

N° d'ordre:

Année: 2018/2019

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBÈS

Faculté de Génie Electrique

Département d'électronique



**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTORAT EN SCIENCE**

Ecole Doctorale "**Matériaux et composants**".

OPTION

**"Matériaux et composants optoélectroniques"**

Présentée par

**Moufdi HADJAB**

Thème

ÉTUDE ET SIMULATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À  
RENDEMENT ELEVE

Thèse soutenue le: 08/11/ 2018

Devant le jury composé de:

Mr. S. BERRAH	Professeur à l'université de Bejaïa	Encadreur
Mr. H. ABID	Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès	Co-Encadreur
Mr. M. ANANI	Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès	Président
Mr. B. MERABET	M.C.A à l'université de Mascara	Examineur
Mr. M. SAHNOUN	Professeur à l'université de Mascara	Examineur

# Dedicated to:

إلى روح أبي - رحمه الله تعالى -

The soul of my father

إلى أمي - حفظها الله ورعاها -

My mother

إلى زوجتي

My wife

إلى جميع إخوتي وأخواتي

My brothers and sisters

إلى جميع أفراد عائلتي

My family

مفدي

# Remerciement

Ce travail était réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Appliqués AML (UDL-SBA) et Laboratoire de Maîtrise des Energies Renouvelables LMER (univ-A/Mira-Béjaia).

Je remercie **ALLAH** de m'avoir donné le courage, la force, la volonté et surtout la patience qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

J'exprime infiniment ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mes directeurs de thèse Mr. S. BERRAH (prof. à l'université A/Mira de Béjaia) et Mr. H. ABID (Prof. à UDL-SBA et Directeur du laboratoire de recherche des matériaux appliqués AML) pour leurs soutiens, encouragements, gentillesse, précieux conseils et leur dévouement d'avoir bien voulu me faire profiter pleinement de leurs compétences scientifiques et encore de leurs idées par les quelles ils m'ont orienté pour l'accomplissement de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr. M. ANANI (Prof. à UDL-SBA) qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements et ma plus vive gratitude à Mr. B. MERABET (M.C.A. à univ-Mascara) et Mr. M. SAHNOUN (Prof. à univ-Mascara), qui ont accepté d'examiner et de juger ce modeste travail.

Je remercie également tous les enseignants et les doctorants du Laboratoires AML-SBA et LMER-Bejaia et mes collègues; H. BENNACER, M. I. ZIANE et A. BENZINA.

# Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des figures et des tableaux.....	v
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
 <b>CHAPITRE I: CONCEPTS ET METHODE DE CALCULS</b>	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Equation de Schrödinger à un électron.....	5
I.3 L'approximation de Born–Oppenheimer.....	6
I.4 L'approximation de Hartree–Fock (électron libre).....	7
I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité {DFT}.....	8
I.5.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	9
I.5.1.1 La densité électronique.....	10
I.5.1.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.5.1.3. Les équations de Kohn-Sham.....	11
I.5.2 Traitement de l'échange et de la corrélation.....	12
I.5.2.1 Approximation de la Densité locale (LDA).....	12
I.5.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
I.5.2.3 L'approximation EV-GGA (Engel–Vosko).....	13
I.5.2.4 Le formalisme de l'approximation mBJ.....	14
I.6 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	15
I.7 Succès de la DFT.....	15
I.8 Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	16
I.8.1 La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW).....	17
I.8.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	17
I.8.1.2 Principe de la méthode LAPW.....	19
I.8.1.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	20
I.8.1.4 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	20
I.9 Le code de calcul Wien2K.....	21
I.9.1 L'initialisation.....	21
I.9.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	22
I.9.3 Détermination des propriétés.....	22
I.10 Conclusion.....	22



