnulf Jager-Waldau, Green, Vol. 1 (2011), pp. 277–290. DOI 10.1515/GREEN.2011.027.
- [12] Arnulf Jager-Waldau, ‘‘Photovoltaics – Markets And Benefits’’, Environment Protection Engineering, Vol. 32, No. 1, (2006).
- [13] Windeln. J et al (2009), 24th EPVSEC Hamburg, Germany 21-25 Sept (2009) pp. 2443-2446.
- [14] Bernard. Equer, ‘‘Energie Solaire Photovoltaïque’’, Vol I, Ellipses, (1993).
- [15] Henry Mathieu «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, cours», (livre), 5^{ème} édition, Dunod, (2001).
- [16] Peter Würfel, Physics of Solar Cells, From Principles to New Concepts, (livre), Wiley-VCH, (2005).
- [17] Anne Labouret et Michel Villoz, ‘‘Energie solaire photovoltaïque’’, (Livre), 2eme édition, DUNOD, (2005).
- [18] Bruno Thuillier «Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisées à partir d’encres métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin» Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon. (2001).
- [19] Daniel Lincot, ‘‘Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d’application à l’habitat’’, EDP Sciences, (2011), ISBN : 978-2-7598-0642-3, p. 127.
- [20] Daniel Lincot, ‘‘La conversion photovoltaïque de l’énergie solaire’’, découverte n° 344 - 345 janvier - février (2007).
- [21] Loucas Tsakalakos, ‘‘Nanotechnology for photovoltaics’’, (Livre), Taylor and Francis Group, LLC, (2010).

- [22] Jean-Claude Muller, *Energie et développement durable*, 14-15 Mars (2007), JEEA 2007 ENS Cachan-antenne de Bretagne.
- [23] Adolf Goetzberger, Joachim Knobloch et Bernhard VoB, ‘‘Crystalline Silicon Solar Cells’’, (Livre), John Wiley & Sons Ltd, (1998).
- [24] Thomas Surek, NREL, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) 292–304.
- [25] Gavin Conibeer et Arthur Willoughby, ‘‘Solar Cell Materials-Developing Technologies’’, (Livre), John Wiley & Sons, Ltd, (2014).
- [26] Bernard Equer, Charles de Novion et Michèle Leduc, ‘‘Un «dossier photovoltaïque» dans Reflets de la physique’’, (2007).
- [27] (NREL) http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [28] Xiaodong Wang et Zhiming M. Wang, ‘‘High-Efficiency Solar Cells-Physics, Materials, and Devices’’, Springer International Publishing Switzerland, (2014).
- [29] IRENA WORKING PAPER, ‘‘Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series- Solar Photovoltaics’’, Volume n°: 1, Issue 4/5,(2012).
- [30] G. Gourdin, ‘‘Solar cell technologie – current state of the art’’, (2007).
- [31] R.W. Miles, K.M. Hynes, II. *Forbes*, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 51 (2005) 1- 42, doi:10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.002.
- [32] Martin A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2009); 17:183–189, DOI: 10.1002/pip.892.
- [33] Natalya V. Yastrebova, ‘‘High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential’’, Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, April (2007).
- [34] J. M. Román, *State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications*, *Advanced Photovoltaic Cell Design*, (2004).
- [35] Thekaekra M P, *Suppl. Proc. 20th Ann. Meet. Inst. Environ. ScII. pp. 21-30*, (1974).
- [36] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2015); 23:805–812, DOI: 10.1002/pip.2637.

Chapitre III

***La DFT, la méthode FP-LAPW et le code
Wien2k***

III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, ‘‘les noyaux (ions) et les électrons’’. La physique de l’état solide et la science des matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d’électrons et de noyaux en interaction qui a pour but d’expliquer et de dépeindre les différentes propriétés des systèmes d’électrons en interaction tels que les propriétés structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques, mais le problème théorique fondamental de la physique des solides est de rendre l’organisation intime de ces particules à l’origine de leurs propriétés. Et pour cela, la mécanique classique s’avère être insuffisante où il faut faire appel à la mécanique quantique. Cependant, à cause du nombre important des interactions entre les noyaux et les électrons, la résolution de l’équation de Schrödinger devient une tâche très difficile, impossible même. Pour cela, les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par *Dirac* (1929) qui déclara «Le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.», dont le but est de simplifier la résolution de l’équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans ce sens, le développement de la théorie de la densité fonctionnelle [1-2] (DFT) couplé avec plusieurs approximations tel que l’approximation de la densité locale (LDA) de *Perdew et Wang* (1992) [3] et l’approximation du gradient généralisé (GGA) de *Perdew et al* (1996) [4], ont été mises en évidence pour résoudre ce type de problème et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité [5].

La théorie de la fonctionnelle de la densité s’est imposée comme une méthode de choix, pour étudier les systèmes électroniques. L’idée de base est que l’énergie d’un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique qui est une variable clé. Elle présente ainsi l’avantage d’introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N corps ce qui permet d’atteindre une description quantitative précise, très difficilement obtenue avec les méthodes *ab initio* standard [6]. L’évolution de la théorie de la fonctionnelle de la densité est passée par de grandes étapes historiques. Au début, les efforts de *L.H.Thomas* [7] et *E. Fermi* [8] en 1927, qui ont été les premiers à avoir exprimé l’énergie en fonction de la densité dans leur modèle. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* [9] en 1929 avec un terme d’échange. Un peu plus tard *J.C. Slater* [10] proposera un modèle basé sur l’étude d’un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local. Cette méthode est appelée *Hatrée Fock-Slater* et est, essentiellement utilisée en physique du solide [5, 6].

Le développement réel et pratique de la DFT a débuté avec les théorèmes *Hohenberg, Kohn* et *Sham* [1, 11] en deux temps, en 1964 et en 1965. Ils établirent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [6].

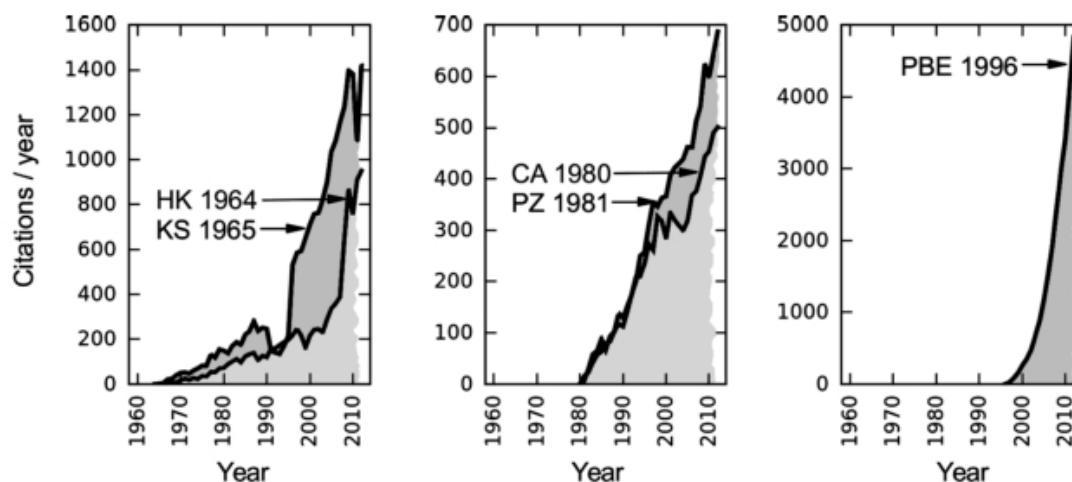


Figure.III.1. Nombre de citations par année aux œuvres où la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite, HK 1964 (*Hohenberg et Kohn*) et KS 1965 (*Kohn et Sham*), ainsi que quelques-unes des œuvres qui établissaient DFT comme une méthode de calcul et modélisation prédictive ab-initio des matériaux, CA 1980 (*Ceperley et Alder*), PZ 1981 (*Perdew et Zunger*), PBE 1996 (*Perdew et al.*). Les statistiques de citations sont tirées de la base de données de Science (*Thomson Reuters Web*) [12].

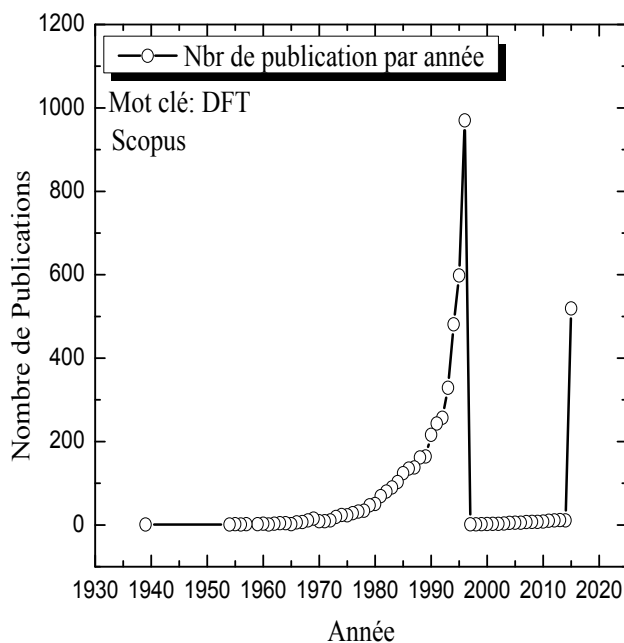


Figure.III.2. Nombre de publications par année où la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite, Les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée (*Scopus*).

III.1.2. Approches ab-initio

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction de l'onde correspondante. En principe, ceci peut être obtenu à partir de l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps, $H\Psi=E\Psi$, mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement, des plus proches voisins, mais également, par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de *Schrödinger* avec presque 10^{23} équations différentielles simultanées. En générale, il n'est pas possible de résoudre cette équation, alors que le recourt à des approximations s'impose [13, 14]. Au niveau des méthodes de premiers principes, on distingue les écoles suivantes:

- 1- Les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *post-Hartree-Fock* [15, 16], Communes aux chimistes (Chimie quantique et chimie numérique).

a) Les méthodes Hartree-Fock

La méthode de *Hartree-Fock* est une méthode de résolution approchée de l'équation de *Schrödinger* d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. On distingue les méthodes suivantes :

- Hartree-Fock (HF)
- Hartree-Fock restreinte pour couche ouverte (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, ROHF)
- Hartree-Fock non restreinte (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF)

b) Méthodes post-Hartree-Fock

Les méthodes *post-Hartree-Fock* sont un ensemble de méthodes développées afin d'améliorer de dépasser la méthode de *Hartree-Fock* (HF), méthode du champ auto-consistant (SCF pour self consistent field). Elles y ajoutent la corrélation électronique qui est une façon plus précise d'inclure les répulsions entre les électrons contrairement à la méthode *Hartree-Fock* ou elles sont seulement moyennées. Nous pouvons distinguer les méthodes suivantes :

- Théorie de la perturbation de *Møller-Plesset* (MP)
- Interaction de configuration (CI)
- Méthode du cluster couplé (CC)
- Interaction de configuration quadratique (QCI)
- Méthodes composites de chimie quantique

2- Méthodes multi-références

- a) Champ multi-configurationnel auto-cohérent (MCSCF)
- b) Interaction de configuration multi-référence (*Multi-reference configuration interaction*, MRCI)
- c) Théorie de la perturbation de l'état valence à N-électrons (*N-Electron Valence state Perturbation Theory*, NEVPT)
- d) Théorie de la perturbation de l'espace actif complet (*Complete Active Space Perturbation Theory*, CASPTn)

3- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 11, 17]

(*Density Functional Theory*), plus utilisée par les physiciens dont l'objectif commun est de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, c'est-à-dire, de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi=E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système [13]. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. La difficulté, dans un calcul de premier principe, réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonction d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe où seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte [13].

III.1.3. L'équation de Schrödinger

En mécanique quantique et dans un système composé par N électrons en interaction avec M noyaux atomiques, l'état de ce système est décrit par une fonction d'onde qui représente toutes ces interactions, c'est l'équation de Schrödinger (1926) qui est donnée par cette équation:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'hamiltonien du système, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal.

Un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de N noyaux et n électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être, totalement,

caractérisé par la connaissance de sa fonction d'onde $\psi(r_i, R_\alpha)$. Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps.

La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (électrons et noyaux) s'écrit :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi(r_1, r_2, r_3, \dots \dots R_1, R_2, R_3 \dots \dots) \quad (\text{III.2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons.

R_α : représente les coordonnées généralisées des noyaux.

L'hamiltonien H exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction en unités atomiques et est donné par l'équation suivante:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + T_N + V_{NN} \quad (\text{III.3})$$

Où T_N est l'énergie cinétique des noyaux,

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \Delta_k \quad (\text{III.4})$$

V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux,

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_i^N \frac{z_k z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{III.5})$$

V_{Ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$$V_{Ne} = \sum_i^n \sum_k^n \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III.6})$$

V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

T_e l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{III.8})$$

Donc pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^n \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_i^N \frac{z_k z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (\text{III.9})$$

Où : m est La masse de l'électron.

r_{ij} : signifie la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : représente la masse du noyau

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l

Z_k et Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux k et l .

La solution de l'équation (III-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais comment résoudre le problème à plusieurs corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de *Schrödinger* les énergies les plus basses, c'est-à-dire la fondamentale ?

L'équation de *Schrödinger* n'a de solution analytique exacte que pour les atomes des hydrogènes ne possédant qu'un électron. Il est impossible de répondre à cette question sans recourir à une série d'approximations. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Cela ne tient pas, non seulement, à des difficultés de calcul d'ordre technique mais aussi à une impossibilité de le faire, puisque dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve près de $5 \cdot 10^{22}$ atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24} [5, 6, 18, 19].

Il faut donc chercher une approximation supplémentaire par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [20].

III.1.4. L'approximation de Born-Oppenheimer

D'une façon générale, les calculs quantiques sont établis sur la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Ceci forme et crée l'approximation adiabatique de *Born et Oppenheimer*. Cette approximation consiste à négliger le mouvement des noyaux (particules lourdes) par rapport à celui des électrons (particules légères). On ne prend donc en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Ainsi on néglige l'énergie cinétique T_N des noyaux. Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre, cela simplifie notablement l'équation de *Schrödinger*. Alors, on peut diviser l'hamiltonien en deux termes : H_e et V_{NN} (H_e est appelé hamiltonien électronique et le symbole V_{NN} est appelé l'interaction électrostatique des noyaux). Etant une constante, on peut rendre V_{NN} nulle, par un choix convenable de l'origine [5, 6].

Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total prend la formule suivante:

$$H^e \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{III.10})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_N et V_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), tout en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'une autre part. L'approximation de *Born-Oppenheimer* réduit la complexité du problème. Toutefois la solution de l'équation de *Schrödinger* reste toujours difficile ; il faut donc faire d'autres approximations pour résoudre ce problème [5, 6].

III.1.5. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, les électrons sont traités comme statistiquement indépendants dans un champ moyen créé par les autres électrons et les autres noyaux.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens, chacune décrit le comportement d'un électron indépendant :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{III.11})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.12})$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{III.13})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k .

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.14})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{III.15})$$

V_H : le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron- tout autres noyaux.

Si on introduit le potentiel effectif dans l'équation de *Schrödinger*, nous trouverons :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r})+V_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons (le produit de Hartree est la manière la plus simple pour construire la fonction d'onde à partir des spin-orbitales). L'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4,\dots \dots \dots\vec{r}_N)=\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)\dots \dots \dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III.17})$$

$$E=E_1+E_2+\dots+E_N \quad (\text{III.18})$$

Dans la méthode *Hartree-Fock* [21, 22], la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_N)$ est construite comme un seul déterminant de *Slater* de spin-orbitales mono-électroniques (équation (III.16)). Cette approximation, qui respecte le principe d'antisymétrie de *Pauli*, permet d'empêcher deux électrons de même spin de se trouver au même point. Cependant, elle ne tient pas compte de la répulsion instantanée de deux électrons. Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock, même dans la limite d'une base d'orbitales atomiques de taille infinie, reste toujours supérieure à l'énergie exacte (non relativiste) du système. La différence entre les deux termes est appelée énergie de corrélation électronique [23]. La corrélation électronique peut être décomposée en deux termes : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique. La première, qui constitue souvent la plus grande part de la corrélation, est due à la répulsion instantanée entre deux électrons très proches spatialement, ce qui engendre un mouvement corrélé de ces deux électrons. La seconde est rencontrée dans le cas des systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, d'où la nécessité de la décrire par plusieurs déterminants de *Slater* [5, 18]. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quel couplet d'électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4,\dots \dots \dots\vec{r}_N)=-\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4,\dots \dots \dots\vec{r}_N) \quad (\text{III.19})$$

ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater*.

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4,\dots \dots \dots\vec{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{III.20})$$

Le terme en $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde. Dans ce cadre il est important de souligner qu'en construisant la fonction d'onde comme un seul déterminant de *Slater*, une partie de l'interaction électronique sera négligée. Le modèle *Hartree-Fock* n'est, donc, qu'une simple approximation [5, 6, 18].

L'équation de *Hartree-Fock*, les fonctions d'ondes et les énergies sont calculées d'une manière itérative jusqu'à convergence des calculs. C'est pour cette raison que cette approximation est aussi connue sous le nom de (*l'approximation du champ self consistant*) [18].

III.1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est sur cette idée que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été fondée. La DFT a été popularisée par *Walter Kohn* et *Lu Jeu Sham* en 1965 grâce au formalisme de *Kohn-Sham*. C'est en fait une idée ancienne datant de la fin des années 1920, principalement des travaux de *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* [24,25]. 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 résultat palpable que par la démonstration des deux théorèmes dites de *Hohenberg et Kohn* [11]. La DFT est la méthode la plus utilisée dans le calcul des propriétés physiques, car elle permet de traiter la corrélation du système comprenant un nombre important d'électrons [18, 26, 27].

III.1.6.1. L'approche de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de *Thomas-Fermi*, développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* en 1927. La méthode de *Thomas-Fermi* repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. *Thomas-Fermi* considère que l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel, dépend de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette théorie considère également un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux quasiment immobile. Dans l'approche de *Thomas-Fermi*, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de leur interaction coulombienne et de leur interaction avec les noyaux et l'énergie d'échange-corrélation [18, 27].

III.1.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* consiste à reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par *Thomas et Fermi*, par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg et Kohn* dans leur article de 1964 [11].

- **Théorème 01**

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit seulement de connaître la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. Celui-ci ne repose que sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental.

Le théorème précédant ne permet pas de connaître la densité associée au système étudié ; il n'expose que la possibilité d'étudier le système via cette variable. Le principe variationnel de Hohenberg-Kohn répond en partie à ce problème [18, 27].

- **Théorème 02**

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E(\rho)$, tandis que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale ρ_0 . La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{III.21})$$

III.1.6.3. Les équations de Kohn- Sham

Les équations de *Kohn- Sham* visent à déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de *Schrödinger* d'une manière auto-cohérente [1].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.22})$$

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de *Hartree* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{III.23})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.24})$$

Donc, les équations de *Kohn-Sham* peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.25})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons. Ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{III.26})$$

Jusqu'ici, la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de *Kohn-Sham* deviennent effectivement utilisables, une formule devrait être proposée pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ce qui nous oblige à passer par des approximations.

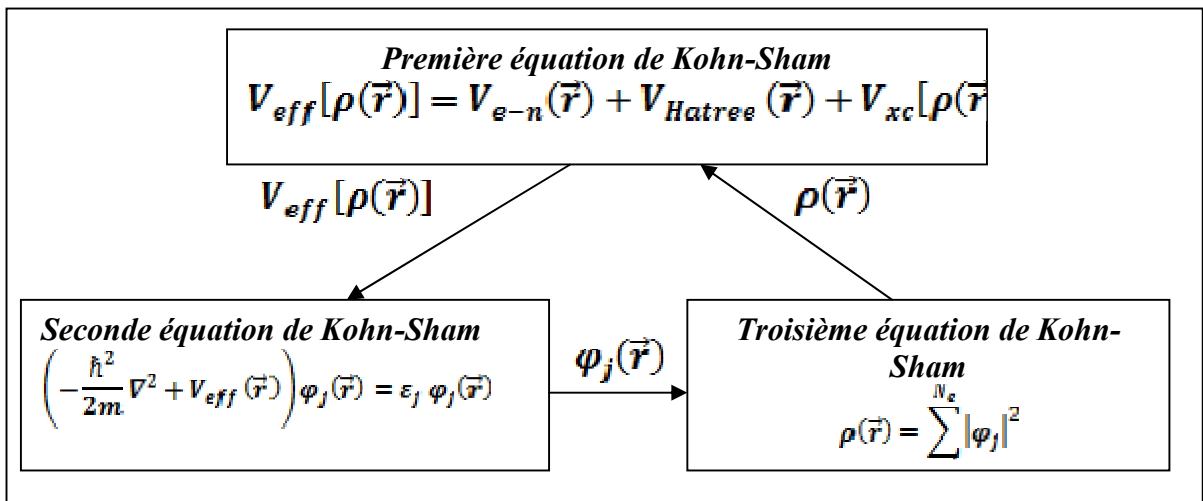


Figure.III.3. Interdépendance des équations de *Kohn-Sham* [5].