I.11	Références bibliographiques du Chapitre I.....	24
<b>CHAPITRE II: ETAT DE L'ART DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES</b>		
II.1	Introduction.....	26
II.2	Définition et historique du photovoltaïque.....	27
II.3	Spectre solaire et l'air masse.....	28
II.4	Fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques.....	29
	II.4.1 L'absorption du rayonnement solaire.....	29
	II.4.2 La conversion de l'énergie absorbée aux charges électriques libres.....	31
	II.4.3 La collecte des charges photogénérées.....	32
II.5	Caractéristiques électriques et paramètres d'une cellule photovoltaïque.....	33
	II.5.1 La courbe courant-tension (J-V).....	33
	II.5.2 Rendement quantique et réponse spectrale.....	36
	II.5.3 Choix de matériau de base.....	37
	II.5.4 Schéma électrique équivalent.....	38
II.6	Les différentes générations de cellules photovoltaïques.....	39
	II.6.1 Les cellules de 1 <sup>ère</sup> génération: cellules cristallines.....	39
	II.6.1.1 Les cellules en silicium monocristallin (c-Si).....	39
	II.6.1.2 Les cellules en silicium polycristallin (p-Si).....	40
	II.6.1.3 Les cellules en silicium microcristallin ( $\mu$ c-Si).....	40
	II.6.2 Les cellules de 2 <sup>ème</sup> génération: couches minces "thin films".....	40
	II.6.2.1 Les couches minces au silicium.....	41
	II.6.2.2 Les couches minces à base de CdTe.....	42
	II.6.2.3 Le diséléniure de cuivre, d'indium et de galium CIGS.....	42
	II.6.3 Les cellules de 3 <sup>ème</sup> génération: Multijonction, concentrations.....	43
	II.6.3.1 Le solaire photovoltaïque concentré.....	44
	II.6.3.2 Les constituants organiques (polymères).....	44
	II.6.3.3 Les cellules hybrides: thermique et photovoltaïque.....	44
II.7	Les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ .....	45
	II.7.1 Aspect technologique des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .....	46
	II.7.2 Structure d'une cellule CIGS.....	47
II.8	Conclusion.....	48
II.9	Références bibliographiques du Chapitre II.....	49
<b>CHAPITRE III: LES SEMICONDUCTEURS, III-V, II-VI ET I-III-VI<sub>2</sub> ET LEURS APPLICATIONS DANS LE DOMAINE OPTOELECTRONIQUE</b>		
III.1	Introduction.....	50
III.2	Structure atomique: généralités .....	50
III.3	L'état solide et structure de bandes.....	54
	III.3.1 Conducteur – isolant – Semiconducteurs.....	54
	III.3.2 Les matériaux semiconducteurs.....	56

III.3.3	Propriétés des semiconducteurs.....	57
III.3.3.1	Semiconducteurs intrinsèque.....	57
III.3.3.2	Semiconducteurs extrinsèque.....	57
III. 4	Propriétés électroniques.....	58
III.4.1	Structure de bandes.....	58
III.4.2	Semiconducteurs à gap direct et indirect.....	58
III.5	Propriétés optiques.....	60
III.5.1	Absorption fondamentale.....	60
III.5.2	Emission spontanée.....	61
III.5.3	Emission stimulée.....	61
III.6	Phénomène de recombinaison dans les semi conducteurs.....	61
III.6.1	Recombinaisons radiative et non radiative.....	61
III.6.2	Centres de recombinaison et niveaux pièges.....	61
III.7	Les Alliages semiconducteurs.....	62
III.7.1	Définition.....	62
III.7.2	Classification.....	62
III.7.3	La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages SC $AB_{1-x}C_x$ .....	63
III.8	Structure cristalline.....	63
III.9	Systèmes cristallins et réseaux de Bravais.....	64
III.9.1	Les sept systèmes cristallins.....	64
III.9.2	Les quatorze réseaux de Bravais.....	65
III.9.3	Les cristaux cubiques.....	66
III.10	Les semiconducteurs III-V.....	67
III.10.1	Propriétés des matériaux III-V.....	67
III.10.2	Structure cristalline des matériaux III-V.....	70
III.11	Les semiconducteurs II-VI.....	71
III.11.1	Propriétés des matériaux II-VI.....	71
III.11.2	Structure cristalline des matériaux II-VI.....	72
III.12	Les matériaux chalcopyrites.....	73
III.12.1	Définition du mot chalcopyrite.....	73
III.12.2	Les chalcopyrites de type I-III-VI <sub>2</sub> .....	73
III.12.3	Structure des chalcopyrites de type I-III-VI <sub>2</sub> .....	74
III.12.4	Applications des chalcopyrites I-III-VI <sub>2</sub> .....	75
III.13	Conclusion.....	75
III.14	Références bibliographiques du Chapitre III.....	76

**CHAPITRE IV: ÉTUDES DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES BINAIRES  
TERNAIRES ET QUATERNAIRES: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1	Introduction.....	78
IV.2	Aperçu sur la méthode de calcul utilisée.....	78
IV.3	Propriétés physiques de l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}As$ .....	79

IV.3.1	Détails de calculs.....	80
IV.3.2	Géométrie et optimisation du volume.....	81
IV.3.3	Les propriétés électroniques.....	84
IV.3.4	Les propriétés optiques.....	89
IV.4	Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ .....	94
IV.4.1	Détails de calculs.....	96
IV.4.2	Les propriétés structurales.....	97
IV.4.3	Les propriétés électroniques.....	97
IV.4.4	Les propriétés optiques.....	100
IV.5	Propriétés physiques de quaternaire chalcopyrite $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ .....	104
IV.5.1	Détails de calculs.....	104
IV.5.2	L'optimisation géométrique et structurale.....	105
IV.5.3	Les propriétés électroniques.....	106
IV.5.4	Les propriétés optiques.....	108
IV.6	Conclusion.....	111
IV.7	Références bibliographiques du Chapitre IV.....	112

**CHAPITRE V: SIMULATION NUMERIQUE DES CELLULES  
PHOTOVOLTAÏQUES EN COUCHES MINCES A BASE DES  
SEMICONDUCTEURS**

V.1	Introduction.....	115
V.2	État de l'art et objectifs.....	115
V.3	Présentation du logiciel de simulation AMPS-1D.....	117
V.3.1	Définition du logiciel.....	117
V.3.2	Bref historique.....	117
V.3.3	L'objectif de l'AMPS-1D.....	118
V.3.4	Capacité d'AMPS-1D.....	118
V.4	Structure de cellules photovoltaïques à base de CIGS.....	119
V.5	Méthodologie, modèle théorique et détails de simulation.....	121
V.6	Résultats de simulation et discussions.....	123
V.6.1	Diagrammes énergétiques.....	123
V.6.2	Influence de dopage de l'absorbeur CIGS ( $N_A/CIGS$ ).....	125
V.6.3	Influence de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS ( $W/CIGS$ ).....	125
V.6.4	calcul de l'efficacité quantique externe EQE.....	127
V.6.5	Calcul des caractéristiques J-V et P-V.....	129
V.7	Conclusion.....	131
V.8	Références bibliographiques du Chapitre V.....	132

<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	134
----------------------------------	-----

<i>Liste des publications et des conférences</i> .....	136
--	-----

# Liste des figures et des tableaux

## I. Liste des figures

Figure I.1	: Le nombre de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où les termes (a) " <i>First-Principles</i> " et (b) " <i>ab initio</i> " ont été introduits, les statistiques sont tirées à partir du base de donnée <i>ScienceDirect</i> .....	4
Figure I.2	: Le nombre total de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où le terme " <i>DFT</i> " a été introduit, les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée <i>ScienceDirect</i> .....	9
Figure I.3	: La largeur de bande interdite $E_g$ en eV (théoriques vs expérimentale), pour plusieurs semiconducteurs, matériaux et isolants à l'aide de diverses méthodes.....	14
Figure I.4	: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
Figure I.5	: Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	17
Figure I.6	: Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k).....	23
Figure II.1	: Le nombre de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où les termes (a) « <i>Solar cells</i> » et (b) « <i>Photovoltaic</i> » ont été introduits, les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée <i>ScienceDirect</i> .....	27
Figure II.2	: Le nombre de publications par année de quelques types (générations) des cellules solaires dans les derniers vingt ans, les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée <i>ScienceDirect</i> .....	28
Figure II.3	: Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.....	28
Figure II.4	: Représentation des spectres solaires AM0 et AM1.5 et des différentes molécules provoquant les principales atténuations.....	29
Figure II.5	: Transitions électroniques pour un gap direct et un gap indirect.....	31
Figure II.6	: Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, semi-conducteur et conducteur.....	32
Figure II.7	: Structure (a) et diagramme de bande (b) d'une cellule photovoltaïque.....	33
Figure II.8	: Caractéristique J-V sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.....	35
Figure II.9	: Réponse spectrale d'une cellule amorphe et d'une cellule cristalline.....	37
Figure II.10	: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque: modèle à deux diodes.....	38
Figure II.11	: Structure d'une cellule au silicium amorphe hydrogéné.....	41
Figure II.12	: Structure d'une cellule CdTe.....	42
Figure II.13	: Structure d'une cellule CIGS, (a) Module CIGS (couches minces), et (b) Image MEB de la tranche de la cellule CIGS.....	43