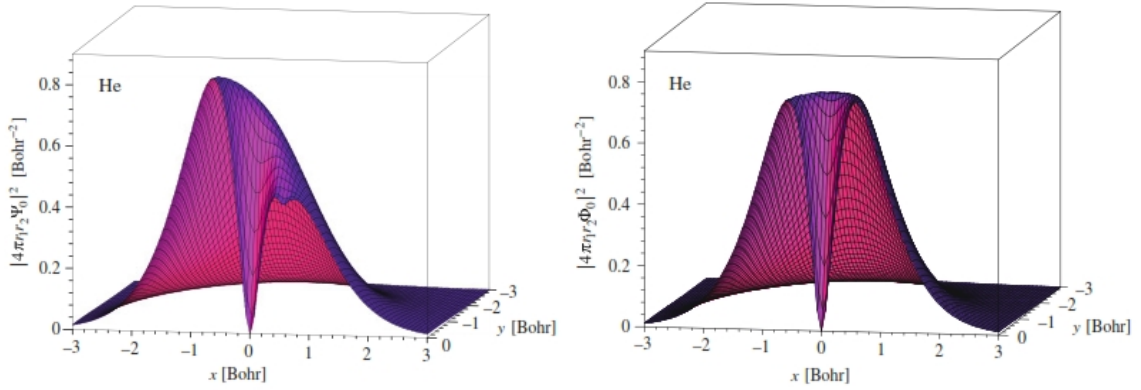


Figure.III.4. La densité de deux particules d'Hélium, (à gauche) : exacte ou réelle, (à droite) par (Kohn et Sham) [26].

III.1.6.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local *Density Approximation*), est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . L'idée de l'approximation de la densité locale est obtenue de la substitution de la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. Autrement dit, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de celles d'un gaz homogène. La LDA est une approximation qui repose sur l'hypothèse disant que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.27})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de l'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.28})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'approximation de la densité locale de

spin LSDA (*Local Spin Density Approximation*) dont l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III.29})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc} [\rho(r)]$ supposée purement locale par LDA, est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc} [\rho(r)] = \varepsilon_x [\rho(r)] + \varepsilon_c [\rho(r)] \quad (\text{III.30})$$

$\varepsilon_x [\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c [\rho(r)]$: représente l'énergie de corrélation.

Nous avons plusieurs méthodes et approximations qui donnent des formules pour calculer l'énergie d'échange $\varepsilon_x [\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c [\rho(r)]$. On trouve que la méthode $X\alpha$, qui a été formulée par *Slater* [28] en 1951, donne l'énergie d'échange par l'équation (III.31), où celle-ci $E_{x\alpha} [\rho]$ est donnée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contenant un paramètre ajustable α . Ce dernier a été optimisé empiriquement pour l'intégralité des atomes [29] dont la valeur varie entre 0.7 et 0.8 pour la plus part d'entre eux. Pour un gaz homogène, la valeur est exactement 1.5 [30]. Le potentiel d'échange dans cette méthode est donné par l'équation (III.32). L'approximation de *Ceperley et Alder* considère que l'énergie d'échange est l'énergie de *Dirac* (équation (III.33)). Le potentiel de cette approximation est donné par l'équation (III.34) [31]. Dans cette approximation l'énergie de corrélation $\varepsilon_c [\rho(r)]$ est paramétrée par *Perdew et Zunger* [32] par un calcul de *Monté Carlo*. Le potentiel de corrélation est également donné par l'équation (III.35) en fonction du paramètre r_s (paramètre de séparation inter-électronique). L'énergie d'échange et de corrélation ainsi que le potentiel d'échange et de corrélation, utilisés par l'approximation de *Hedin et Lundqvist* sont respectivement donnés par les équations (III.36) et (III.37).

$$E_{x\alpha} [\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.31})$$

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.32})$$

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -c_x \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.33})$$

$$c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$V_x = -\frac{c_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (\text{III.34})$$

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad r_s < 1$$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad r_s \geq 1 \quad (\text{III.35})$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad : \frac{3\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \\ \varepsilon_c[\rho(r)] = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + X^3) \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] : A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A} \end{array} \right. \quad (\text{III.36})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \\ V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) \end{array} \right. \quad (\text{III.37})$$

L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme. Elle se traduit par la considération où, localement, la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant, l'approche LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, comme le montre le tableau (III.1) [13, 33]. L'approximation LDA est une technique qui a donné de bons résultats. Malgré son simplicité, elle était en contradiction avec l'expérimental. C'est pour cette raison qu'on a introduit le gradient de la densité d'électron et qui a mené à l'approximation du gradient généralisé GGA, dont l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité d'électron et de son gradient [5].

Tableau. III.1 : les performances de calcul dans l'approximation LDA [13].

Quantité	Erreur LDA
Longueur de liaison	~1%
Fréquence de vibration	quelques %
Constante élastique	quelques %
Energie de cohésion	~15%
Barrière d'énergie	~20%

III.1.6.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA et LSDA ont été fondées sur le modèle du gaz d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. Donc, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), appelées parfois méthodes *non locales*, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant non seulement les énergies d'échanges et de corrélations en fonction de la densité, mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première) et aussi pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient [5, 18]. Elle est généralement donnée comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.38})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprime le gradient de la densité électronique.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a donné des résultats prometteurs par rapport à ceux de l'approximation de la densité locale (LDA). Cette remarque a été confirmée par plusieurs articles, notamment les travaux de *Perdew* et ces collaborateurs [34] appliqués sur plusieurs systèmes. A titre d'exemple, la LDA a montré que le *Fer*, dans le système cubique à face centrée non magnétique, avait une énergie totale plus basse que celle dans le système cubique à base centrée. Par ailleurs l'expérience a montré que le *bcc-Fe* ferromagnétique possède l'état fondamental le plus bas qui a été, d'ailleurs, confirmé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [35].

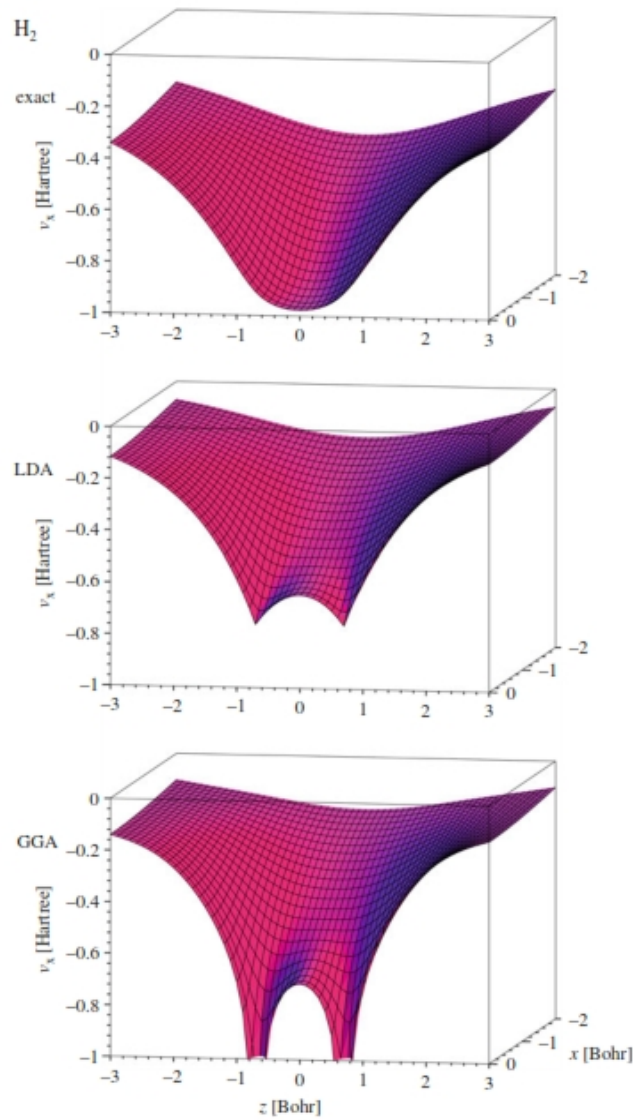


Figure.III.5. Le potentiel d'échange V_x de H_2 , calculé avec : LDA et PBE-GGA en comparaison avec le potentiel exacte (réel) [26].

III.1.6.6. L'approximation EV-GGA

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, *Engel et Vosko* [36] ont montré, que La GGA ne peut s'améliorer sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due, la plupart du temps, à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite :(EVGGA) [36] s'avère meilleure pour le calcul du gap, mais

malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales [37].

III.1.6.7. Le formalisme de l'approximation mBJ

Cette dernière catégorie correspond à l'utilisation d'une approximation semi-locale à un potentiel atomique de change exact et un terme de dépistage. Récemment, *F. Tran* et *P. Blaha* ont développé un potentiel local appelé *le potentiel modifier de Becke-Johnson* (mBJ) [38], ce qui est probablement le premier potentiel local qui donne des bandes d'énergie pour combler les lacunes d'expérimentations (figure.III.6). Le potentiel de l'approche mBJ-LDA comme il est proposé par *F. Tran et al* [38, 39], est une version paramétrée du potentiel optimisé de Becke et Johnson (BJ) [40] ayant pour but de reproduire la forme de l'échange exact d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation LDA est ajoutée. L'échange-corrélation modifier de *Becke-Johnson*, $E_{xc}^{mBJ}(r)$ est proposé comme suit [41] :

$$E_{xc}^{mBJ}(r) = c \left(E_x^{BR}(r) + (3 - 2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_{cor}^{LDA}(r) \quad (\text{III.39})$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, $E_x^{BR}(r)$ symbolise l'énergie potentielle d'échange de Becke and Roussel (BR) [42], $\tau_\sigma(r)$ représente la densité d'énergie cinétique et $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique [41].

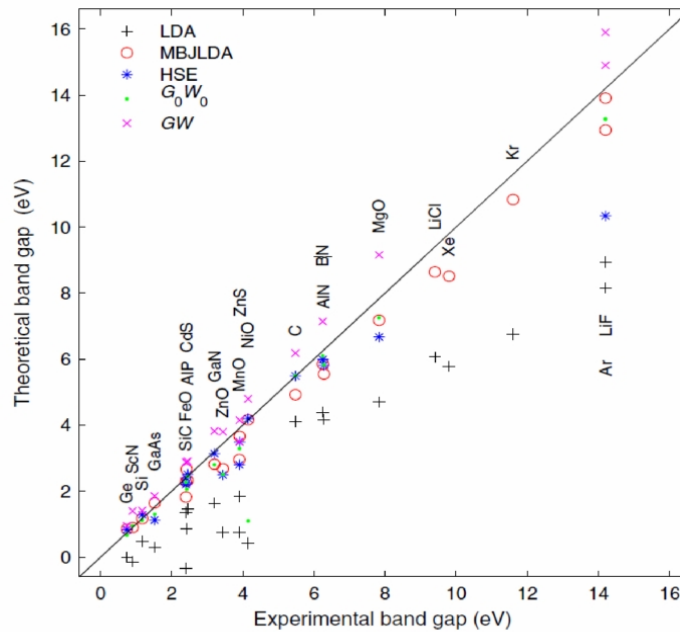


Figure.III.6. La largeur de bande interdite E_g (théoriques Vs expérimentale), pour plusieurs semi-conducteurs, matériaux et isolants à l'aide de diverses méthodes [41].

La valeur de c est calculée auto-cohérente en utilisant l'équation (III.40).

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{III.40})$$

Où : γ (constant avec une valeur de -0.012) et β ($=1.023 \sqrt{a_0}$) sont deux paramètres indépendants, et $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$ est le rayon de Bohr.

Par conséquent, le potentiel mBJ-LDA est basé sur un potentiel approximatif de *Slater* (comme approximation locale de *Hartree-Fock*) et un terme de filtrage de la densité, son gradient ; ainsi que le Laplacien et la densité d'énergie cinétique comme entrée [41]. La force des divers termes est déterminé à partir d'une moyenne de $(\nabla \rho / \rho)$ et donc pas de nécessité d'entrée spécifique. A partir de ce point, le formalisme de la mBJ-LDA n'est pas une méthode semi-empirique, mais un procédé de potentiel semi-local [41]. L'exactitude de cette approximation est démontrée à partir de la figure (III.6).

III.1.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn et Sham* nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) transcrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (\text{III.41})$$

Où les $\varphi_j(r)$ sont les fonctions de base, or les C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées et qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on doit résoudre les équations de *Kohn et Sham* pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (III.7). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour la première itération. Ensuite, on utilise, typiquement, une superposition des densités atomiques, puis nous calculons la matrice de *Kohn et Sham*, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion C_{ij} . Pour obtenir les orbitales de *Kohn-Sham* on doit, à cette étape, calculer la nouvelle densité ρ_{out} . Si les calculs ne concordent pas (critère de convergence), on retourne à la premier étape, où on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante (équation III.42) [5, 18].

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{III.42})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

III.1.8. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

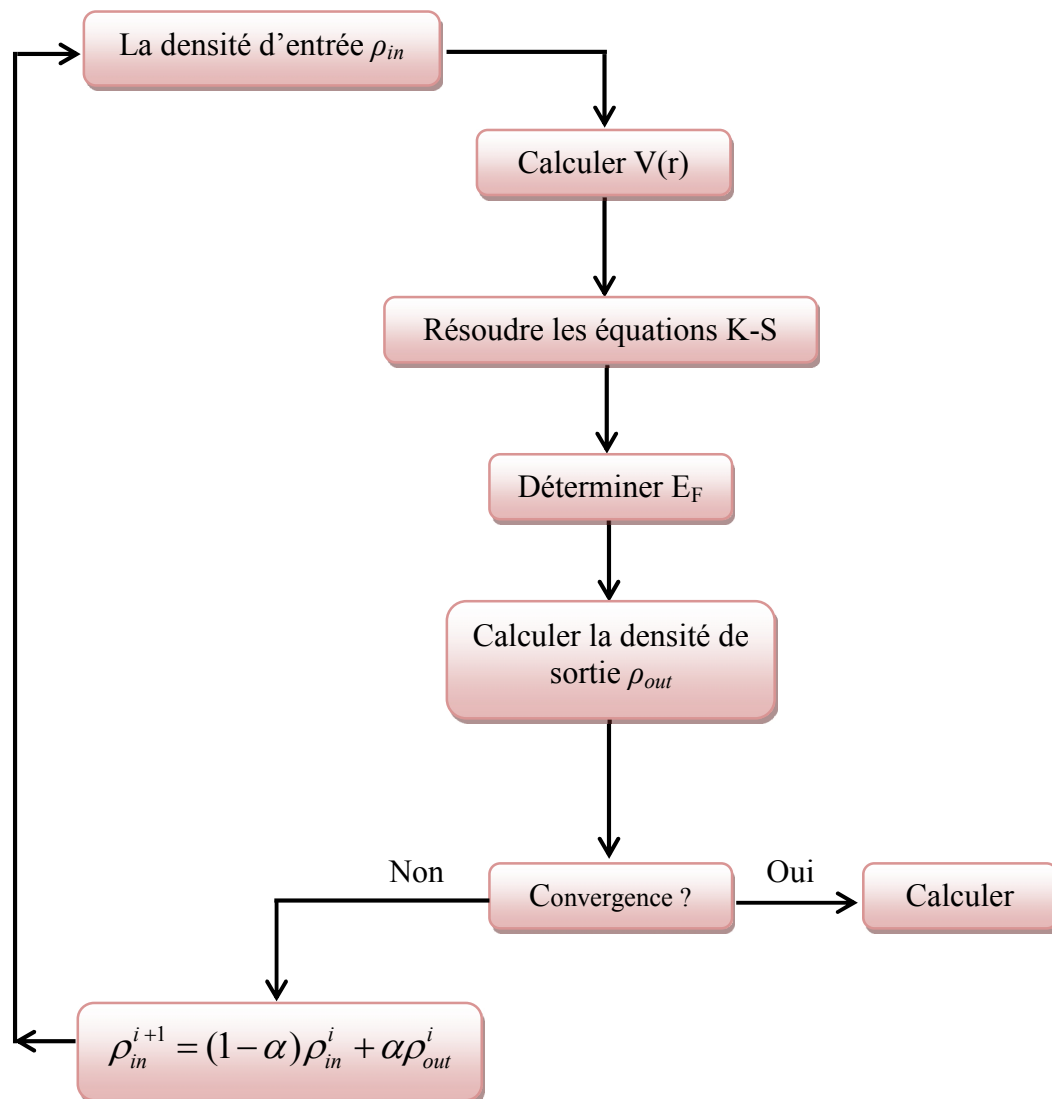


Figure.III.7. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5, 13, 18].

III.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.2.1. Introduction

Parmi les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux, nous trouvons celle des *ondes planes augmentées linéarisées* (FP-LAPW). La méthode des ondes planes augmentées (APW), développée en 1937 par Slater [43], et après plusieurs modifications établies par Anderson [44], devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel *Muffin-tin* (Figure.III.8). A l'intérieur des sphères, des potentiels de formes sphériques sont utilisés contre un potentiel plat (constant) en dehors, dans la région extérieure (interstitielle) (Figures : III.9 et III.10). Donc le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

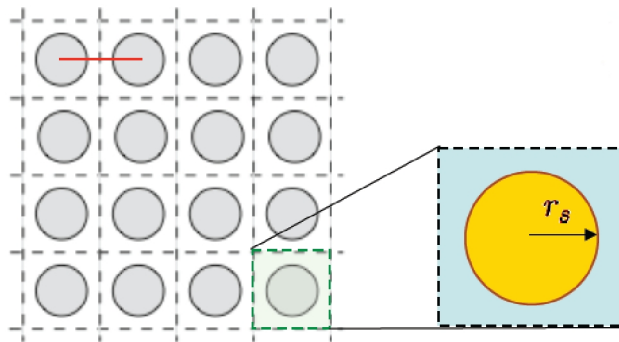


Figure.III.8. L'approximation du potentiel *Muffin-tin* [18].

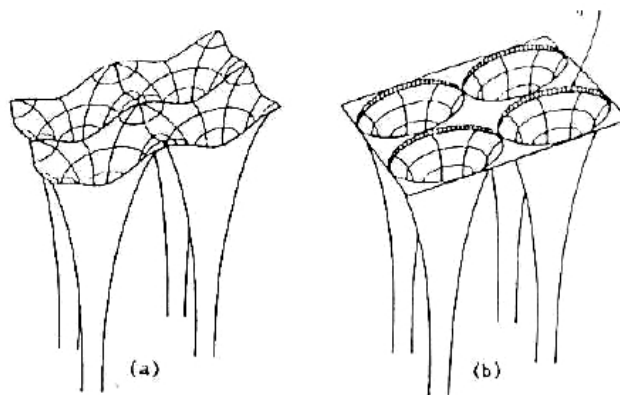


Figure.III.9. Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin [19].

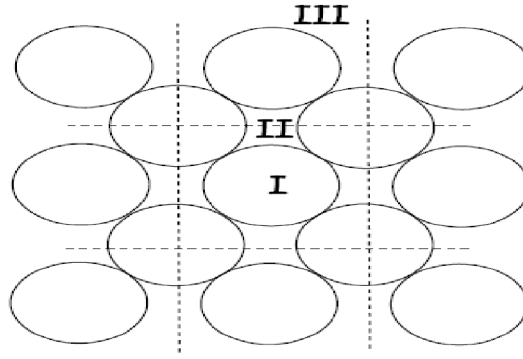


Figure.III.10. Régions de calcul de l'approximation du potentiel Muffin-tin (I : Région des sphères. II : Région interstitielle. III : Région du vide) [18].

III.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

D'après l'hypothèse de *Slater*, l'espace dans un cristal est divisé par deux régions (figure.III.11) :

1. *La région de cœur* : se situe près du noyau. C'est la région de la sphère (MT) concentrée autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayon r_0 . Le potentiel et la fonction d'onde y sont considérés comme étant un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé où le potentiel possède la symétrie sphérique.
2. *La région interstitielle* : se situe entre les atomes, où les fonctions d'ondes sont considérés planes et le potentiel est constant. On peut traduire le paragraphe précédent par la formule mathématique suivante :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

Où Ω présente le volume de la cellule, Y_{lm} les harmoniques sphériques et C_G présente les coefficients du développement de cette dernière.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.45})$$

Où E_l présente l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel *Muffin-tin* dans la sphère.

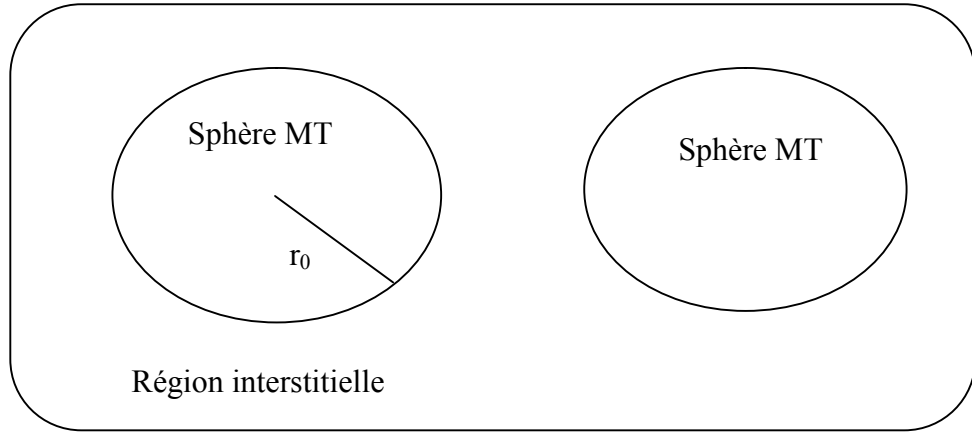


Figure.III.11. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [5, 18].

Sur la limite de la sphère les fonctions radiales ne sont pas orthogonales, mais cette orthogonalité est satisfaite à tout état propre du cœur. L'équation suivante exprime l'orthogonalité et non l'orthogonalité de la fonction radiale :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.46})$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Slater a démontré que lorsque le potentiel est constant on peut considérer les ondes planes comme solutions de l'équation de *Schrödinger*. Alors que pour le potentiel sphérique, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation précédente.

Ils ont découvert que cette approximation est satisfaisante lorsque la structure du matériau est cubique à faces centrées, ce qui n'est pas le cas avec la diminution de la symétrie des matériaux.

Les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, pour garantir la continuité de la fonction $\varnothing(r)$ à la surface de la sphère MT. Ces coefficients (A_{lm}) sont transcrits par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.47})$$

Où J_l est la fonction de Bessel.

La fonction $U_l(r)$ dans l'équation (III.47) est dépendante de l'énergie de linéarisation E_l et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Donc, cette constatation conduit à la séparation entre les fonctions d'ondes radiales et les fonctions d'ondes planes. Cette remarque est considérée comme un problème. Pour surpasser cet obstacle, plusieurs modifications ont

été apportées sur la méthode APW, notamment celles proposées par *Andersen* et par *Koelling* [44, 45]. La rectification consiste à représenter la fonction d'onde $\varnothing(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire de fonction radiale $U_l(r)$ et de leur dérivé $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. Ce qu'a été énoncé précédemment a donné naissance à la méthode *FP-LAPW*.

III.2.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans un cristal, nous avons deux régions, la sphère de Muffin-tin qui est la première et l'espace restant, représente la deuxième appelée l'interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et celle des harmoniques sphériques dans les sphères. Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

L'expression donné par l'équation (III.48) présente la fonction d'onde pour les deux régions, où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction U_l et \dot{U}_l , respectivement.

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

Dans les méthodes APW et LAPW, les fonctions d'ondes sont considérées comme étant des ondes planes dans la région interstitielle. Par contre et à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont plus adaptées que les fonctions APW. Certainement, dans la méthode LAPW, si l'énergie de linéarisation E_1 est un peu différente de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale d'une façon meilleure. En revanche, la méthode APW conserve une seule fonction. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_1 . Au voisinage de l'énergie de linéarisation la fonction radiale peut être développée comme suit:

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_1)^2 \quad (\text{III.49})$$

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_1)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_1)^4$. En dépit de cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir

toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. La fenêtre énergétique se divise également en deux parties lorsque l'obtention des bandes énergétiques est impossible. Cette astuce dans la méthode LAPW donne des simplifications par rapport à la méthode APW [46-49].

III.2.4. L'énergie de linéarisation E_l

Le bon choix de l'énergie de linéarisation E_l nous permet de minimiser l'erreur commise dans la fonction d'onde (de l'ordre de $O(E - E_l)^2$) et celle commise dans les bandes d'énergie (de l'ordre de $O(E - E_l)^4$). Pour réaliser ce bon choix, il faudrait que l'énergie de linéarisation soit près du central de la bande où nous voulons obtenir un bon résultat. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, cette procédure n'est pas fiable pour d'autre cas. Cet obstacle est dû à la présence de couches hautes dans les atomes lourds et l'extension des états du cœur, appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments [5, 18].

Pour les états du cœur possédant le même l , les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ ne sont pas orthogonales. Cette orthogonalité inexacte aux états du cœur, dans la méthode (FP-LAPW), est en étroite relation avec le choix de l'énergie de linéarisation E_l . Le chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie ce qu'on appelle les bandes fantômes. Comme solution, l'énergie de linéarisation E_l a été mise en égalité avec l'énergie de l'état du cœur pour éliminer les bandes fantômes dans le spectre [5, 18].

III.2.5. Les fonctions radiales

Dans la méthode (LAPW), les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, à condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ soient continuées à la limite de la sphère. Par contre et dans la région interstitielle, ces fonctions radiales sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste, également, à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$, leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ et les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui répondent aux conditions et aux limites.

Nous avons deux types de la fonction radiale. La fonction radiale non relativiste dont les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* avec un potentiel

sphérique et une énergie fixe E_l (équation (III.50)) où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée \dot{U}_l de la fonction radiale U_l est donnée par l'équation (III.51) [50]. Si la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$ est satisfaite, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon *Anderson*. Dans le cas échéant, nous avons d'autres techniques à considérer :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère, ce qui conduit à réduire les normes de la dérivée [51].

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.50})$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.51})$$

Le deuxième type de la fonction radiale est la fonction radiale relativiste. Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. L'effet relativiste nécessite que les équations (III.50) et (III.51) doivent être remplacées par les équations de *Dirac* et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans l'objectif de trouver des solutions acceptables pour ces équations, plusieurs recherches ont été faites [28, 52-55] afin d'introduire des techniques pouvant éliminer l'effet spin-orbite. L'équation (III.52) présente les solutions de l'équation de *Dirac* lorsque les techniques précédentes sont prises en considération [5, 18].

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.52})$$

Alors k présente le nombre quantique relativiste et χ_{kv} présente le spin-orbit à deux composants.

III.3. Le code Wien2k

Les simulations numériques ont acquis, depuis quelques années, une place de choix dans les sciences physiques des matériaux et la chimie quantique. Ils sont devenus comme des expériences numériques. Donc, on peut considérer que ce champ de la physique est apparenté aux approches expérimentales et théoriques, car les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même les substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec l'expérience permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions élevées par rapport aux résultats expérimentaux. De nombreuses propriétés mécaniques, optoélectroniques et magnétiques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires [56].

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [62]. Ce code est développé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction du professeur *P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin* [57, 58].

III.3.1. La structure du programme

III.3.1.1. La méthode de la solution

Les orbitales de *Kohn et Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (même la base de la matrice de chevauchement est incluse) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres à chaque point k de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites, par la suite, et à partir desquelles de nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multi-pôles, *Fourrier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. En conséquence, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce type est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être

incluse pour les états du cœur et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste) [5].

III.3.1.2. Sommaire de la structure du programme [58]

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme *Wien2k*. Ce code est constitué de plusieurs programmes tels que le *Lstart*, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la généralisation du potentiel de départ (potentiel atomique superposé). A partir de ce dernier, un calcul self-consistant est effectué :

- 1- Calculer la densité atomique superposée.
- 2- LAPW0 : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
- 3- LAPW1 : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
- 4- LAPW2 : Calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- 5- LCORE : Calculer les états et la densité du cœur.
- 6- MIXER : Mélanger les densités résultantes et la densité d'entrée, et vérifier le critère de convergence.

Le même cycle est répété chaque fois, jusqu'à satisfaction des critères de convergence.

III.3.1.3. Les principaux programmes du code Wien2k [58]

L'organigramme des principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent est représenté dans la figure (III.12).

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, il 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.
- **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.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant 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 . Il utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel : $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}$, V_{xc} **et** $V_{total} = V_{coul} + V_{xc}$
- **LAPW1** : Ce dernier construit la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S . Les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus.
- **LAPW2** : Ce programme calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvés par LAPW1 et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités .Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

III.3.1.4. Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k)

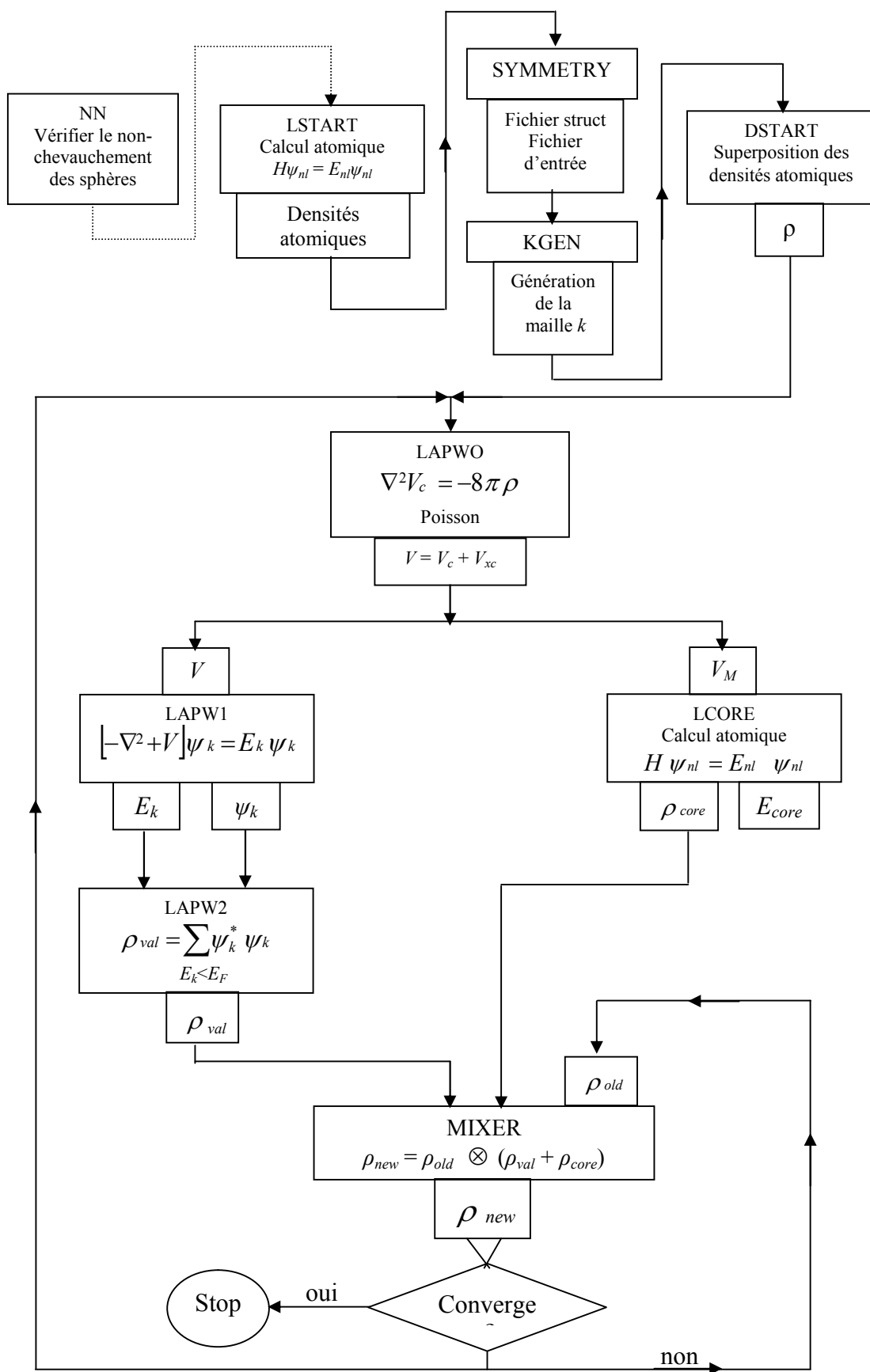


Figure.III.12. Organigramme de la méthode FP-LAPW (Wien2k) [58].

III.4. Conclusion

Ce chapitre, a été consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Ainsi nous avons vu les approximations de bases (l'approximation de Born Oppenheimer et de Hartree-Fock) viennent alléger l'équation de Schrödinger. Comme c'est déjà mentionné, les deux approximations importantes, à savoir, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont utilisées par la DFT. On termine ce chapitre par une illustration du code Wien2k, qui s'installe dans le seul système d'exploitation linux, où la méthode (FP-LAPW) y est implémentée.

III.5. Références

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [2] R. M ; dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory.
- [3] J. P. Perdew and Y Wang, Phys. Rev. B 45, (1992), 13244.
- [4] .P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang, PRB, Volume 54, Number 23. (1996)
- [5] Smail Berreh, ‘‘Etude des propriétés structural, électroniques et optiques des alliages quaternaires AlGaInN et InGaAsN’’, thèse de doctorat, université de Sidi Bel Abbese, (2006).
- [6] Abdessamad Sekkal, ‘‘Etude ab-initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques a base de terre rare’’ thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2014).
- [7] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos . Soc., 23-542, 1927.
- [8] E. Fermi i. Z. Phys, 48: i 3, 1928.
- [9] P.A .M . DIRAC . Proc . Roy. Soc(London),123 -714, 1929
- [10] Slater,Phys.Rev,34,1293,1929
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 - 864, 1964.
- [12] Feliciano Giustino, ‘‘Materials Modelling using Density Functional Theory’’, (Livre), Oxford. (2014).
- [13] Chahed Abbes, ‘‘Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te)’’, thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes, 2006.
- [14] Xavier Blase, ‘‘Les calculs ab-initio en physique du solide’’ Laboratoire de physique des matériaux et nanostructures (LPCMN), UMR CNRS 5586, université Claude Bernard Lyon I.
- [15] Bernard SILVI, ‘‘Méthode Hartree-Fock’’,(Document), Laboratoire de Chimie Théorique (UMR7616) université Pierre et Marie Curie.
- [16] C. David Sherrill, ‘‘An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory’’, (Document), School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2000.

- [17] Sham L J & Kohn W, Phys Rev, 145, 561 (1966).
- [18] Djoudi Lakhdar, ‘Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l’alliage Semi-conducteur BaIGaN : Etude ab-initio’, thèse de doctorat, université de Sidi Bel Abbesse, (2013).
- [19] J.M. Seminario, P. Politzer, “Modern Density Functional Theory- A Tool for Chemistry” (Livre), Elsevier Science B.V, (1995).
- [20] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [21] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [22] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [23] P.-O. Lowdin, Adv. Chem. Phys., 1959, 2, 207.
- [24] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [25] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [26] Eberhard Engel et Reiner M. Dreizler, “Density Functional Theory-An Advanced Course”,(Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2011).
- [27] S. Cottenier, ‘Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction’, (Document), 2^{ème} édition, (2013), ISBN 978-90-807215-1-7, (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [28] J. C. Slater , Phys. Rev.,81,385(1951).
- [29] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5,2466 (1972).
- [30] R. Gaspar ,Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [31] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [32] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [33] D. Vanderbilt, European Winter School: State of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, (2001).
- [34] J.P. perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [35] D. J. Singh et L. Nordstrom, ‘Plane waves, Pseudopotentials and the LAPW method’, (Livre), Springer Science + Business Media, Inc, (2006).
- [36] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993) 13164.
- [37] Ouahrani Tarik, ‘Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW’, thèse de doctorat en physique, université de Tlemcen, 2011.
- [38] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [39] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011).
- [40] A. D. Becke, and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [41] Tilak DAS, ‘Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials’, thèse De Doctorat, université De Nantes, (2012).
- [42] A. D. Becke, and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [43] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

- [44] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [45] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [46] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [47] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [48] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [49] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [50] M. B. Kanoun, "First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems", Thèse de doctorat, univesité de Tlemcen. (2004).
- [51] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [52] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [53] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978).
- [54] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [55] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [56] Davide Viterbo, "Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials", (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1996).
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, (An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 3-9501031-1-2, 2001.
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "User's Guide, WIEN2k 14.2, (2014)".

Chapitre IV

Résultats et discussions

Les propriétés structurales

Les propriétés électroniques

Les propriétés optiques

IV.1. Présentation des matériaux

IV.1.1. Introduction

La structure *chalcopyrite* ABX_2 est profondément liée à la structure *zincblende*. Elle a presque le même arrangement des atomes anions mais diffère dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B), qui font que la cellule unité tétragonale a un axe c de presque le double de l'axe a de la cellule unité ZB . On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABX_2 , en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique. Prenons, l'exemple du ZnS et $ZnSe$ qui sont les analogues binaires du $CuGaS_2$ et du $CuGaSe_2$, respectivement, ou bien l'exemple du CdS et $CdSe$ qui sont les analogues binaires des ternaires chalcopyrites $AgInS_2$ et $AgInSe_2$, mutuellement [1].

Dans cette partie, nous avons étudié et calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques linéaires à l'équilibre des composés ternaires chalcopyrites $GaInX_2$ ($X = P, As, N$).

	13	IIIA	14	IVA	15	VA	16	VIA			
	5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999			
	B		C		N		O				
	BORE		CARBONE		AZOTE		OXYGÈNE				
	13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065			
	Al		Si		P		S				
	ALUMINIUM		SILICIUM		PHOSPHORE		SOUFRE				
12	IIIB	30	65.38	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96
	Zn		Ga		Ge		As		Se		
	ZINC		GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC		SÉLÉNIUM		
48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60		
	Cd		In		Sn		Sb		Te		
	CADMIUM		INDIUM		ETAIN		ANTIMOINE		TELLURE		

Figure.IV.1. Une partie du tableau périodique présentant les éléments chimiques des matériaux étudiés.

IV.2. Détails du calcul

Dans cette étude, les calculs sont effectués en utilisant le code et l'environnement *Wien2k* [2], pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques linéaires des composés ternaires chalcopyrites $GaInX_2$ ($X = P, As, N$) à l'équilibre thermodynamique. Ce code est, actuellement, très utilisé dans les calculs des propriétés physico-chimiques des matériaux, car ses résultats, dans la plupart des cas, sont très proches à ceux de l'expérience.

Le code *Wien2k* utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées '*FP-LAPW*' (*Full-potential linearized augmented plane wave*) [3-5], qui est basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité '*DFT*' (*Density functional theory*) [6-8] et qui permet le calcul de la structure de bande électronique, la densité d'état électronique et l'énergie totale

d'un cristal périodique en utilisant le réseau de *Bravais* et la symétrie de groupe spatial donnée [1].

Les calculs se sont basés sur plusieurs approximations. Pour étudier les propriétés structurales, on a utilisé comme un potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation gradient généralisée améliorée (GGA- PBE Sol) de *Perdew et al* [9] et l'approximation de la densité locale (LDA) de *Perdew et Wang* [10]. Afin d'obtenir de meilleures valeurs relatives à la largeur de bande interdite (*l'énergie de gap*) ainsi que les propriétés optiques, en plus de la (GGA- PBE Sol), on a utilisé la nouvelle forme développée du GGA, proposé par *Engel-Vosko* (EV-GGA) [11] et l'approximation récemment développée par *Tran et Blaha* "TB-mBJ" (*the modified Becke Johnson*) basée sur le potentiel modifiée de *Becke-Johnson* [12-14], qui sont basés sur l'optimisation de l'énergie totale et le potentiel correspondant.

Tableau.IV.1. Les approximations fonctionnelles semi-locales disponibles dans le code Wien2k [15].

Fonction	Auteurs	Année	Index (case.in0)
LDA	Dirac, Slater,...	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

Les paramètres numériques de la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code *Wien2k* ont besoin et nécessitent un test de convergence [16].

Afin de parvenir à une convergence des valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'ondes dans les régions interstitielles ont été élargies en ondes planes avec un cutoff de $R_{MT} \times k_{max}$ égale à 8 avec $R_{MT} \times k_{max}$, noté Rk_{max} , où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et k_{max} est un vecteur).

Ce produit représente le plus grand vecteur des \overline{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle [16].

$$\phi_I^{k_n} = \sum_{K_n}^{K_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} cK_n e^{K_n \cdot r} \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Avec } K_n = G_n + k \quad (\text{IV.2})$$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et le \vec{K} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de *Brillouin* [16]. A l'intérieur des sphères atomiques, les fonctions d'ondes de valence ont été élargies jusqu'à l_{\max} égale à 10.

De l'autre côté, afin d'assurer une convergence rapide, le choix particulier des rayons *muffin-tin* R_{MT} (c'est rayon le plus petit dans la cellule unitaire). Il est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible. Des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera donc plus important. Le choix des valeurs R_{MT} dépend de la particularité de la nature atomique et la structure du système étudié [16].

Le deuxième paramètre essentiel qui doit être raffiné, afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés, est le nombre de points spéciaux \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de *Brillouin*. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent. Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{K} discrets dans la zone de *Brillouin*. Le choix des points \vec{K} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde [16].

Dans le but d'obtenir de meilleurs paramètres, concernant $R_{k_{\max}}$, R_{MT} ainsi que les points spéciaux \vec{K} , on a procédé à une multitude de tests de convergence sur les systèmes étudiés afin de déterminer les paramètres en question. Le tableau (IV.2) donne les paramètres de convergence choisis et utilisés dans notre calcul.

Tableau.IV.2. Les paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié.

	l_{\max}	G_{\max}	$R_{mt} \times k_{\max}$	Grille de \vec{k}	\vec{k} IBZ
GaInP ₂	10	14	8	10 x 10 x 10	102
GaInAs ₂	10	14	8	10 x 10 x 10	102
GaInN ₂	10	14	8	10 x 10 x 10	102

Le tableau (IV.3) illustre les différents R_{MT} utilisés dans nos calculs pour les matériaux étudiés.

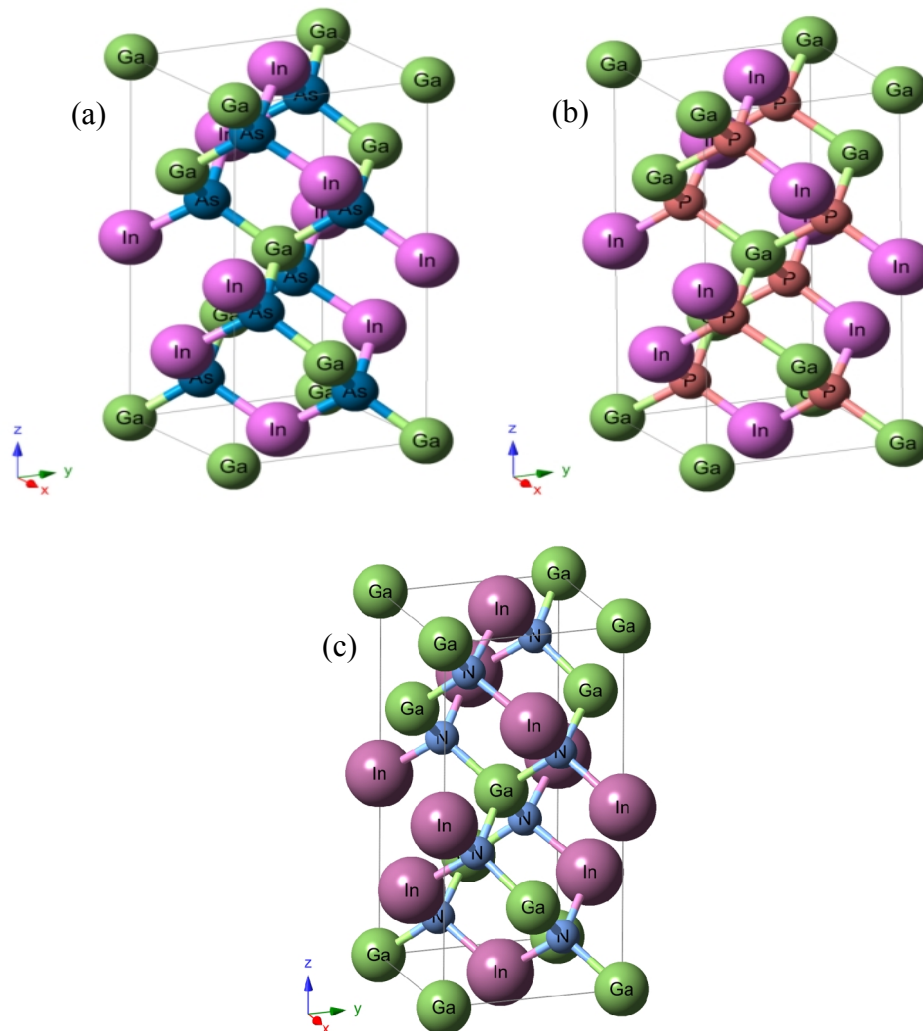
Tableau.IV.3. Choix du rayon muffin-tin R_{MT} correspondant à chaque composé étudié.