Figure II.14	: Meilleurs rendements réalisés par les différents types de cellules photovoltaïques au cours des dernières années 1975-2016.....	45
Figure III.1	: Le modèle atomique de Bohr illustrant les électrons en orbite autour du noyau. Les «queues» des électrons indiquent qu'ils se déplacent.....	51
Figure III.2	: Les deux atomes les plus simples: l'hydrogène et l'hélium.....	52
Figure III.3	: Le niveau d'énergie augmente à mesure qu'on s'éloigne du noyau de l'atome.....	53
Figure III.4	: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.....	54
Figure III.5	: La résistivité et la conductivité pour les métaux, semiconducteurs et les isolants.....	55
Figure III.6	: Structure cristalline de type diamant. Les sphères représentent les positions des atomes dans la maille.....	56
Figure III.7	: La structure de bande calculée pour (a) GaAs (direct) et (b) le AlAs (indirect), le calcul a été fait à l'aide du code Wien2k.....	59
Figure III.8	: Transitions inter bandes (a) directe, (b) indirecte.....	60
Figure III.9	: Le spectre électromagnétique.....	61
Figure III.10	: La convention adoptée pour décrire les réseaux cristallins.....	65
Figure III.11	: Les systèmes cubiques; (a) cubique simple, (b) cubique centré et (c) cubique face centrée... ..	66
Figure III.12	: Plans cristallographiques.....	66
Figure III.13	: Extrait de la classification périodique des éléments III-V.....	67
Figure III.14	: Évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.....	70
Figure III.15	: Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc-blende.....	70
Figure III.16	: Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-blende.....	71
Figure III.17	: Extrait de la classification périodique des éléments II-VI.....	71
Figure III.18	: trois structures de ZnO: (a) Zinc-blende, (b) Wurtzite et (c) Rocksalt.....	72
Figure III.19	: Structure Rocksalt de MgO.....	73
Figure III.20	: La structure cristalline du CuFeS <sub>2</sub> .....	73
Figure III.21	: Extrait de la classification périodique des éléments I-III-VI.....	73
Figure III.22	: Structure chalcopyrite.....	74
Figure IV.1	: Structures cristallines de type Zinc-blende pour (a) GaAs, (b) In <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> As, (c) In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As, (d) In <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> As et (e) InAs (1a×1b×2c super-cellule).....	80
Figure IV.2	: Variation de l'énergie totale calculée en fonction du volume de l'alliage In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As pour; a (x = 0.0), b (x = 0.25), c (x = 0.5), d (x = 0.75) et e (x = 1.0).....	82
Figure IV.3	: Variations du paramètre de maille avec les concentrations x pour l'alliage In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As, calculées par LDA et WC-GGA.....	83
Figure IV.4	: Variations du module de compressibilité en fonction des concentrations x pour l'alliage In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As avec LDA et WC-GGA.....	83
Figure IV.5	: Structures de bande et densité d'état totale (TDOS) pour l'alliage ternaire In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As: (x=0.25), b (x=0.5) and c (x=0.75) obtenus par l'approximation mBJ.....	85
Figure IV.6	: Variation du gap d'énergie en fonction de la concentration x de In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As accordé aux approximations LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ par rapport au modèle de Goetz et al. et données expérimentales.....	86
Figure IV.7	: Le spectre du rayonnement solaire par rapport à la variation du gap d'énergie.....	86