	In	Ga	P	As	N
GaInP ₂	2.2	2.1	2.0	-	-
GaInAs ₂	2.2	2.1	-	2.1	-
GaInN ₂	2.0	1.9	-	-	1.6

IV.3. Résultats et interprétations

IV.3.1. Les propriétés structurales

Dans le but d'étudier les propriétés de l'état fondamental pour chacun des composés chalcopyrites GaInX₂ (X = P, As et N), les principaux résultats de nos calculs sur les propriétés structurales résumés dans les lignes ci-dessous.

**Figure.IV.2.** La représentation des structures du (a) GaInAs₂, (b) GaInP₂, (c) GaInN₂.

La figure (IV.1) représente les structures de la maille unitaire des ternaires $GaInP_2$, $GaInAs_2$ et $GaInN_2$ respectivement en phase chalcopyrite dessinés avec ‘‘Xcrysdens’’ ou bien ‘‘Crystal Maker’’.

La première étape, dans ce genre de calcul, a été de faire l’optimisation des paramètres structuraux d’équilibre qui seront utilisés dans le calcul d’autres propriétés [17]. Le processus de l’optimisation géométrique et structurale se fait en suivant deux étapes.

Premièrement, l’optimisation de la géométrie interne (le paramètre interne u) du réseau par la méthode de *Hellmann- Feynman* [18][16], qui est basé sur la fonction et la procédure ‘‘mini’’ (la commande `min_lapw` ‘‘Minimization of internal parameters’’) [19] qui fait partie de la norme des codes *Wien2k*.

Dans le cadre d’une tâche `mini`, le code *Wien2k* détermine les forces agissant sur les atomes au niveau de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu’à ce que la force moyenne descend en dessous d’un certain seuil, (typiquement 2 mRyd/bohr) [19], où la variation d’énergie est négligeable [16].

Deuxièmement, l’énergie du cristal est calculée sur une grille de valeurs du volume V et du facteur c/a où chaque point de la grille impliquant la minimisation, par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de c/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et l’ensemble est ajusté via un polynôme pour déterminer le meilleur facteur c/a [16]. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l’énergie d’équilibre en fonction du volume cellulaire : $E(V) = \min_{c/a, u} E(V, c/a, u)$ [16]. De ce fait, les courbes sont ajustées par l’équation d’état de *Murnaghan* (l’équation : IV-3) [20], afin de calculer l’énergie totale E_{tot} de chaque composé. La géométrie structurale de l’équilibre (les constants du réseau d’équilibre a et c/a ainsi que le paramètre interne u qui est appelé souvent le déplacement anionique) et le module de compressibilité (bulk modulus) B_0 sont obtenus à partir de l’ajustement des énergies total [1, 16].

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (IV.3)$$

Avec :

E : représente l’énergie totale, E_0 : incarne l’énergie de l’état fondamental, B : c’est le module de compressibilité, B' : la dérivée première du module de compressibilité. Pour V et V_0 , c’est le volume de la maille et le volume initial de la maille, respectivement.

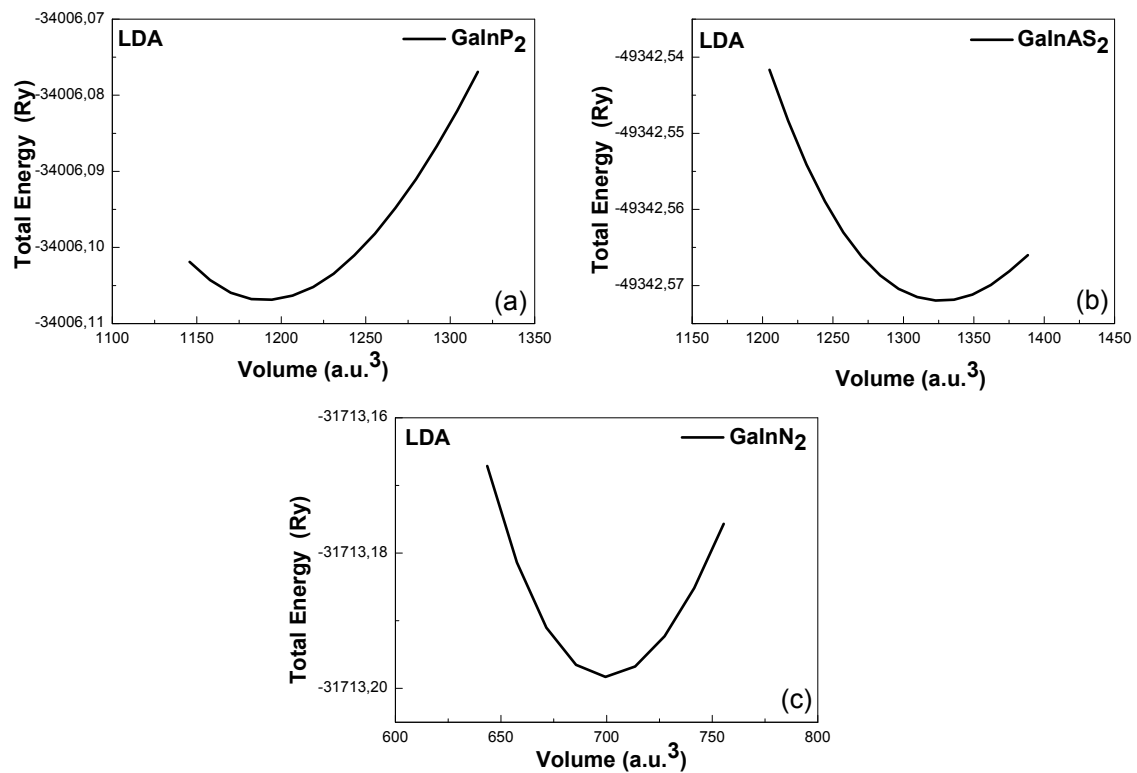


Figure.IV.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés (a) GaInP₂, (b) GaInAs₂ et (c) GaInN₂.

Les résultats et les valeurs optimales de a , c et u sont listés dans le tableau (IV.4). Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques et expérimentales existant dans la littérature [21-23]. L'on peut remarquer que les deux approximations utilisées pour calculer ces paramètres structuraux, à savoir, la LDA et la GGA-PBESol sous-estiment les données calculées par rapport aux expériences.

L'on peut aussi voir que la structure de ces composés est assez similaire à celle de deux structures zincblendes idéales superposées, caractérisée par son rapport $c/a = 2$ et son paramètre structural interne $u = 0,25$, qui, l'un et l'autre, décrivent la position des atomes (As / P / N).

Tableau.IV.4. Les paramètres (constantes) du réseau à l'équilibre a et c , le rapport c/a (la déformation tétragonale), le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa première dérivé B' pour les composés ternaires chalcopyrite étudiés, comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux existantes dans la littérature.

		a (Å)	c (Å)	c/a	u	B_0 (GPa)	B'
GaInAs₂	LDA	5.856	11.461	1.957	0.224	66.728	4.720
	GGA	5.958	11.927	2.001	0.224	54.090	4.777
		5.866 ^a	-	-	-	66.10 ^a	-
GaInP₂	LDA	5.475	10.944	1.999	0.223	81.007	5.080
	GGA	5.660	11.300	1.996	0.269	69.443	4.576
		5.672 ^a	-	-	-	80.070 ^a	-
		5.740 ^b	-	-	0.276 ^b	67.537 ^b	4.755 ^b
		5.690 ^c	-	-	-	77.050 ^c	4.450 ^c
GaInN₂	LDA	4.699	9.379	1.996	0.214	172.928	4.586
	GGA	4.765	9.506	1.995	0.214	160.311	4.598
		4.73 ^d	-	-	-	-	-
		4.743 ^e	-	-	-	-	-

a: ref [21], b: ref [22], c: ref [23], d: ref [24], e: ref [25].

IV.3.2. Les propriétés électroniques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux calculs des structures de bande d'énergie et les densités d'états électroniques, relatives aux composés ternaires chalcopyrites GaInP₂, GaInN₂ et GaInAs₂ en utilisant les paramètres optimisés du réseau. Les calculs ont été réalisés le long des différents points et directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en utilisant les approximations GGA-PBESol, EV-GGA et mBJ-LDA. Cette dernière est adoptée pour améliorer les gaps énergétiques par rapport à ceux de l'expérience. Les densités d'états électroniques calculées avec les approximations proposées sont présentées par les figures (IV.4) et (IV.5). En comparant les résultats obtenus avec les trois approximations déjà citées, nous réalisons que le comportement est remarquablement similaire.

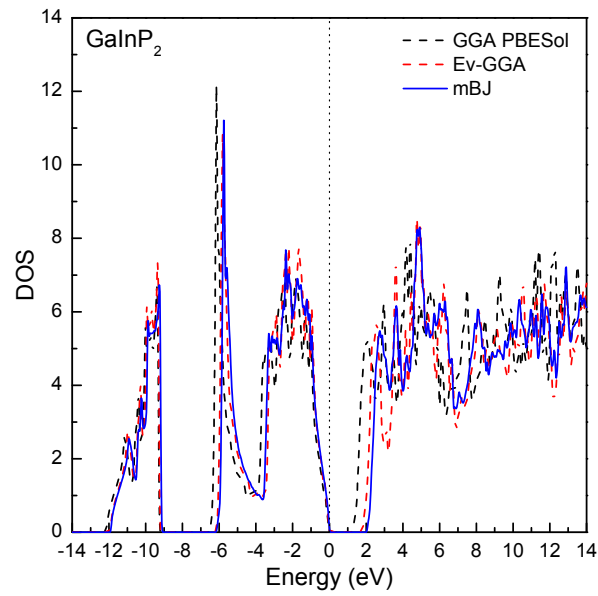


Figure.IV.4. La densité d'état électronique pour le GaInP₂.

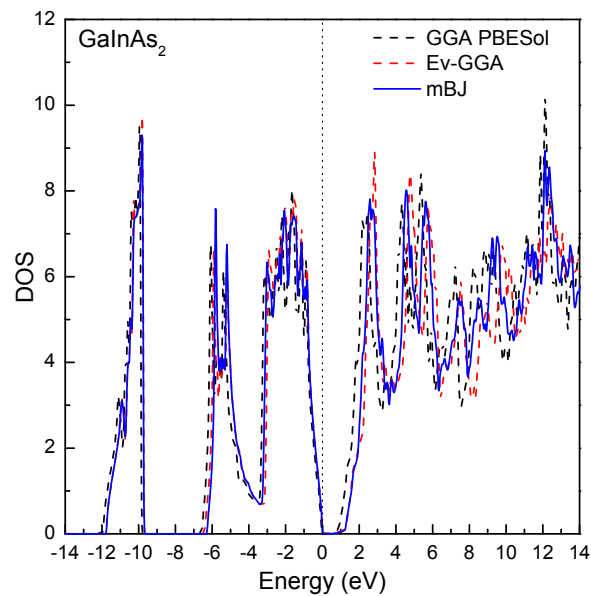


Figure.IV.5. La densité d'état électronique pour le GaInAs₂.

Les structures de bande électronique avec la densité totale calculées avec l'approximation *mBJ-LDA* pour les trois chalcopyrites GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂, sont données par les figures (IV.6), (IV.7) et (IV.8), respectivement.

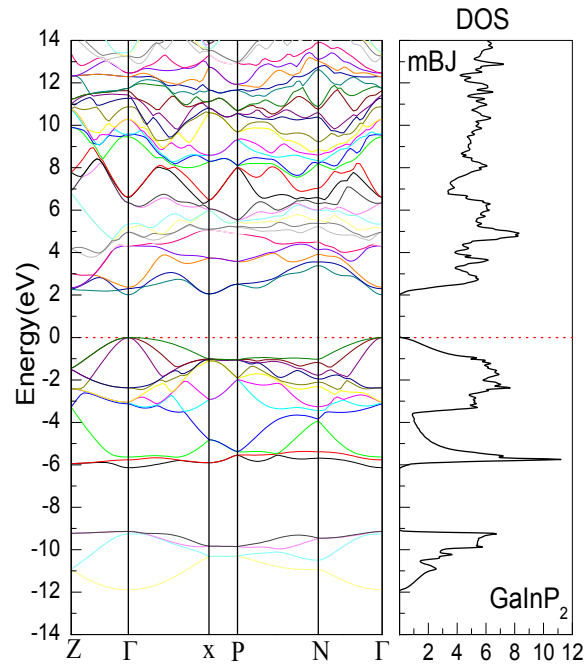


Figure.IV.6. La structure de bande électronique du GaInP₂ calculé avec la mBJ-LDA.

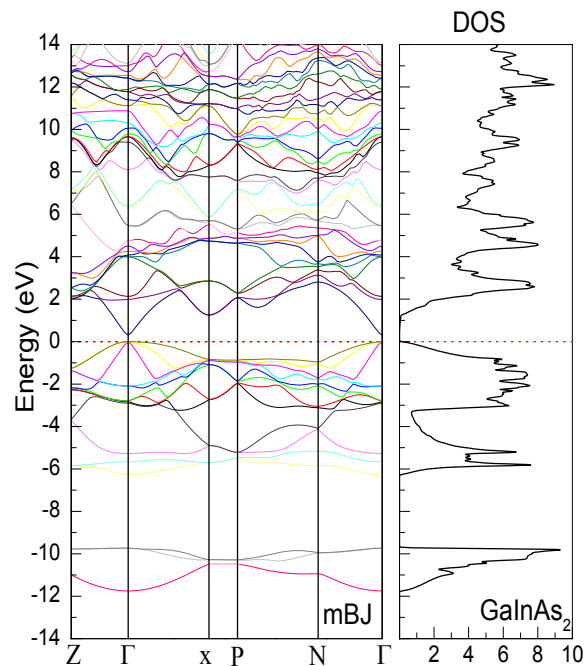


Figure.IV.7. La structure de bande électronique du GaInAs₂ calculé avec la mBJ-LDA.

A première vue, l'on remarque que les composés étudiés, sont des semi-conducteurs à bande interdite directe (gap direct) puisque le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et que le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , donc ils se trouvent sur la même ligne passant par le point de haute symétrie Γ .

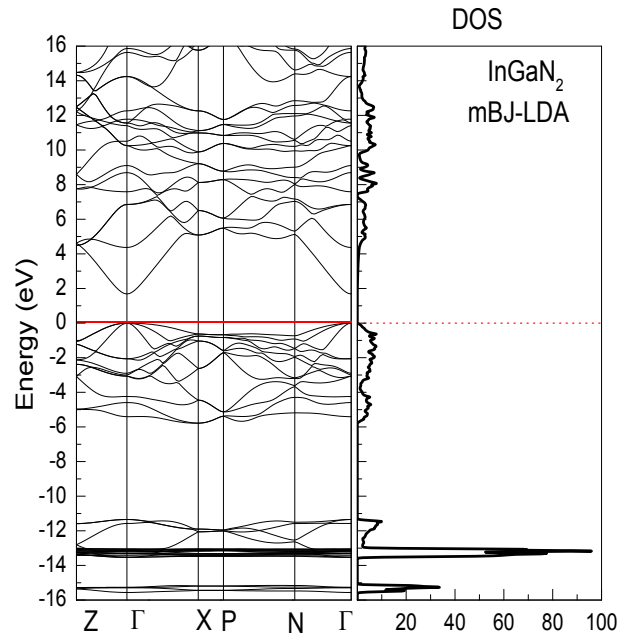


Figure.IV.8. La structure de bande électronique du GaInN₂ calculé avec la mBJ-LDA.

Tableau.IV.5. Calcul des gaps énergétiques E_g au point Γ pour les composés chalcopyrites GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂ comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Matériaux	Le Gap d'énergie (eV)				
	GGA-PBESol	EV-GGA	TB-mBJ	Autres calculs	Exp.
GaInAs₂	0.000	0.224	0.304	0.917 ^a	0.673-0.725^b
GaInP₂	0.959	1.582	2.031	0.90 ^c 1.44 ^d 1.92 ^e 2.013 ^f	1.900^g 2.005^h 1.880ⁱ
GaInN₂	-	-	1.680	1.630 ^j	-

a: ref [26], b: (Experimental) ref [27], c: (PBE-GGA) ref [22], d: (EV-GGA) ref [22].

e: (mBJ-LDA) ref [22], f: (Pseudopotential (LDA)) ref [28], g: (Experimental) ref [29].

h: (Experimental) ref [30], i: (Experimental) ref [31], j: (mBJ-LDA) ref [24].

D'après les résultats du (tableau IV.5), l'on arrive à constater que les gaps calculés sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Cependant il est clair que l'approximation *mBJ-LDA* donne les valeurs du gap les plus proches aux données expérimentales de 2.03 eV, 0.30 eV et 1.68 eV pour le GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂, respectivement.

La densité d'état électronique est calculée par une simple technique d'histogramme qui nécessite beaucoup de points k [1]. Les courbes de la densité d'états totale et partielle (PDOS) pour les chalcopyrites (GaInP_2 , GaInAs_2 et GaInN_2) sont illustrées sur les figures (IV.9), (IV.10) et (IV.11) respectivement, pour plus d'élucidation de la nature des structures des bandes électroniques.

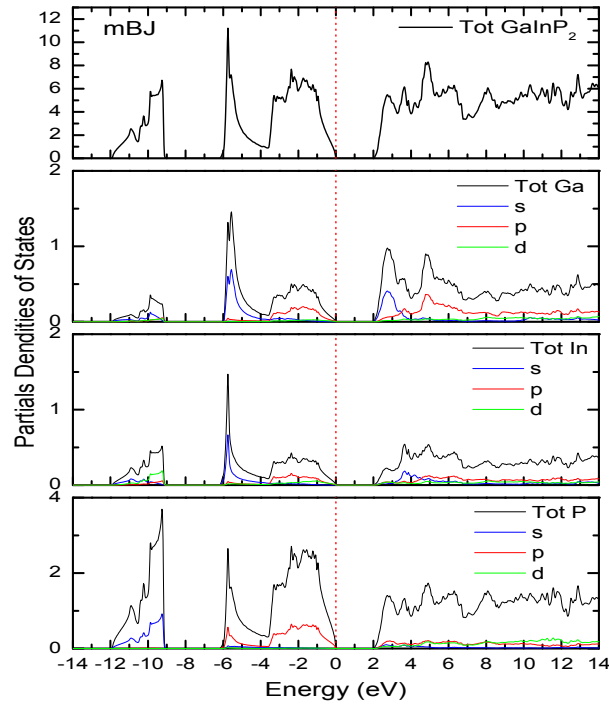


Figure.IV.9. La densité d'état partielle du GaInP_2 calculée par l'approximation mBJ-LDA.

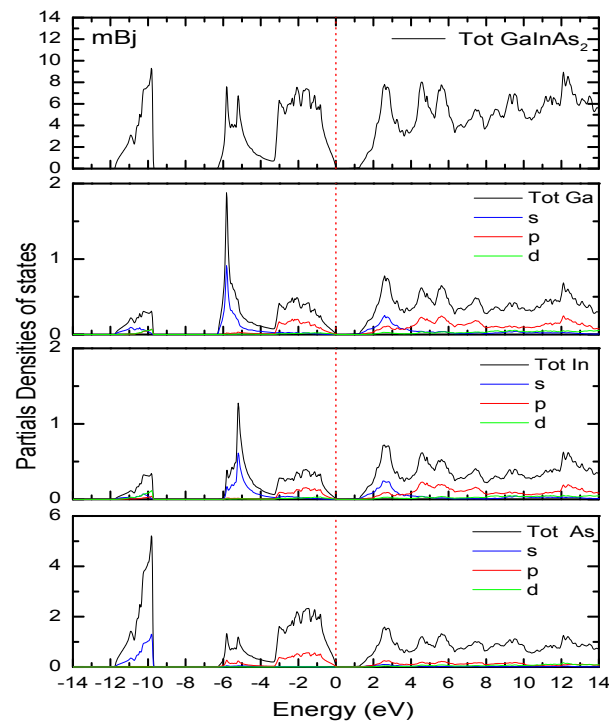


Figure.IV.10. La densité d'état partielle du GaInAs_2 calculée par l'approximation mBJ-LDA.

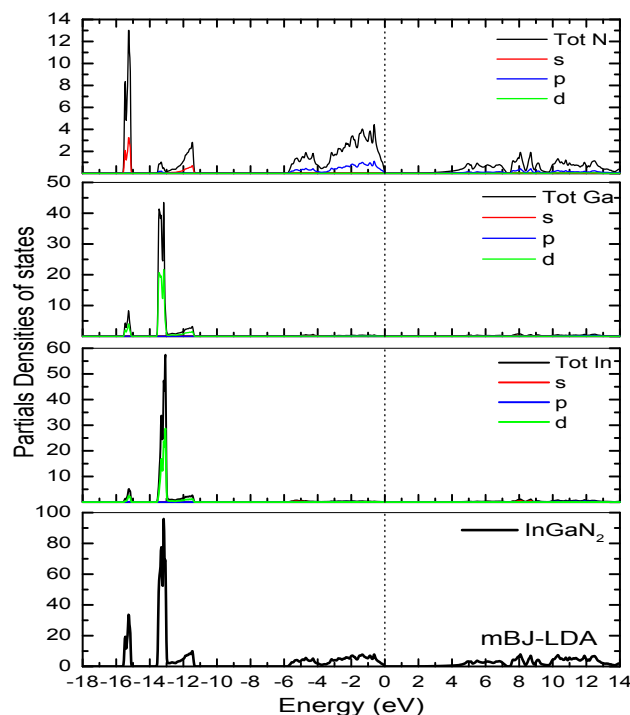


Figure.IV.11. La densité d'état partielle du GaInN₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.

Les deux figures (IV.9) et (IV.10) montrent qu'on peut diviser la densité d'état électronique en deux régions distinctes, au-dessous du maximum de la bande de valence (VBM), pour les deux composés GaInP₂ et GaInAs₂. La région la plus basse est comprise dans la gamme d'énergie (-11.8 → -9.6 eV / GaInAs₂) et entre (-11.92 → -9.13 eV / GaInP₂). Elle est dominée par la contribution des états (As_s / GaInAs₂) et (P_s / GaInP₂). La seconde région est située entre -6.3 eV et l'énergie de *Fermi* (E_F) pour le GaInAs₂, et entre -6 eV et l'énergie de *Fermi* concernant le GaInP₂, ce dernier est lui-même divisée en deux sous-bandes : la première allant de (-6.3 → -3.8 eV / GaInAs₂) et est, essentiellement, dominée par des états de type (Ga_s) et (In_s). Concernant le composé GaInP₂, la sous-bande est comprise dans l'intervalle (-6 → -3.6 eV) qui constitue les états de type (Ga/In_s). De son côté, la seconde sous bande est formée avec des contributions significatives des états (As_p) et (P_p) respectivement pour les composés GaInP₂ et GaInP₂. La bande de conduction allant de 0,33 à 14,0 eV pour le GaInAs₂ et se compose principalement d'un mélange d'états de type (Ga / In / As_p). Alors qu'elle est démarrée de 2.03 à 14 eV pour le GaInP₂ et principalement composée par un mélange des états de type (Ga / In / P_s, p) avec une faible contribution des atomes (In) et (P) devant l'atome de (Ga_s, p) dans l'intervalle de (2.03 → 6 eV).

De l'autre côté, la figure (IV.11) montre que la densité d'état présente trois régions au-dessous du niveau de *Fermi*. La région la plus profonde est dominée par la contribution des

états de type (N_s). Elle est comprise entre -15.69 eV et -15.04 eV. La seconde région qui est entre -13.64 eV et -11.33 eV, est dominée par la contribution des états de type (Ga, In_d) pour l'intervalle des énergies (-13.64 eV → -12.48 eV) et les états de type (N_s) dans l'intervalle de (-12.48 eV → -11.33 eV). Par contre et dans la troisième région entre (-5.77 eV → E_F), on trouve des états de type (N_p). Concernant la bande de conduction (1.68 eV → 14 eV) les états dominants sont de type (N_p).

IV.3.3. Les propriétés optiques

La connaissance des différentes manières et formes de l'interaction de la lumière avec la matière dans la physique de l'état solide a une grande importance. à l'exemple de l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil important pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans certaines structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés, mentionnées ci-dessus, à la structure de bande est très importante. Une information cruciale sur les valeurs propres de même que les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques [16].

La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la conductivité optique des ternaires chalcopyrites GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂ ont été présentés et calculés avec l'approximation mBJ-LDA. En ce qui concerne l'énergie de ciseaux (*Shift or Scissor Energy*), les valeurs de 0,369 eV, 0,026 eV et 0.057 eV pour le GaInAs₂, GaInP₂ et GaInN₂ ont été consécutivement utilisés.

IV.3.3.1. La fonction diélectrique

La grandeur, ou bien la quantité mesurable la plus importante à laquelle nous nous intéressons, est à priori la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du système, qui est une quantité complexe [1] (voir l'équation IV.4). Les propriétés optiques sont déduites de la fonction diélectrique du semi-conducteur donné par l'équation suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.4})$$

Ou :

$\varepsilon_1(\omega)$: est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$: c'est la partie imaginaire.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$, dépend de la densité d'états de joint et des éléments de la matrice des moments [1, 25, 32]. De plus, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue et calculée par les relations de *Kramers-Kronig* [25, 32]. Pour les matériaux étudiés des

structures de chalcopyrite, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\epsilon_x(\omega)$ qui est représenté par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction x ($E \perp c$ - axe) et $\epsilon_z(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z ($E // c$ - axe) [1].

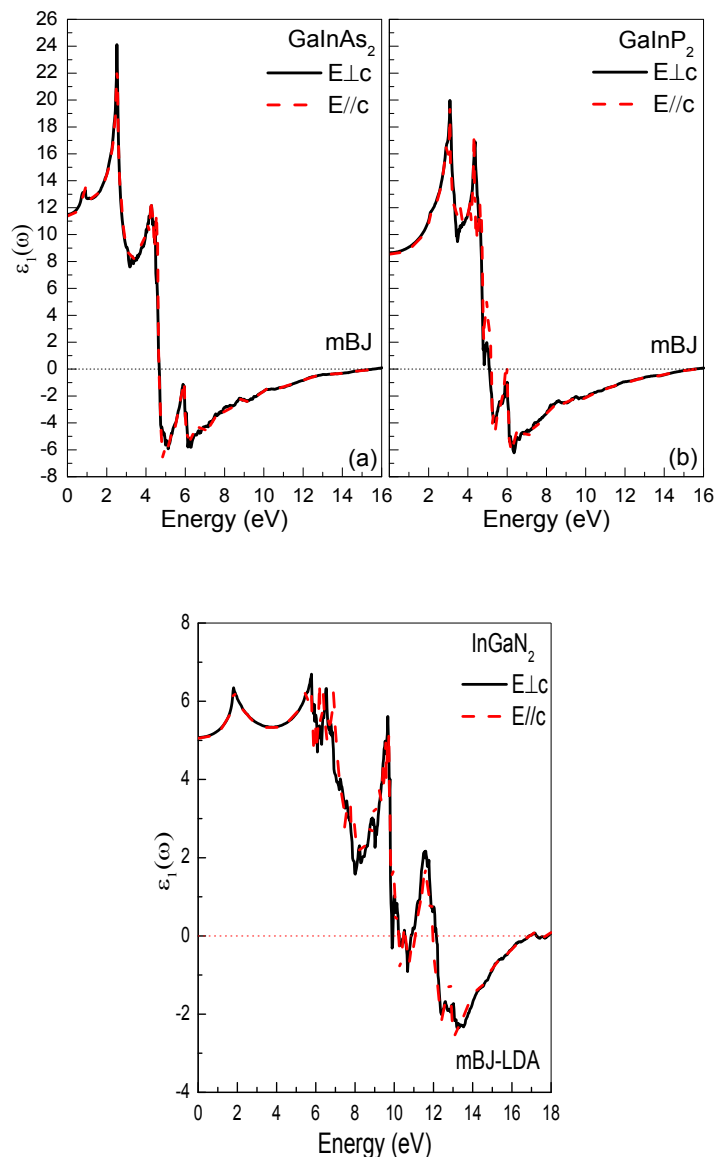


Figure.IV.12. La partie réelle de la fonction diélectrique pour le GaInAs_2 , GaInP_2 et GaInN_2

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est une quantité nécessaire et cruciale. Elle indique l'évolution des transitions inter-bandes dans le semi-conducteur [25, 33]. Les parties réelles et imaginaires déjà calculées pour les ternaires chalcopyrites GaInAs_2 , GaInP_2 et GaInN_2 avec l'approximation mBJ-LDA suivant les deux directions cristallographiques principales x ($E \perp c$ - axe) et z ($E // c$ - axe) sont présentées dans les figures (IV.12), (IV.13), (IV.14) et (IV.15).

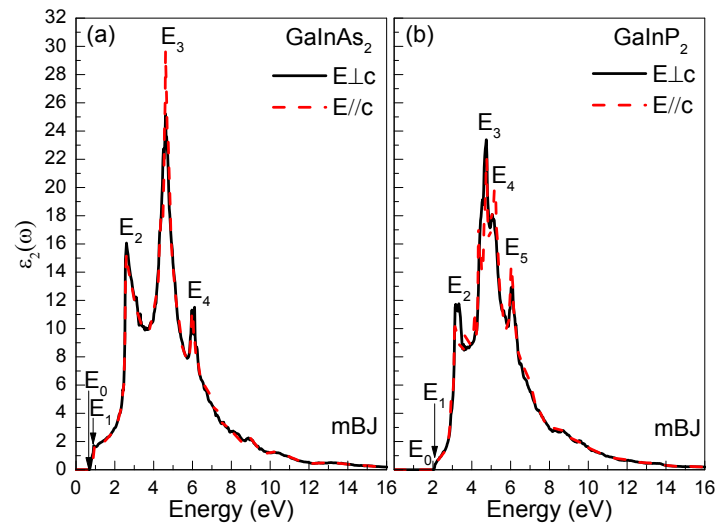


Figure.IV.13. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le GaInAs₂, GaInP₂.

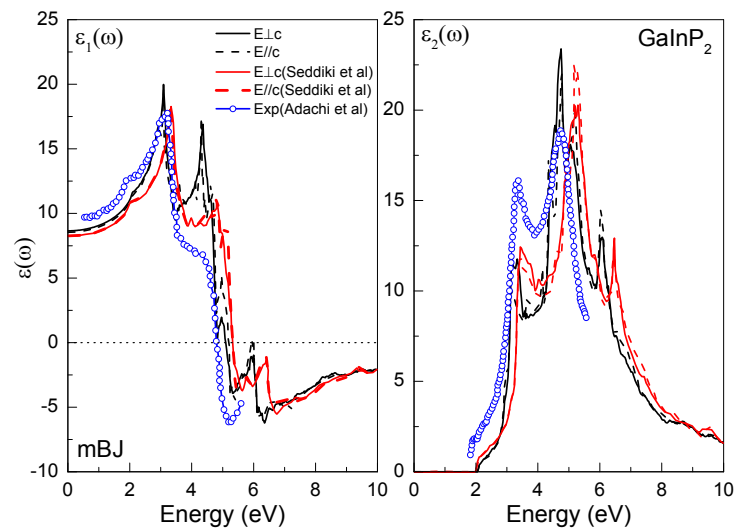


Figure.IV.14. Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique pour le GaInP₂.

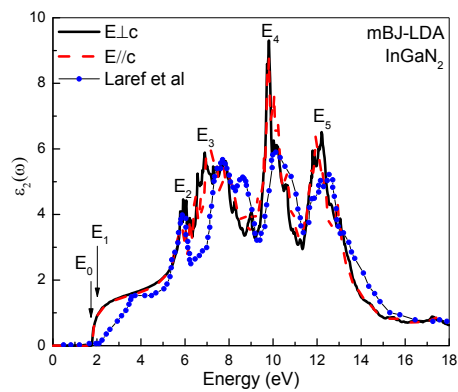


Figure.IV.15. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le GaInN₂.

La figure (IV.12) nous présente la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ relative à la fonction diélectrique suivant les deux directions ($E \perp c$) et ($E // c$). La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\varepsilon_1(0)$, qui est le constante diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n [1]. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ avec l'indice de réfraction et les différentes positions des pics de la partie $\varepsilon_2(\omega)$ calculés sont présentés dans le tableau (IV.6). La valeur statique calculée de $\varepsilon_1(0)$ est de 11.5 pour le GaInAs₂, 8.65 pour le GaInP₂ et de 5.06 pour le GaInN₂.

Tableau.IV.6. Les positions des différents pics en (eV) de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et le constant diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculés pour les trois composés ternaires étudiés.

	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$
GaInAs₂	0.670 ^a	0.912 ^a	2.603 ^a	4.612 ^a	5.977 ^a	-	11.507 ^a	3.391 ^a
GaInP₂	2.028 ^a	2.116 ^a	3.164 ^a	4.749 ^a	5.071 ^a	6.055 ^a	8.652 ^a	2.941 ^a
	1.92 ^b	2.098 ^b	3.438 ^b	5.215 ^b	-	6.466 ^b	8.259 ^b	-
	-	1.926 ^c	3.361 ^c	4.726 ^c	-	-	9.694 ^c	-
GaInN₂	1.74 ^a	2.02 ^a	5.92 ^a	6.87 ^a	9.82 ^a	12.21 ^a	5.060 ^a	2.253 ^a
	2.08 ^d	3.57 ^d	5.87 ^d	7.70 ^d	10.11 ^d	12.54 ^d	-	3.13 ^d

a : Notre calcul, b: ref [22], c: ref.[34], d: ref [24].

Par conséquent, les courbes de $\varepsilon_2(\omega)$ dans la figure (IV.13) montrent cinq pics situés à : 0,670, 0,912, 2,603, 4,612 et 5,977 eV, pour le GaInAs₂. De son côté, la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ calculée pour le GaInP₂ montre une forte augmentation à environ 2,028 eV à la première apparition E_0 des transitions optiques directes. Le premier pic principal est de 2.116 eV, le second est à 3.164 eV. En ce qui concerne le reste, ils sont situés à 4,749, 5,071 et 6,055 eV, respectivement.

Dans la figure (IV.14), on a comparé la partie imaginaire calculée de GaInP₂ obtenue par l'approximation mBJ-LDA avec celles calculées par *Seddiki et al* [22] ainsi que les données expérimentales extraites de *Adachi et al* [34]. Concernant la courbe de $\varepsilon_2(\omega)$, calculée pour le matériau GaInN₂ dans la figure (IV.15), elle montre une forte augmentation à environ 1,74 eV à la première apparition E_0 des transitions optiques directes. Le premier pic principal est situé à environ 2,02 eV, le deuxième à 5,92 eV, tandis que les autres sont respectivement situés à 6,87, 9,82 et 12,21 eV. De plus on a comparé le résultat de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculée en fonction de la mBJ-LDA avec celui de *Laref et al* [24]. Les résultats, de façon générale, montrent une similarité.

IV.3.3.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ lié aux interactions atomiques microscopiques est un paramètre physique très important, [25, 33].

$$n(\omega) = [\{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1\}^{1/2} / 2^{1/2}] \quad (\text{IV.5})$$

Ces valeurs sont, souvent, indispensables pour interpréter les différents types de données spectroscopiques [25, 33]. D'un point de vue théorique, il existe, fondamentalement, deux approches différentes dans la visualisation de ce sujet. D'une part, nous considérons le cristal comme une collection de charges électriques. D'autre part, l'indice de réfraction sera lié à la densité et la polarisabilité locale de ces entités. Pour les semi-conducteurs, l'indice de réfraction $n(\omega)$ est calculé par la partie réelle de la fonction diélectrique [35-37]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (\text{IV.6})$$

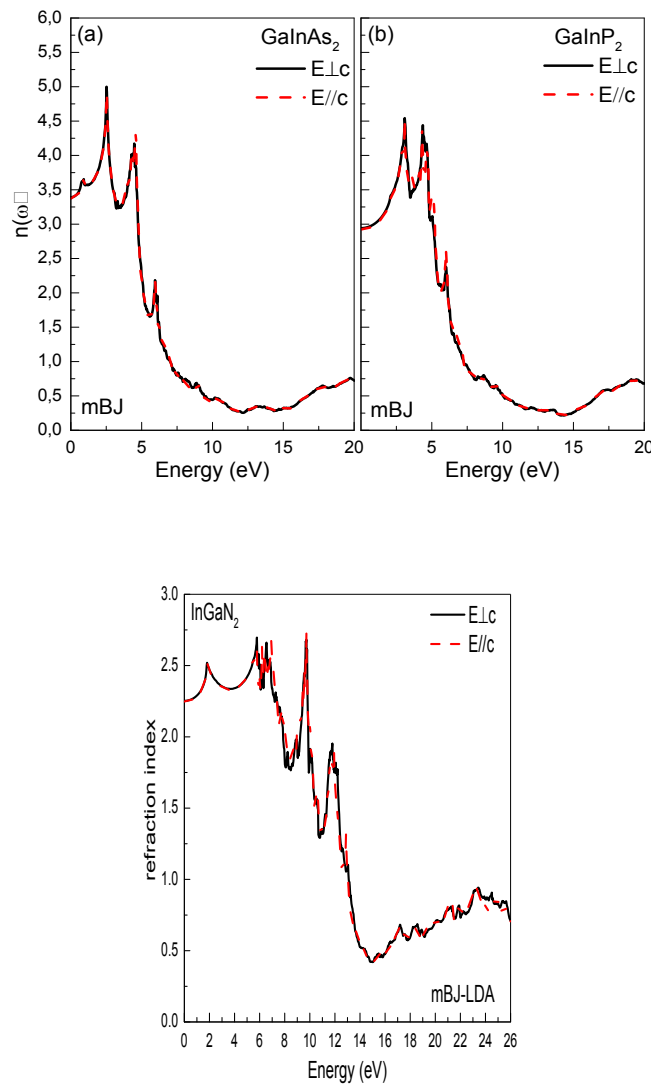


Figure.IV.16. L'indice de réfraction calculé pour les chalcopyrites GaInAs₂, GaInP₂ et GaInN₂.

La figure (IV.16) présente l'indice de réfraction pour les trois composés étudiés par l'approche mBJ-LDA. Les composants statiques calculés de l'indice de réfraction $n(0)$ relatif aux trois ternaires chalcopyrites sont présentés au (tableau IV.6). Donc l'indice de réfraction statique calculé pour chaque composé est de 3.39 pour le GaInAs_2 , 2.94 pour le GaInP_2 et de 2.25 pour le GaInN_2 .

IV.3.3.3. Le coefficient d'absorption

Les composantes spectrales du coefficient d'absorption sont montrées sur la figure (IV.17) selon les deux directions ($E \perp c$) et ($E // c$).

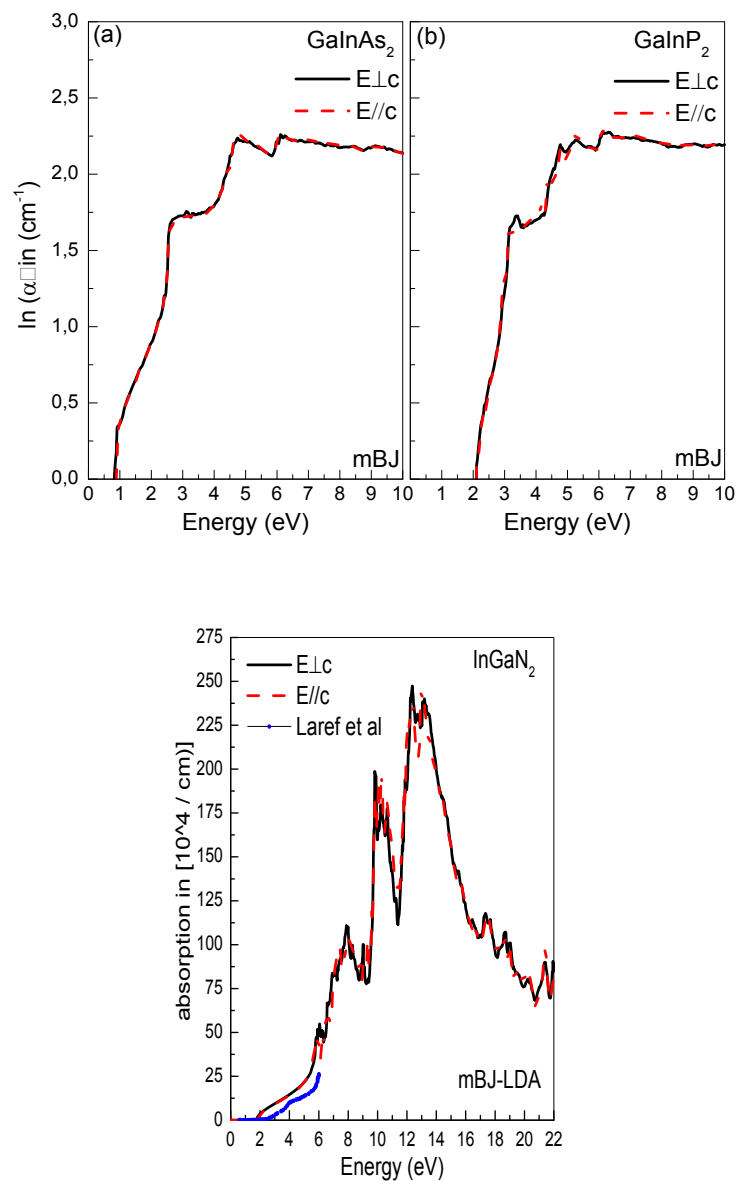


Figure.IV.17. Le coefficient d'absorption calculé pour les ternaires GaInAs_2 , GaInP_2 et GaInN_2 .

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les matériaux optoélectronique [37-40]. Le coefficient d'absorption est déterminé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = (4\pi/\lambda)k(\omega) \quad (IV.7)$$

Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés et indiqués dans la figure (IV.17), affichent une bonne absorption optique des matériaux, dans une large gamme d'énergie de 0,7 à 10, 2-10 et 2-17 eV pour le GaInAs₂, GaInP₂ et le GaInN₂, par ordre d'apparition. L'écart par rapport à la dépendance de la racine carrée peut être expliqué par l'existence d'un fort caractère non-parabolique des bandes qui y contribuent.

Il est évidemment vu dans la représentation logarithmique utilisé sur la figure (IV.17).

La valeur maximale du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ change de 2,92 eV dans le GaInAs₂ à 3,37 eV dans le GaInP₂, tandis que la seconde caractéristique intéressante est l'apparition du deuxième pic autour de 4,74 eV dans le GaInAs₂ à 5,23 eV dans GaInP₂. Ces deux pics expliquent l'absorption maximale de la lumière à deux longueurs d'onde différentes. En raison de cette propriété du matériau, il peut être utilisé à des fins de filtrage de longueur d'onde dans ces régions.

La figure (IV.17) montre qu'il ya une forte absorption entre 1 eV et 10 eV pour le ternaire chalcopyrite GaInAs₂ et entre 2 eV à 10 eV pour le composé GaInP₂, et entre 1.76 eV jusqu'à 13 eV concernant le GaInN₂. Ces intervalles sont liées à des longueurs d'onde de (1240 nm → 124 nm / GaInAs₂), (620 nm → 124 nm /GaInP₂) et (704 nm → 95 nm/ GaInN₂).

IV.3.3.3. La conductivité optique

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique [25]. Elle est donnée par l'équation suivante:

$$\sigma(\omega) = -(i\omega / 4\pi)\varepsilon(\omega) \quad (IV.8)$$

Les courbes de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée à partir de l'approche mBJ-LDA sont présentées dans la figure (IV.18) pour les trois ternaires GaInP₂, GaInAs₂ et le GaInN₂. Les spectres de conductivité optique ont été étudiés en utilisant la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les courbes présentent plusieurs pics correspondant aux excitations des (*Bulk plasmon*) qui sont provoquées par des électrons acheminant de la bande de valence à la bande de conduction. Les positions du pic principal et leur largeur totale de la

conductivité optique pour les différents composés ternaires sont comparées dans le tableau (IV.7).

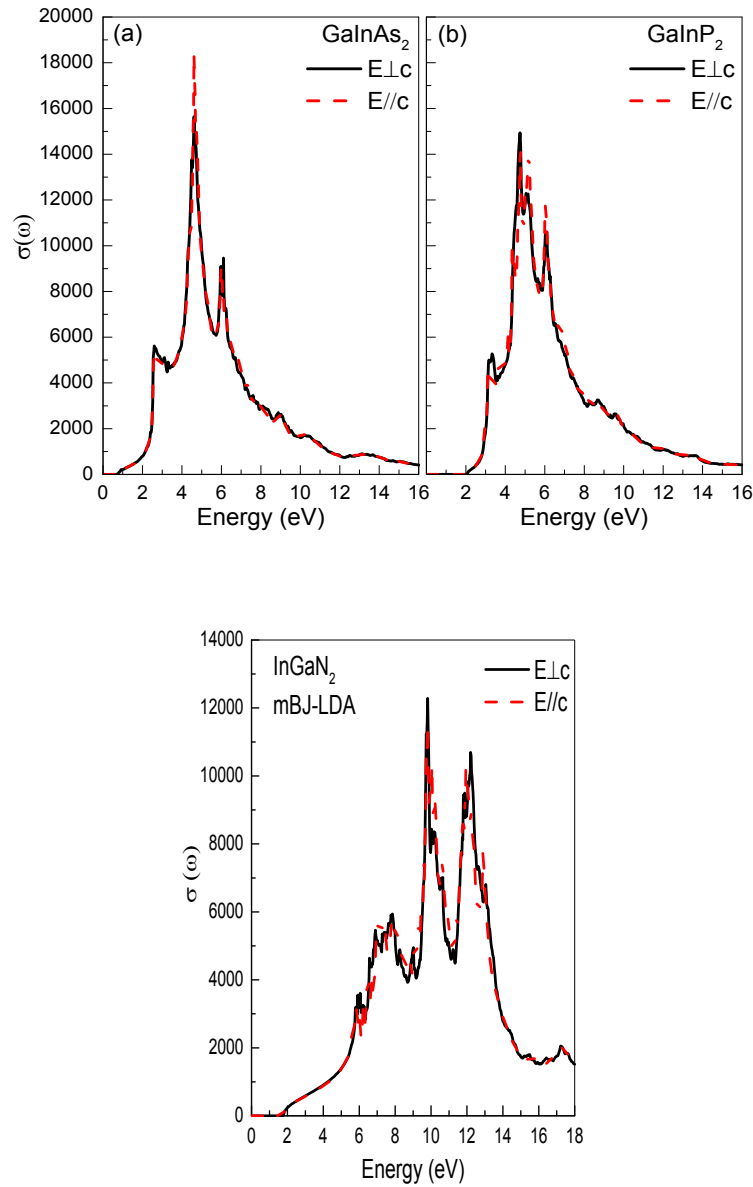


Figure.IV.18. La conductivité optique calculée pour les ternaires GaInAs₂, GaInP₂ et GaInN₂.

Tableau.IV.7. Les différents principaux pics en (eV) et leurs largeurs de conductivité optique relatifs aux trois composés ternaires étudiés.

Compounds	GaInP ₂	GaInAs ₂	GaInN ₂
Peak	4.599 eV	4.738 eV	9.80 eV
Width	11.193 eV	9.591 eV	13.33 eV

IV.4. Conclusion

Notre étude présente de nouveaux résultats concernant les propriétés électroniques et optiques pour les composés ternaires chalcopyrites $GaInP_2$, $GaInAs_2$ et $GaInN_2$. Ces résultats sont obtenus en utilisant la méthode FP-LAPW à l'aide de l'approximation mBJ-LDA et aussi avec le concours d'autres approximations. En outre, le présent calcul montre que les composés ($GaInAs_2$, $GaInP_2$ et $GaInN_2$) sont des semi-conducteurs à gap direct des valeurs 0.30, 2.01 et 1.68 eV, respectivement. On a montré qu'il était possible d'améliorer l'écart des calculs du gap, en combinant les approximations GGA-PBESol, EV-GGA et mBJ-LDA. Ces bons résultats ont été obtenus en procédant à l'expérimentation avec l'approximation mBJ-LDA.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la conductivité optique. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que les trois ternaires chalcopyrites présentent un intérêt particulier dans le domaine des dispositifs optoélectroniques et en cas particuliers les deux composés $GaInP_2$ et le $GaInN_2$ pour l'application de cellules photovoltaïques.

Il est donc naturellement clair que notre objectif était de moduler ses propriétés optoélectroniques pour concevoir des cellules photovoltaïques à haute efficacité.

IV.5. Références

- [1] Chahed Abbes, “Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites AgXY_2 ($X=\text{Al, Ga, In}$ et $Y=\text{S, Se, Te}$), thèse de doctorat d’état en physique, université de Sidi Bel Abbes, 2006.
- [2] P Blaha, K Schwarz & G K H Madsen et al, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital’s Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [3] Jansen H J F & Freeman A J, Phys Rev B, 30 (1984) 561.
- [4] Madsen G K H, Blaha P & Schwarz. K, Phys Rev B, 64 (2001) 64.
- [5] Schwarz K, Blaha P & Madsen G K H, Compute Phys Commun, 147 (2002) 147.
- [6] Hohenberg P & Kohn W, Phys Rev B, 864 (1964) 136.
- [7] Sham L J & Kohn W, Phys Rev, 145 (1965) 561.
- [8] Perdew J P & Wang Y, Phys Rev B, 45 (1992) 13244.
- [9] Perdew J P, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [10] Perdew J. P and Y Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1992).
- [11] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993), 13164.
- [12] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [13] D.Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [15] P. Blaha et al, “WIEN2k-getting_started”, lecture-notes-(2011)
http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/WIEN2k_lecture-notes_2011/Blaha_WIEN2k-getting_started.pdf.
- [16] Ouahrani Tarik, “ Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW “, Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [17] Samia Lamraoui, “Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes”, Thèse de doctorat en science, Université Badji Mokhtar – Annaba, (2014).
- [18] H. Hanspeter, Chem Phy Lett 62, (1979) 95.
- [19] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka and Joachim Luitz, “Wien2k - An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, User’s Guide, WIEN2k 14.2 (Release 10/15/2014), Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria.
- [20] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [21] Yeh C-Y, Chen A B & Sher A, Phys Rev B, 43 (1991) 9138.

- [22] Seddiki N, Ouahrani Tarik & Lasriet B, *Materials Sci in Semicon Proc*, 16 (2013) 1454.
- [23] Lour W-S, Chang W-L & W-C Liu, *Appl Phys Lett*, 74 (1999) 2155.
- [24] A. Laref et al, *Eur. Phys. J. B* (2013) 86: 475, DOI: 10.1140/epjb/e2013-40487-2.
- [25] S. Berrah, A. Boukourt, H. Abid, *Physica E* 41 (2009) 701–704, doi:10.1016/j.physe.2008.11.009.
- [26] Teng D, Shen J, Newman K E & Gu B L, *J Phys Chem Solide*, 52 (1991) 1109.
- [27] Arent D J, SPIE, *Epitaxial Growth Proc*, 2141 (1994) 0-8194-1435-2/94.
- [28] Lee K-H, Lee S-G & Chang K J, *Physical Review B*, 52 (1995) 15862.
- [29] Deelen J Van, Bauhuis G J & Schermer J J, *J of Cryst Growth*, 298 (2007) 772.
- [30] Schubert M & Rheinlander B, *Physical Review B*, 54 (1996) 0163
- [31] Kozhevnikov M, Narayanamurti V & Mascarenhas A, *Appl Phys Lett*, 75 (1999) 1128.
- [32] Mark Fox, ‘‘Optical properties of solids’’, livre, Oxford University press, 2007.
- [33] Bennacer. H et al, *IJPAP*, Vol 53, N°03, March 2015, pp. 181-189.
- [34] Adachi. S, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semi-conductors numerical data and Graphical Information*, Kluwer Academic, Boston, (1999).
- [35] Goldhahn R, Scheiner J & Shokhovets S, *Phys Status Solidi*, 216 (1999) 265.
- [36] Balzaretto N M & Jornada J A H da, *Solid State Comm*, 99 (1996) 943.
- [37] Boukourt A, S Berrah, R Hayn & A Zaoui, *Physica B*, 405 (2010) 763.
- [38] Bouhemadou A, Al-Essa S & Allali D, *Solid State Sci*, 20 (2013) 127.
- [39] Jani Omkar, Honsberg Christiana & Asghar Ali, the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, January, 3 (2005).
- [40] Amin B, Khenata R & Bouhemadout A, *Physica B*, 407 (2012) 2588.

Chapitre V

Proposition des cellules solaires photovoltaïques

V.1. Proposition d'une cellule solaire monojonction

V.1.1. Introduction

Les nitrures d'éléments III (*III-nitride*), 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 (0.64, 3.4 et 6.2 eV pour InN, GaN et AlN respectivement) qui couvrent l'ensemble du spectre visible et même au-delà. [1-3].

Les deux binaires GaN, InN et leur alliage ternaire InGaN sont des matériaux très importants pour le développement des composants optoélectronique et des dispositifs électroniques à haute température, due à leurs énergies de gap qui sont entre 3.4 eV pour le GaN à 0.64 eV pour l'InN. Tout récemment, les nitrures sont utilisées pour développer des cellules solaires de haute efficacité et leur rendement important [4,11]. Les composés semi-conducteurs $In_xGa_{1-x}N$ ont été prédits comme d'excellents candidats pour les applications photovoltaïques [4,12]. Cette fonctionnalité était fondée sur leur aptitude à l'ingénierie des énergies de bande interdite (*Engineering Band Gap*) de 0,64 à 3,4 eV avec des caractéristiques de bande interdite directe, hauts coefficients absorption et une excellente résistance à l'irradiance solaire. Par ailleurs, les énergies de bande interdite du système d'alliage $In_xGa_{1-x}N$ couvrent tout le spectre solaire AM1.5 (figure.V.1) [4].

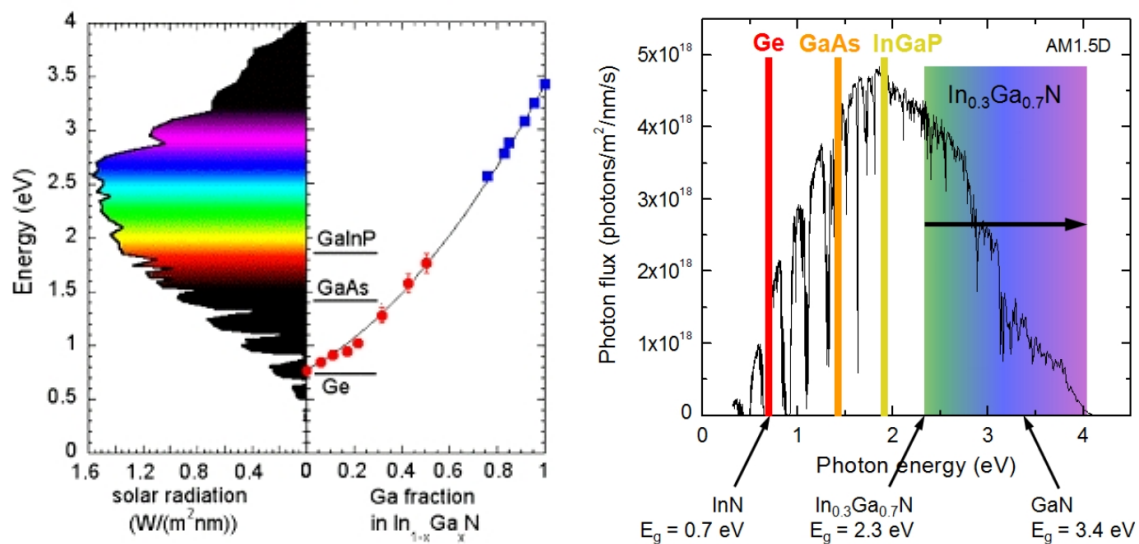


Figure.V.1. Correspondance entre le spectre solaire et le gap de l'InGaN [1,4].

Les films $In_xGa_{1-x}N$ montrent une exceptionnelle, forte et robuste photoluminescence, même s'ils ont cru sur des substrats avec désaccord de maille (*Lattice mismatched*). Il a été également montré, que les propriétés optiques et électroniques des alliages $In_xGa_{1-x}N$ présentent une

résistance beaucoup plus élevée à l'irradiance de photon de haute énergie (2 MeV) par rapport aux matériaux photovoltaïques actuellement utilisés tels que le *GaAs* et le *GaInP*. Par conséquent, ils offrent une grande importance pour une cellule de haute efficacité et rendement de rayonnement solaire élevé pour les applications spatiales [4, 12].

La figure (V.2) illustre l'énergie de bande interdite et le paramètre de maille des principaux semi-conducteurs.

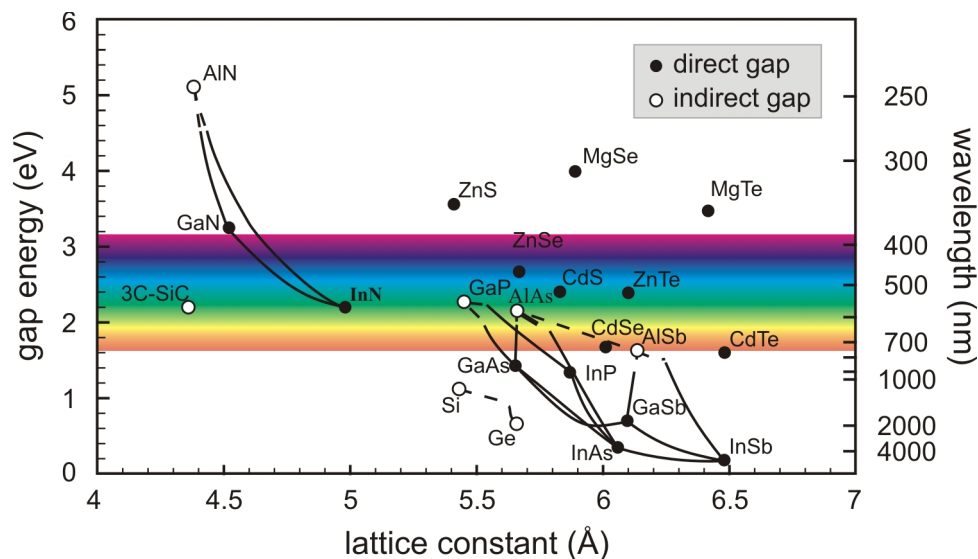


Figure.V.2. Energie de bande interdite et paramètre de maille de divers semi-conducteurs [1].

L'une des options clés à accomplir pour avoir une conversion photovoltaïque efficace (supérieure à 50%) est l'utilisation des matériaux avec un gap dépassant à 2.4 eV. Les composés $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ font partie de l'un des quelques alliages qui offrent cette exigence [6].

Les composés *III-nitrides* sont des matériaux à hautes performances photovoltaïques, ayant une tension à circuit ouvert V_{co} plus de 2,4 eV et une efficacité quantique interne plus de 60%. Avec les récentes révisions du gap de InN à ~0,65 eV, le gap de InGaN couvre maintenant la gamme du spectre entre l'infrarouge et l'ultraviolet (voir les figures V.1 et V.2) [7].

Sur la figure (V.3), on a présenté la structure d'une cellule solaire à base d'InGaN proposée par Jani et ces collaborateurs (2006). Le premier succès clair pour une cellule PV basée sur les nitrides (*III-nitride*) a été signalé en 2007. Les Tableaux (V.1) et (V.2) présentent un résumé sur les rapports enregistrés des cellules PV à base d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, de structures homojonction et hétérojonction, respectivement.

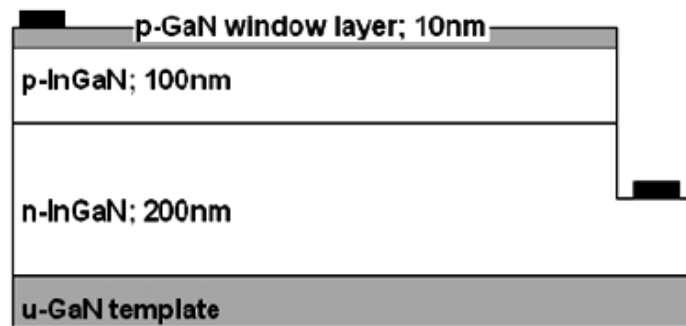


Figure.V.3. Structure typique de la fabrication d'une cellule solaire à base InGaN

(Jani et al, 2006) [6, 13, 14].

Tableau.V.1. Les rapports enregistrés sur les cellules PV homojonction de type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [4]

La structure (la méthode de croissance)	Pourcentage de (In) (l'épaisseur)	V_{oc} et J_{cc} (L'excitation)	L'auteur et l'année
p-n InGaN (MOVPE)	0.18 (320 nm)	0.43 V et 0.04 mA/cm ² (360 nm)	Yang 2007
p-n InGaN (MOVPE)	0.28 (100 nm)	2.1 V (UV)	Jani 2007
p-i-n InGaN (MBE)	0~0.3 (800 nm)	2.5 V et 30mA/cm ² (GaN) (325 nm; 200mW/cm ²)	Chen 2008
p-n InGaN (MBE)	0.31 (700~1000 nm)	0.55 V et 0.24 mA/cm ² (AM0)	Misra 2008
p-n InGaN (MOVPE)	0.12 (300 nm)	1.5~2 V et 0.04 mA/cm ²	Jani 2008
p-n InGaN (MOVPE)	0.25 (700 nm)	1.5 V et 0.5 mA/cm ² (AM1.5)	Yamamoto 2008
p-i-n InGaN (MOVPE)	0.02~0.15 (400 nm)	2.24~0.96 V et 1.4~1.87 mA/cm ² (Xe lampe)	Cai 2009
p-n InGaN (MOVPE)	0.148~0.168 (80 nm)	1.73 V et 0.91 mA/cm ² (AM0)	Jampana 2010
p-n InGaN (MBE)	0.14~0.3 (400~1000 nm)	1.8~0.2 V et 1~2.2mA/cm ² (Xe lampe)	Boney 2011

Tableau.V.2. Les rapports enregistrés sur les cellules PV hétérojonction de type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [4]

La structure (la méthode de croissance)	Pourcentage de (In) (l'épaisseur)	V_{oc} et J_{cc} (L'excitation)	L'auteur et l'année
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.04~0.05 (200 nm)	2.4V (UV)	Jani 2007
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.12 (200 nm)	1.81 V et 4.2 mA/cm ² (AM0)	Neufeld 2008
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.1 (150 nm)	2.1 V et 0.46mA/cm ² (AM1.5)	Zheng 2008
p-GaN/InGaN-GaN MQW/n-GaN (MOVPE)	0.3 (24 nm)	2 V et 1.5 mA/cm ² (Lumière blanche)	Dahal 2009
p-In _{0.19} Ga _{0.81} N/InGaN-GaN SL/n-GaN (MOVPE)	0.25 (84 nm)	1.4 V et 0.8 mA/cm ² (AM1.5)	Sheu 2009
p-GaN/InGaN-GaN MQW/n-GaN (MOVPE)	0.2 (15 nm) 0.28 (15 nm)	2.2 V et 0.66 mA/cm ² 1.8 V et 1.09 mA/cm ² (AM1.5)	Jeng 2009
p-i-n GaN/InGaN/GaN couche mince (MOVPE)	0.1 (150 nm)	2.09 V et 0.52 mA/cm ² (AM1.5)	Horng 2009
p-GaN/InGaN-GaN MQW/n-GaN (MOVPE)	0.3 (27 nm)	1.95 V et 0.83 mA/cm ² (AM1.5)	Lai 2010
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.08 (150 nm)	1.8 V et 0.44 mA/cm ² (AM1.5)	Tsai 2010
p-GaN/Al _{0.14} Ga _{0.86} N- In _{0.21} Ga _{0.79} N-GaN SL/n- GaN (MOVPE)	0.21 (42 nm)	2.1 V et 0.84 mA/cm ² (AM1.5)	Yang 2010
p-GaN/InGaN-GaN MQW/n-GaN (MOVPE)	0.35 (36 nm)	1.8 V et 2.56 mA/cm ² (AM1.5)	Dahal 2010
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.1 (250 nm)	2.23 V et 1.59 mA/cm ² (AM1.5)	Kuwah 2010
GaN/InGaN/GaN SL InGaN (MOVPE)	0.17/0.07 (240 nm)	1.78 V et 3.08 mA/cm ² (AM1.5)	Kuwah, ara 2011
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.12 (60 nm)	1.89 V et 1.06 mA/cm ² (AM1.5)	Matiol 2011
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MOVPE)	0.0-0.11 (200 nm)	1.33 V et 0.59 mA/cm ² (AM1.5)	Lee 2011
p-i-n GaN/InGaN/GaN (MBE)	0.11 (90 nm)	1.75 V et 1.11 mA/cm ² (AM0)	Lang 2011
p-i-n GaN/InGaN/GaN	0.108	2.0 V et 0.83 mA/cm ²	Shim

(MOVPE)	(200 nm)	(AM1.5)	2011
p-GaN/InGaN-GaN	0.23	2.05 V et 1.09 mA/cm ²	Lee
MQW/n-GaN (MOVPE)	(25 nm)	(AM1.5)	2011
p-i-n-InGaN/InGaN-GaN	0.19~0.36	2.92~2.72 V et	Liou
MQW/InGaN (MOVPE)	(100+46+200 nm)	2..72~2.97 mA/cm ²	2011
		(AM1.5)	

V.1.2. Cellule photovoltaïque à base d'InGaN₂

En se basant sur les travaux scientifiques cités dans les tableaux (V.1) et (V.2), on peut proposer les deux structures suivantes sous forme de les figures (V.4 et V.5) relatifs à une cellule solaire à base de l'InGaN₂ [15].

o La 1^{ère} structure proposée:

La structure proposée ci-dessous à base l'InGaN₂ c'est une simple cellule photovoltaïque (monojonction) composé de :

1. Le semi-conducteur binaire GaN dopée type (p) sur :
2. Le semi-conducteur ternaire l'InGaN₂ de type (n).

Donc on a une hétéro-structure ou bien hétérojonction entre p-GaN/n-InGaN₂ sur un substrat du GaN non dopé plus le Saphir.

Tableau.V.3. Le paramètre de maille et le gap d'énergie pour les deux semi-conducteurs, le GaN et l'InGaN₂.

	a(Å)	Eg (eV)
GaN	4.52	3.2
InGaN ₂	4.69	1.68

Donc, la couche p-GaN c'est une couche transparente avec de large gap d'énergie, sur la couche n-InGaN₂ avec un gap optimale à l'absorption de la partie utile du spectre solaire.

Sachant qu'il faut optimisé et ajusté les différentes épaisseurs des couches.

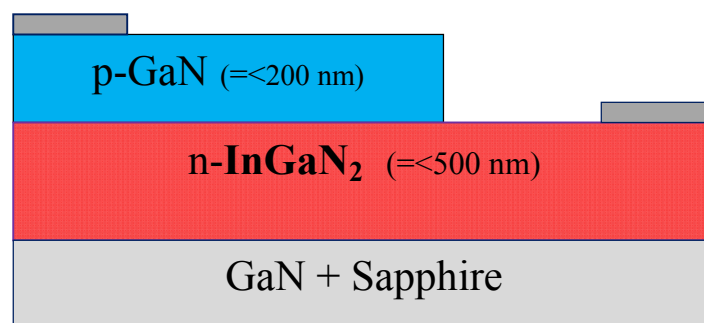


Figure.V.4. 1^{er} structure proposée pour une cellule solaire à base InGaN₂.

- **La 2^{ème} structure proposée:**

C'est une cellule photovoltaïque à monojonction PN à base l'InGaN₂. La couche GaN de type (p) joue le rôle d'une couche fenêtre (*window layer*) transparente et conductrice et fortement dopée, utilisée dans le but de réduire et minimiser la vitesse de recombinaison superficielle (en surface) et de minimiser la résistance série entre l'électrode et la jonction. En outre, la couche GaN de type (n) représente une couche tampon (*buffer layer*) entre la jonction et le substrat. Mais, il est indispensable d'optimiser et d'ajuster le dopage et l'épaisseur pour chaque couche.

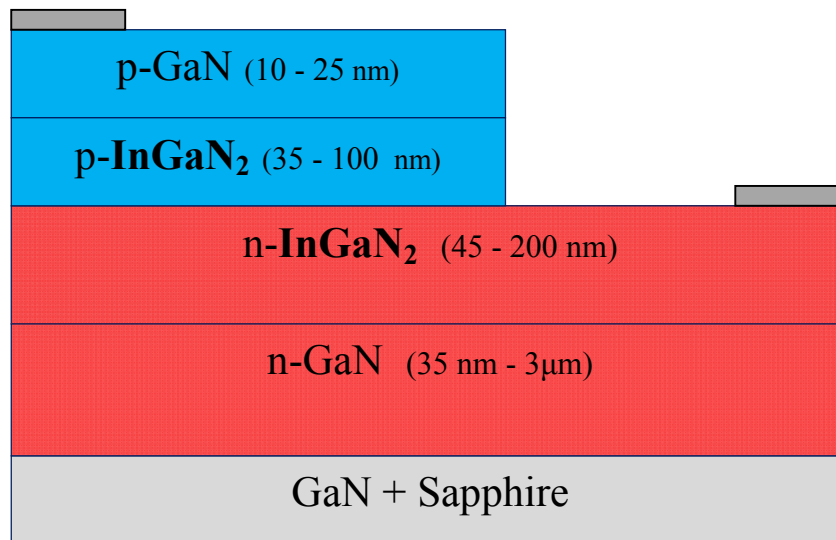


Figure.V.5. 2^{ème} structure proposée pour une cellule solaire à base InGaN₂.

V.2. Proposition d'une cellule solaire multijonction

V.2.1. Introduction

Parmi les différents types de cellules solaires, les cellules photovoltaïques à multijonctions fabriquées et élaborées avec les composés semi-conducteurs *III-V* ou bien *II-IV* et leurs dérivés ternaires (figure V.6) sont, actuellement, les dispositifs photovoltaïques les plus efficaces et connaissent un intérêt croissant dans le développement des systèmes photovoltaïques, en raison de leurs avantages. Ils sont déjà bien établis et largement utilisés pour les applications spatiales. De plus, ils ont un important potentiel dans le marché des applications terrestres [16, 17].

Les composés *III-V* offrent des propriétés supérieures, en termes de qualité des matériaux, la stabilité, la dureté de rayonnement, la miscibilité et l'accord entre l'énergie de gap contre la constante de réseau [E_g (eV) vs a (Å)]. Il est possible de réaliser une large gamme de matériaux avec différentes énergies de bande interdite (E_g) qui peuvent être crûs, soit dans un réseau

monolithique adapté (*lattice matched*) ou dans un réseau métamorphique (*lattice mismatched*) sur des substrats de types Si, Ge, GaAs et InP [16-18].

Le rendement et l'efficacité d'une cellule photovoltaïque à simple jonction PN (*Single junction*), utilisée dans la plupart des cellules photovoltaïques, est limitée par les pertes de transmission des photons avec des énergies inférieures à la largeur de bande interdite et par la relaxation thermique de porteurs créés par des photons avec des énergies supérieures à la bande interdite [16]. De ce fait, La résolution de cet inconvénient est assurée par l'utilisation de système à plusieurs niveaux (cellule photovoltaïque à multijonction), tout en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants. Ceci permet de capturer une plus grande fraction du spectre solaire et d'exploiter presque tout le spectre en question (figure V.7), tout en minimisant les pertes de la thermalisation [16-20].

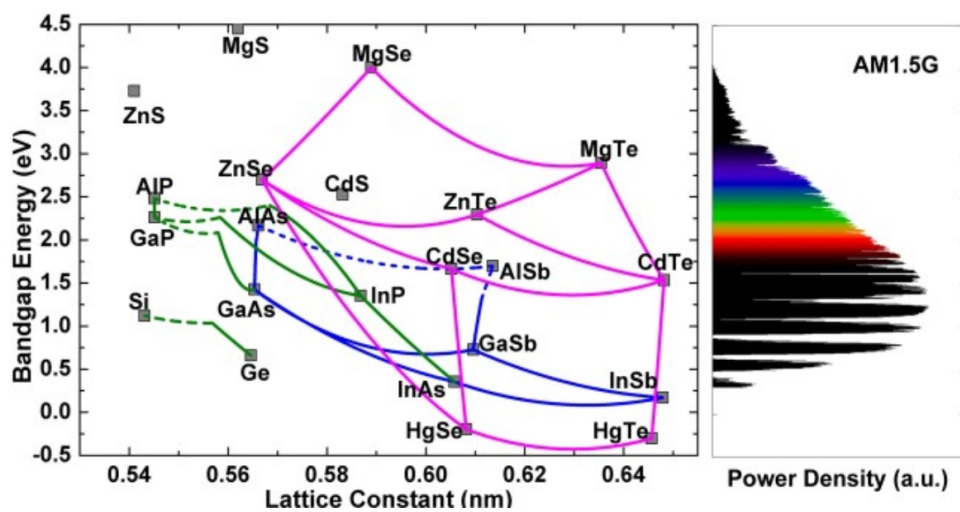


Figure.V.6. Matériaux binaires II-VI et III-V considérés comme des cellules solaires multijonctions [21].

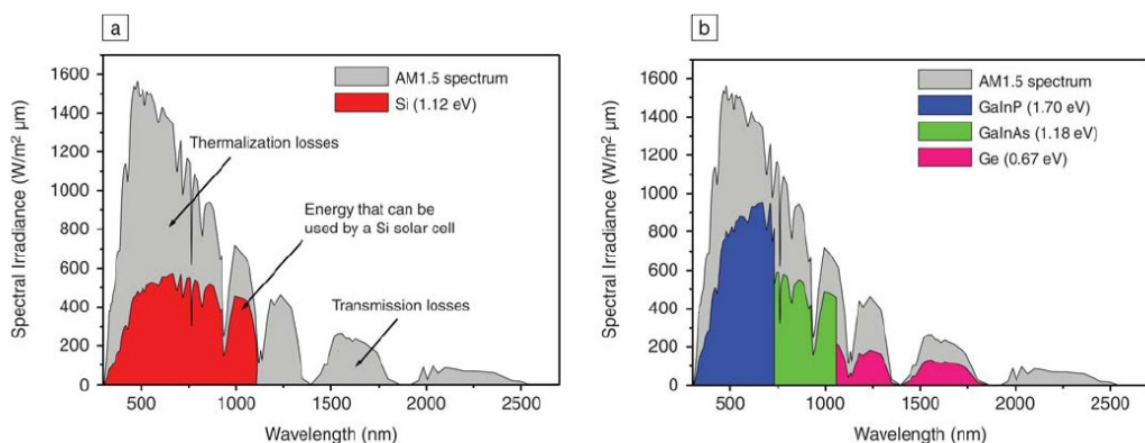


Figure. V.7. Le spectre solaire (1.5 AM) et ses parties qu'on peut les exploiter par des cellules solaires à base de : (a) Si ; (b) : GaInP/GaInAs/Ge [22, 23]

La cellule photovoltaïque à multijonction est une combinaison de plusieurs jonctions simples montées en série. Ces cellules photovoltaïques qui sont à base de matériaux semi-conducteurs (III-V), sont apparues la première fois à la lumière et ont été mises au point depuis les années 60 [24]. Néanmoins, mais la première cellule à multijonction a été exploitée au début de 1980. Elle a eu un rendement de 16% [23].

V.2.2. Cellules solaires à base des composés III-V

L'objectif des cellules à base des composés III-V est la réduction des deux causes principales de la perte du rendement des cellules monojonction, les pertes résultants de la non absorption des photons d'énergies $h\nu < E_g$ et les pertes thermiques associées à la thermalisation des photoporteurs chauds créés par les photons d'énergies $h\nu > E_g$ [25].

Dans cette optique les semi-conducteurs III-V tels que le GaAs et l'InP, ainsi que leurs alliages, sont potentiellement plus performants que le silicium, pour deux raisons évidentes. La première est que leur gap est direct et, en second, sa valeur est voisine de la valeur optimale. Le principal obstacle dans les applications terrestres reste leur coût, mais leur domaine de prédilection est incontestablement le domaine spatial où le marché est moins sensible au coût qu'en performances. A cause de leurs propriétés, les composés III-V résistent mieux que le silicium aux rayonnements cosmiques et aux températures de fonctionnement en orbite ($\sim 50^\circ\text{C}$) [25].

V.2.2.1. Matériaux III-V et dispositifs PV monojonction

Les composés III-V tels que l'arséniure de gallium (GaAs), le phosphore d'indium (InP) et le gallium antimoniure (GaSb) ont des énergies de gap directes, des coefficients d'absorption optique élevés et de bonnes valeurs de durée de vie des porteurs minoritaires et des mobilités, ce qui les rend d'excellents matériaux pour la fabrication de cellules solaires de haute efficacité et de rendement élevé [22, 25]. Les monocristaux de ces matériaux peuvent être produits en utilisant soit la méthode de croissance de *Czochralski* ou bien la méthode *Bridgman* [25]. Les deux matériaux III-V qui sont largement utilisés dans des cellules photovoltaïques monojonction sont le GaAs et l'InP. Les deux matériaux possédant des valeurs près de celle des bandes interdites optimales pour une conversion en monojonction du spectre solaire. La bande interdite de GaAs est 1,424 eV et celle de l'InP est 1,34 eV [25]. Toutefois, le grand désaccord de maille est resté un obstacle majeur. Les petits dispositifs monojonction du concentrateur de GaAs sur des substrats de silicium ou bien de InP sur des substrats GaAs ont atteint le rendement de 21,3 et 21,0 %, par *Spire* et (*NREL : National Renewable Energy Laboratory*) aux États-Unis, respectivement [25].

V.2.2.2. Les cellules solaires multijonction (*Multijunction Solar Cells*)

V.2.2.2.1. Structure et principe de base des cellules solaires multijonction

Une cellule solaire monojonction est capable de convertir le rayonnement solaire en énergie au-dessus de la valeur de bande interdite (énergie de gap) du matériau absorbant. Cependant, quand l'énergie du photon augmente. L'énergie en excès de la bande interdite ne génère pas des paires électrons - trous, mais est perdu sous forme de chaleur qui limite l'efficacité de la cellule. Il a été démontré, théoriquement, qu'en augmentant le nombre de jonctions avec une gamme de différentes valeurs de bande interdite adaptées à la gamme des énergies de photons disponibles dans le spectre solaire, il est possible d'augmenter significativement l'efficacité de la conversion [25].

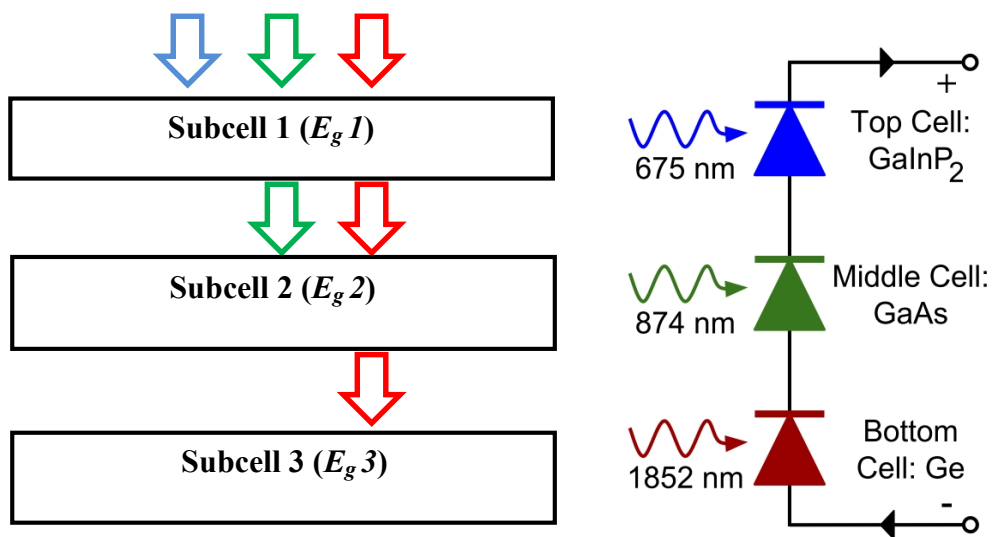


Figure. V.8. Le concept d'une cellule solaire multijonction avec un model simplifié avec trois jonctions. [26, 27].

Les cellules solaires photovoltaïques, de haute efficacité et de rendement élevé, utilisent des matériaux avec des énergies de gap qui couvrent tout le spectre solaire. Le concept des cellules photovoltaïques multijonction est simple. Plusieurs sous-cellules à simple jonction avec différentes énergies de gap sont entassées et superposées l'une sur l'autre de façon que chaque cellule secondaire sous-jacente allant du haut vers le bas a une bande interdite plus petite que la précédente. En conséquence, le rayonnement incident interagit avec ces cellules qui ont des énergies de gaps décroissants. Ces liaisons entre les cellules sous-jacentes sont assurées par des diodes tunnels qui permettent le passage du courant (*photocourant*) entre les matériaux. Des paramètres majeurs doivent être optimisés et maîtrisés dans ce type de structure, tels que l'accord du maille (*Lattice matched*), l'énergie de gap et l'épaisseur pour chaque sous-cellule qui doivent être ajustées de manière que les cellules supérieures n'absorbent ni trop ni moins de rayonnements, ainsi l'accord du photocourant. En effet, vu que les tensions de circuit ouvert V_{co}

s'ajoutent, les courants de court-circuit I_{cc} doivent être ajustés, car le plus faible d'entre eux impose sa valeur au courant résultant [28, 29].

Les cellules supérieures, à grands gaps, absorbent et convertissent les photons de haute énergie et transmettent ceux de basse énergie aux cellules sous-jacentes des gaps plus petits. Ces dernières absorbent alors et convertissent les photons de plus basse énergie [28-30]. L'expérience des cellules solaires multijonctions a une limitation fondamentale relative à la disponibilité des matériaux possédant des énergies de gap optimales qui permettent simultanément une grande efficacité grâce à sa faible densité en défauts. Les composés *III-V* et ces alliages et dérivés sont des bon candidats pour l'élaboration de ces cellules, car leurs gaps directs, dans la majorité, couvrent une large partie du spectre solaire, avec un coefficient d'absorption très important et leurs structures qui peuvent être déposées avec une très bonne qualité cristalline [31-34]. La figure (V.7-b) montre l'énergie solaire qui peut être utilisée théoriquement par une cellule à triple jonction.

Les valeurs des gaps sélectionnées pour des cellules multijonction dépendent du nombre de jonctions utilisées (tableau V.3). La lumière incidente doit passer par la sous-cellule la plus élevée d'énergie de gap vers le plus bas (figure V.8), ils sont parfois appelées cellules en cascade [25]. On trouve l'exemple de la cellule photovoltaïque à base GaAs//CuInSe développée par *Boeing* pendant les 1980 [35, 36], dans le cas de l'empilement mécanique. Pendant plusieurs années, le dispositif qui a eu le rendement le plus élevé (plus de 30%) c'est le GaAs//GaSb (1.42 eV//0.72 eV) [37]. Le développement du système de matériaux **GaInP₂/GaAs** dans les années 1980 et l'invention de la première cellule à deux jonctions (21.8% AM1.5) [38] par le laboratoire américain *NREL* en 1984 était la clé de développement des recherches dans les cellules photovoltaïques MJ *monolithique* à base des matériaux *III-V* [25].

En 1990, le rendement avait atteint 27,3% et a fourni une voie pour développer des dispositifs de trois, de quatre et de cinq jonctions [25, 28].

Tableau.V.4. Les rendements de conversion théoriques et réels des cellules *tandem* (*Stack Tandem cells*) contient entre trois et huit jonctions [4, 5]

Nb Jonct	Les valeurs des énergies de gap								Max ^m limit η (%)	0.8 x η (%) réaliser
3	0.7	1.37	2						56	44.8
4	0.6	1.11	1.69	2.48					62	49.6
5	0.53	0.95	1.4	1.93	2.68				65	52
6	0.47	0.84	1.24	1.66	2.18	2.93			67.3	53.84
7	0.47	0.82	1.19	1.56	2	2.5	3.21		68.9	55.12
8	0.44	0.78	1.09	1.4	1.74	2.14	2.65	3.35	70.2	56.16

V.2.2.2.2 Critères du choix du matériau et considérations de la conception.

Le choix des matériaux pour chaque sous-cellule (jonction) pour élaborer la cellule globale à multijonction dépend de certains paramètres : La valeur de l'énergie du gap, le paramètre du réseau et le coefficient d'absorption.

- **L'énergie du gap**

L'absorption d'une grande partie du spectre solaire est une nécessité afin d'optimiser le meilleur rendement de la cellule solaire. Pour ceci les bandes interdites doivent couvrir une large gamme. Ou, les gaps de couches adjacentes doivent différer et être le plus petit possible d'environ 0.3 à 0.4 eV, parce que la quantité d'énergie solaire convertie en chaleur (*L'effet de thermalisation*), est égale à la différence entre l'énergie du photon et l'énergie du gap du matériau absorbant [28-30].

- **Constant de réseau**

Le concept des cellules solaires multijonction consiste à déposer des couches de différents semi-conducteurs les unes au dessus des autres sur un même substrat. Toutefois, il faut que les paramètres cristallins doivent être très proches de celui du substrat. L'intérêt pratique de l'utilisation des semi-conducteurs (*III-V*) est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne, tout en prenant en considération le paramètre de maille (la constante de réseau). Le désaccord des paramètres de réseau des différentes couches crée des dislocations dans le réseau, ce qui dégrade le rendement de la cellule PV [28-30]. La figure (V.6) représente les variations des énergies de gap en fonction de la constante du réseau pour quelques semi-conducteurs (*III-V* et *II-VI*) et leurs alliages qui varient suivant la composition [28-30].

- **Le coefficient d'absorption**

Le courant total délivré par une cellule photovoltaïque multijonction est limité par la sous-cellule qui produit le courant le plus faible. Donc, il est très indispensable de concevoir ce type de cellules de sorte que les différentes photodiodes délivrent chacune la même valeur de courant. Etant donné que les matériaux constituant les sous-cellules n'ont pas les mêmes coefficients d'absorption, il est ainsi important de choisir des épaisseurs adéquates pour chaque cellule selon la loi exponentielle suivante:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (\text{V.1})$$

Ou :

- α : est représente le coefficient d'absorption qui est donné par les deux équations (V.2) et (V.3) pour un semi-conducteur à gap direct et à gap indirect, respectivement.
- z : est représente l'épaisseur de la photodiode.

$$\alpha(E) = \alpha_0 \left(\frac{E - E_g}{E_g} \right)^{1/2} \quad (\text{V.2})$$

$$\alpha(E) = \alpha_0 \left(\frac{E - E_g}{E_g} \right)^2 \quad (\text{V.3})$$

L'équation (V.1) illustre que le photocourant I est proportionnel à l'intensité d'absorption de photons. Un matériau qui a un faible coefficient d'absorption doit avoir une épaisseur plus grande par rapport à un matériau de plus grand coefficient d'absorption. En outre, on tient compte de la longueur d'onde d'absorption et de l'intensité lumineuse que reçoit chaque sous-cellule dans le spectre solaire [39-41].

V.2.3. Cellules photovoltaïques multijonction proposées

Notre but, est de proposer une conception et structure pour des cellules photovoltaïques multijonction à base de matériaux ternaires chalcopyrites tels que : le GaInP_2 , GaInAs_2 et le GaInN_2 . Notons que, notre proposition et conception est fondée sur les travaux et les recherches scientifiques actuels, basés sur les articles, les publications et les brevets récents et surtout, les efforts du laboratoire américain (*NREL*) [42] ainsi que la société (*Spectrolab*) [43] considérés comme leaders et pionniers dans ce domaine. Mais, il nous reste, toujours, d'optimiser les différents paramètres nécessaires pour la conception et la réalisation correcte de ce type de structures. C'est un domaine qui reste une cible désirée dans le futur. Parmi ces différents paramètres importants pour une conception correcte, on trouve l'accord de maille (*Lattice-matched*), les épaisseurs des couches (*Layers*) et l'ingénierie des énergies de gap (*Engineering Band Gap*). Donc, les structures proposées sont présentées dans les figures (V.9, V.12 et V.13).

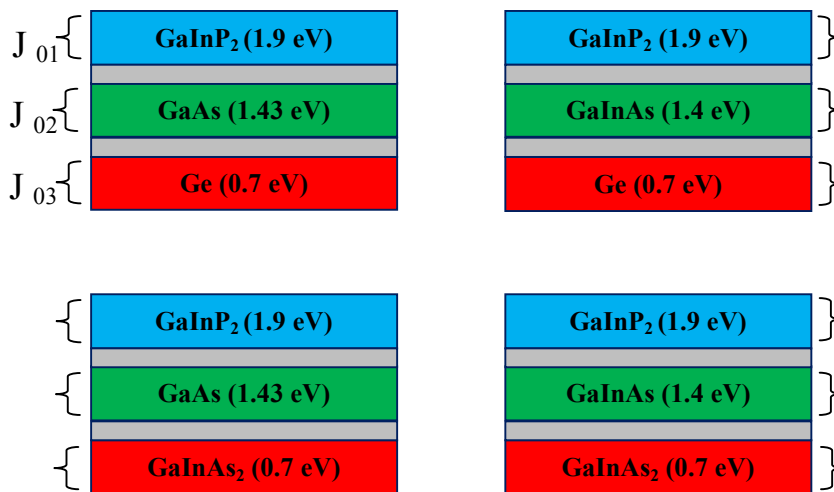


Figure.V.9. Deux structures proposées pour une cellule solaire triple jonction ($\text{GaInP}_2/\text{GaAs}/\text{GaInAs}_2$) et ($\text{GaInP}_2/\text{GaInAs}/\text{GaInAs}_2$).

La figure (V.9) illustre deux cellules photovoltaïques proposées avec trois jonctions, dont la première jonction PN est de type GaInP₂ sur une deuxième jonction à base de GaAs dans un premier cas, et le GaInAs dans l'autre cas. La troisième jonction est à base de GaInAs₂.

Tableau.V.5. le paramètre de maille et le gap d'énergie pour certains semi-conducteurs.

	a (Å)	Eg (eV)
Si	5,43	1,12
Ge	5,65	0,7
GaAs	5,65	1,43
GaN	4,52	3,2
GaInN₂	4,69	1,68
GaInP₂	5,66	~2
GaInAs₂	5,8	~0,7
GaInP	5,45	1,86
GaInAs	5,86	1,2 - 1,4
Al_xGa_{1-x}AS	5,65-5,663	~2

On a assuré entre chaque deux jonctions une jonction tunnel dans le but de faciliter le transport et le mouvement des porteurs de charges d'un côté. De l'autre côté, pour éviter la formation et la création d'une jonction PN inverse et pour assurer une faible résistance électrique. Les matériaux qui forment ce type de jonctions tunnel doivent être transparents avec un gap d'énergie important et fortement dopés.

On peut remarquer que on a un désaccord de maille entre le GaAs et le GaInAs₂ d'un côté, et entre le GaInP₂ et le GaInAs de l'autre côté. Pour corriger ce type de problème, ils ont utilisé une couche tampon entre ces deux jonctions en désaccord de maille, ou bien, des astuces technologiques pour résoudre ce type de problème comme la croissance métamorphique. Si on prend le premier cas (GaInP₂/GaAs/GaInAs₂), d'abord, les deux sous-cellules au sommet (en accord de maille) ont été crûes, ensuite, une couche tampon a été utilisée entre les deux sous-cellules, l'intermédiaire et l'inférieure, dans le but de surmonter le décalage et pour empêcher les dislocations.

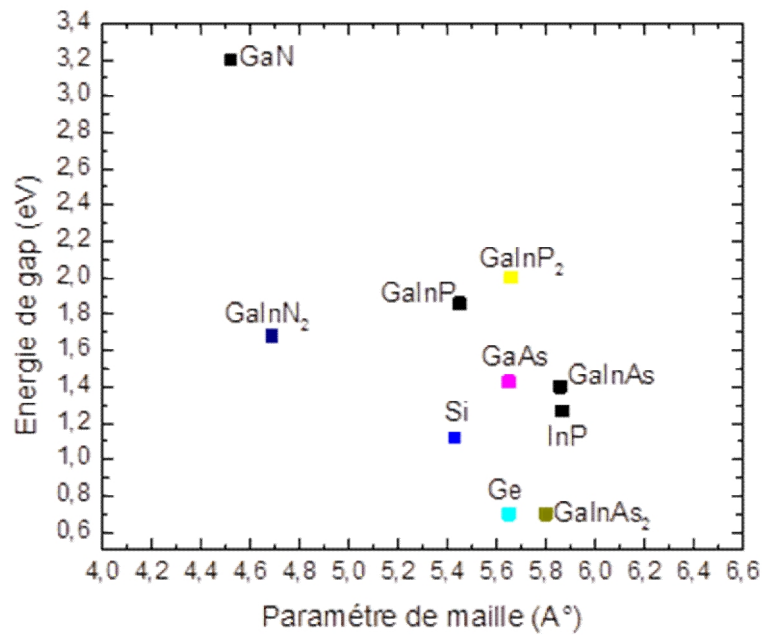


Figure.V.10. l'énergie de gap et le paramètre de maille des semi-conducteurs utilisées dans nos propositions.

Toutfois, il faut optimiser les autres paramètres intéressantes pour ce type des structures tels que :

1. le dopage (concentration) pour chaque couches.
2. l'épaisseur aussi pour chaque couches suivant l'absorption du matériau et l'accord ou bien le désaccord de maille entre les couches adjacentes (figure V.11).

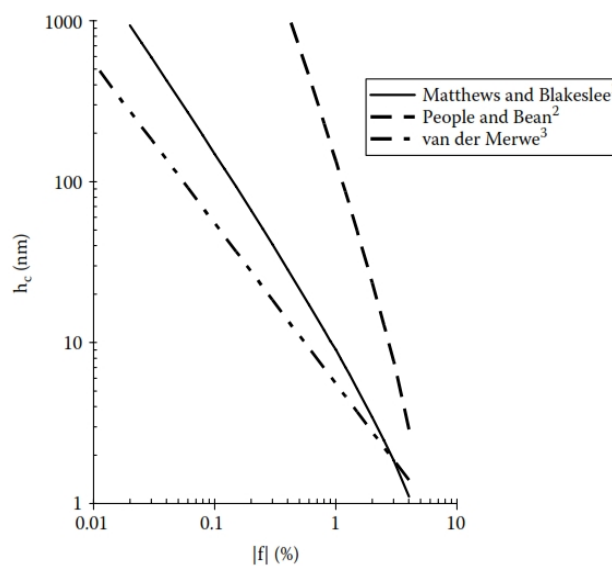


Figure.V.11. L'épaisseur critique de couche (*layer*) en fonction du désaccord de maille [44]. Les trois courbes ont été calculées en utilisant les modèles de *Mattheus et Blakeslee* [45], *People et Bean* [46] et *van der Merwe* [47].

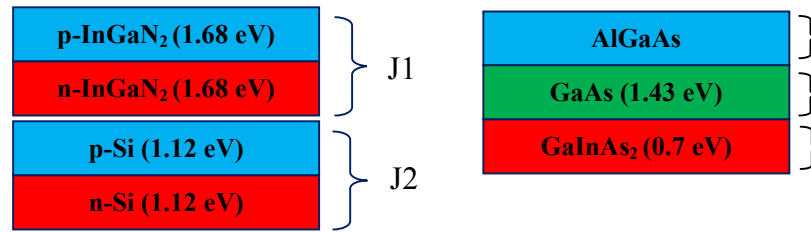


Figure.V.12. Deux structures proposées pour une cellule solaire à deux jonctions (GaInN_2/Si) et triple jonction ($\text{AlGaAs}/\text{GaAs}/\text{GaInAs}_2$).

Concernant les deux structures proposés suivant la figure (V.12), d'un côté, on a une structure à double jonctions PN, dont la première jonction est de type GaInN_2 sur une jonction de type Si. De l'autre côté on a une cellule PV à trois jonctions ($\text{AlGaAs}/\text{GaAs}/\text{GaInAs}_2$).

Il faut toujours optimiser et ajuster les différents paramètres intéressants pour ce type de structures comme l'épaisseur et le dopage pour chaque couche, l'accord de maille et l'accord du photocourant.

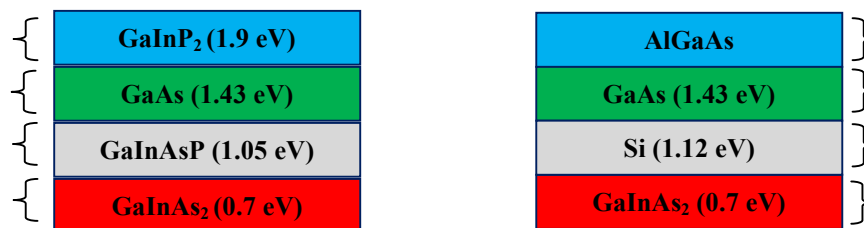


Figure.V.13. Des structures proposées pour une cellule solaire à quatre jonctions ($\text{GaInP}_2/\text{GaAs}/\text{GaInAsP}/\text{GaInAs}_2$) [à gauche] et ($\text{AlGaAs}/\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaInAs}_2$) [à droite].

En outre, on a proposé deux cellules PV à quatre jonctions à base des deux chalcopyrites le GaInP_2 et le GaInAs_2 sous la figure (V.13). La première cellule formée à partir de $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}/\text{GaInAsP}/\text{GaInAs}_2$ et la deuxième cellule composée à partir de $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaInAs}_2$. Toujours il faut optimiser les différents paramètres nécessaires pour ces structures. On a un désaccord de maille entre le GaInAs_2 et le Si d'un côté et entre le Si et le GaAs de l'autre côté, donc pour résoudre ce problème il faut utiliser des couches tampons ou bien jouer sur l'aspect technologique.

V.3. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté quelques notions sur les cellules solaires à base des semi-conducteurs *III-nitrures* et *III-V* de type monojonction et multijonction, qui sont considérées parmi les meilleures cellules à haute efficacité, par la suite, on a essayé de proposer d'autres structures à base des chalcopyrites GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂. Dans le but d'une bonne et correcte proposition et conception des cellules photovoltaïques, il nous a fallu optimiser les différents paramètres de la structure tels que l'accord de constante du réseau, les épaisseurs des couches ainsi que le dopage, l'ingénierie des énergies de gap (*Engineering Band Gap*) et l'accord du photocourant.

V.4. Références

- [1] Smail Berreh, "Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires AlGaInN et InGaAsN", Thèse de Doctorat, université de Sidi Bel Abbesse, (2006).
- [2] Hadis Morkoç, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices", Volume I, II, III, (Livres), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008).
- [3] Jacques I. Pankove et Theodore D. Moustakas, "Gallium Nitride (GaN) I, II, semiconductors and semimetals", (Livre), ACADEMIC PRESS, (1998-1999).
- [4] Ashraful Ghani Bhuiyan et al, IEEE journal of photovoltaics, vol. 2, no. 3, 2156-3381,(2012).
- [5] Omkar Jani et al, 0-7803-8707-4/05/, IEEE, (2005).
- [6] Omkar Jani et al, 1-4244-0016-3/06, IEEE, (2006).
- [7] Omkar Jani et al, Appl. Phys. Lett. 91, 132117 (2007); doi: 10.1063/1.2793180.
- [8] Omkar Jani et al, 978-1-4244-1641-7/08, IEEE, (2008).
- [9] X. Chen et al, phys. stat. sol. (a) **205**, No. 5, 1103 –1105 (2008) / DOI :10.1002/pssa.200778695.
- [10] Manoj Thosar et Manish Mathew, IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering (IOSR-JEEE) ISSN: 2278-1676 Volume 4, Issue 1 (Jan-Feb. 2013), PP 01-04.
- [11] S. Berrah, et al "Optical Properties of the cubic alloy (In,Ga)N", Physica E(2009), doi: 10.1016/j.physe.2008.11.009.
- [12] Omkar Jani, "Development of wide band gap InGaN solar cells for high-efficiency photovoltaics", Thèse Doctorat, Georgia Institute of Technology, (2008).
- [13] Omkar Jani et al, "Effect of phase separation on performance of III-V nitride solar cells", 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy, 2007.
- [14] C. Honsberg et al, "Novel High Efficiency Photovoltaic Devices Based on the III-N Material System", (Rapport -NREL-USA), NREL/SR-520-4690, 2008-2010.
- [15] H. Bennacer et al, " Multiphysics Modelling and Simulation for System Design and Monitoring", Springer International Publishing Switzerland, (2015), Doi: 10.1007/978-3-319-14532-7_19.

- [16] Qusay Assim Hanna Al-Naser et al, 2009 ISECS International Colloquium on Computing, Communication, Control, and Management, IEEE , 978-1-4244-4246-1, (2009).
- [17] B. Erol Sag'ol, Ulf Seidel, Nadine Szabo', Klaus Schwarzburg, and Thomas Hannappel," Basic Concepts and Interfacial Aspects of High-Efficiency III-V Multi-junction Solar Cells", CHIMIA (2007), 61, No.12.
- [18] Gavin Conibeer et Arthur Willoughby, "Solar Cell Materials-Developing Technologies", (Livre), John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [19] Natalya V. Yastrebova, "High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential", Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, April 2007.
- [20] J. M. Román, State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications, Advanced Photovoltaic Cell Design, 2004.
- [21] Charles R. Allen, Shi Liu, et Yong-Hang Zhang, IEEE, 978-1-4244-9965-6/11, (2011).
- [22] Natalya V. Yastrebova, "High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential", Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, April 2007.
- [23] J. M. Román, State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications, Advanced Photovoltaic Cell Design, 2004.
- [24] Wolf, M, Proceedings of the IRE (Volume: 48, Issue: 7), 1246 – 1263, DOI: 10.1109/JRPROC.1960.287647, (1960).
- [25] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 51 (2005) 1- 42, doi:10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.002.
- [26] Katherine A. Kim et al, IEEE, 978-1-4799-4881-9/14, (2014).
- [27] Mahieddine Emziane et Adam Sleiman, 2011 IEEE GCC Conference and Exhibition (GCC), February 19-22, 2011, Dubai, United Arab Emirates, 978-1-61284-119-9/11, IEEE, (2011).
- [28] Qusay Assim Hanna et al, 2009 ISECS International Colloquium on Computing, Communication, Control, and Management, 978-1-4244-4246-1/09/ IEEE, (2009).
- [29] P. Rhushi Prasad et al, JEST-M, Vol.1, Issue 1, (2012).
- [30] B. Burnett," The Basic Physics and Design of III-V Multijunction Solar Cells", NREL, (2002).
- [31] E.D. Jackson, Transactions on the Use of Solar Energy 5 (1958) 122.
- [32] J.J. Loferski, Proceedings of the 12th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 1976, p. 853.
- [33] N.A. Gokcen, J.J. Loferski, Solar Energy Materials 1 (24) (1979) 271.
- [34] C.H. Henry, Journal of Applied Physics 51 (1980) 4494.
- [35] N.P. Kim, R.M. Burgess, B.J. Stanbery, R.A. Mickelsen, J.E. Avery, R.W. McClelland, B.D. King, M.J. Boden, R.P. Gale, Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference 1988, pp. 457-461.
- [36] R.P. Gale, R.W. McClelland, B.D. Dingle, J.V. Gormley, R.M. Burgess, N.P. Kim, R.A. Mickelsen, B.J. Stanbery, Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 1990, pp. 53-57.
- [37] L.M. Fraas, J.E. Avery, Optoelectronic Devices Technology 5 (1990) 297-310.

- [38] M. Olsen, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler, Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, p. 777, (1988).
- [39] Lasladj Meriem, ‘‘Simulation numérique des cellules solaires de troisième génération pour des applications spatiales’’, Mémoire de magister, Université de Sétif, (2014).
- [40] Fox, M.: ‘‘Optical Properties of Solids’’, (Livre), Oxford University Press, New York (2001).
- [41] Boukortt, A. et al. Physica B 405, 763–769 (2010).
- [42] <http://www.nrel.gov/>
- [43] <http://www.spectrolab.com/>
- [44] John E. Ayers, ‘‘Heteroepitaxy Of Semiconductors Theory, Growth And Characterization’’, (Livre), Taylor & Francis Group, LLC, (2007).
- [45] J.W. Matheios, et A.E. Blakeslee, Defects in epitaxial multilayer, I. Misfit dislocations, J. Cryst. Growth, 27, 118 (1974).
- [46] R. People, et J.C. Bean, Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures, Appl. Phys. Lett., 47, 322 (1985); Appl. Phys. Lett., 49, 229 (1986).
- [47] J.H. van der Merwe, Crystal interfaces. II. Finite overgrowths, J. Appl. Phys., 34, 123 (1962).

Conclusion générale

Conclusion et perspectives

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs pour certaines applications technologiques en électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs potentielles et excellentes propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires.

Récemment, ce type de matériaux est largement utilisé pour élaborer des cellules solaires photovoltaïques en couches minces ou bien à multijonctions.

Au cours de cette thèse, on a essayé à comprendre les différentes propriétés optoélectroniques des composés chalcopyrites de la famille $III-III-V_2$ à l'aide d'une méthode de calcul quantique, dans le but de moduler et d'exploiter ces propriétés à la proposition des cellules solaires à base de ces chalcopyrites étudiées. Ce travail a permis de clarifier et d'éclaircir le statut actuel des calculs quantiques en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées. Les simulations *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales.

Donc, on a présenté dans ce travail, une étude *ab-initio* détaillée sur les propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés ternaires chalcopyrites de type $III-III-V_2$ (GaInX_2 avec $X = \text{P}, \text{As}$ et N) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (la DFT), avec une combinaison des approximations tels que : GGA-PBESol, Ev-GGA et TB-mBJ de *Tran et Blaha*.

Cette méthode est connue pour sa efficacité dans la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux par rapport aux données expérimentales.

Les propriétés structurales de l'état fondamental (a , c/a et u) de ces semi-conducteurs obtenues de nos calculs, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de même qu'avec d'autres calculs théoriques.

Pour les propriétés électroniques, la méthode utilisée nous a fourni une description excellente de la structure de bande d'énergie pour ces semi-conducteurs, le GaInP_2 , le GaInAs_2 et le GaInN_2 ou les gaps d'énergies sont de nature directe, avec les valeurs de 2.01, 0.30 et 1.68 eV respectivement, avec un bon accord avec les mesures expérimentales et les autres données théoriques.

Concernant les propriétés optiques, on a étudié la partie imaginaire ϵ_2 et la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique pour reproduire la constante diélectrique ϵ_0 et l'indice de réfraction n .

Aussi on a calculé le coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique pour chaque composé étudié correspondent aux deux polarisations ($E \perp c$ et $E // c$).

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux et particulièrement le GaInP_2 et le GaInN_2 sont des semi-conducteurs prometteurs pour des applications optoélectroniques et surtout comme de bons candidats pour les applications photovoltaïques. Dans ce contexte, quelques structures de cellules solaires photovoltaïques ont été proposées.

Alors, on a présenté quelques notions sur les cellules solaires multijonctions, qui sont considérées parmi les meilleures cellules de haut rendement, par la suite, on a essayé de proposer quelques structures à base le GaInP_2 et le GaInAs_2 , ainsi, le GaInN_2 . Les cellules qui on a proposé sont de type monojonction, deux, trois et quatre jonctions. Dans le but d'une bonne et correcte proposition et conception des cellules photovoltaïques, il nous a fallu optimiser les différents paramètres indispensables pour ces structures tels que l'accord de constante du réseau, les épaisseurs des couches ainsi que le dopage, et l'accord du photocourant.

Comme perspective à ces travaux, il serait intéressant de procéder à la simulation des structures proposées dans le but de valider ces propositions et deuxièmement pour optimiser les différents paramètres importants citer auparavant pour ce type des structures proposées comme l'accord de maille, les épaisseurs et les dopages des couches, pour obtenir un rendement élevé puis le passage vers l'élaboration et la fabrication de ces cellules photovoltaïques.