Figure IV.8	: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les alliages: a ( $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ), b ( $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ) et c ( $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ ) calculée avec mBJ.....	87
Figure IV.9	: À gauche; le contour en deux dimensions de la densité de charge dans le plan cristallographique (110). À droite; la distribution en trois dimensions de la densité de charge pour chaque concentration $x$ de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ obtenus par mBJ.....	88
Figure IV.10	: Les propriétés optiques; (a) $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$ , (b) $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$ , (c) $n(\omega)$ , (d) $k(\omega)$ , (e) $R(\omega)$ , (f) $\alpha(\omega)$ et (g) $\kappa(\omega)$ pour chaque concentration $x$ de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ obtenus par mBJ.....	91
Figure IV.11	: Structure cristalline de l'alliage $\text{Mg}_{0.625}\text{Zn}_{0.375}\text{O}$ (super-cellule).....	96
Figure IV.12	: Structures de bande relaxées de l'alliages $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ aux constantes de réseaux d'équilibre, pour a( $x=0.0$ ), b( $x=0.125$ ), c( $x=0.375$ ), d( $x=0.625$ ), e( $x=0.875$ ) et f( $x=1.0$ ) en utilisant mBJ-LDA.....	98
Figure IV.13	: Le gap d'énergie en fonction des concentrations Mg pour l'alliage $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ relaxé, en utilisant le mBJ-LDA, comparés aux données expérimentales.....	100
Figure IV.14	: Variation des constantes diélectriques statiques en fonction des gaps énergétiques pour l'alliage $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ relaxé, conformément le modèle de Penn.....	100
Figure IV.15	: Les propriétés optiques; (a), $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$ , (b, c) $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$ , (d) $n(\omega)$ , (e, f) $\alpha(\omega)$ (g, h) $\kappa(\omega)$ et (i) $R(\omega)$ pour les binaire ZnO, MgO et leur alliage ternaire $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour chaque concentration $x$ , en utilisant mBJ.....	103
Figure IV.16	: Représentation graphique des structures chalcopyrites du (a) $\text{CuInSe}_2$ , (b) $\text{CuGaSe}_2$ en 2D et 3D.....	104
Figure IV.17	: Variation de l'énergie totale en fonction du $c/a$ des chalcopyrites; a) $\text{CuInSe}_2$ et b) $\text{CuGaSe}_2$ .....	106
Figure IV.18	: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les chalcopyrites; a) $\text{CuInSe}_2$ et b) $\text{CuGaSe}_2$ .....	106
Figure IV.19	: Structure de bande et la densité d'état totale (TDOS) pour les chalcopyrites; a) $\text{CuInSe}_2$ et b) $\text{CuGaSe}_2$ obtenus par l'approximation mBJ.....	107
Figure IV.20	: Les propriétés optiques; (a), $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$ , (b) $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$ , (c) $n(\omega)$ , (d) $\alpha(\omega)$ et (e) $R(\omega)$ pour les ternaires chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ en utilisant mBJ.....	109
Figure V.1	: Fenêtre principale du logiciel AMPS-1D.....	117
Figure V.2	: Fenêtre principale du logiciel wxAMPS-1D.....	118
Figure V.3	: Structures schématiques de cellules solaires en couches minces basées sur CIGS: (a) avec une couche tampon de CdS; (b) avec une couche tampon de $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .....	120
Figure V.4	: Diagramme énergétique des deux cellules solaires en couches minces ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS.....	124
Figure V.5	: Les performances simulées; (a, b) $\eta$ et FF, (c, d) $J_{\text{sc}}$ et $V_{\text{oc}}$ , des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS en fonction des variations de dopage de la couche absorbante NA (CIGS).....	125
Figure V.6	: Les performances simulées; (a) $\eta$ , (b) FF, (c) $J_{\text{sc}}$ et (d) $V_{\text{oc}}$ , des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS en fonction des variations de l'épaisseur de la couche absorbante W (CIGS) sous illumination.....	126
Figure V.7	: Spectre de l'efficacité quantique externe des deux types de cellules solaires en fonction des	

	longueurs d'ondes pour différentes épaisseurs de la couche absorbante W (CIGS) sous illumination.....	127
Figure V.8	: Les caractéristiques électriques J-V et P-V, pour différentes épaisseurs d'absorbeur p-CIGS pour les deux cellules solaires en couches minces; (a) ZnO/CdS/CIGS et (b) ZnO/MgZnO/CIGS.....	128
Figure V.9	: Les caractéristiques électriques J-V et P-V optimisées et comparées avec des travaux théoriques et expérimentaux, pour les deux types de cellules solaires, sous illumination, en utilisant le wxAMPS-1D.....	130

## II. Liste des tableaux

Tableau III.1	: Exemples de semi-conducteurs de types : III-V et II-VI.....	56
Tableau III.2	: Le gap d'énergie pour quelques matériaux semiconducteurs.....	59
Tableau III.3	: Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais.....	68
Tableau III.4	: Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K.....	69
Tableau IV.1	: Le paramètre de maille $a$ , le module de compressibilité $B$ et sa première dérivé $B'$ pour les binaires GaAs et InAs et leurs alliages ternaire calculés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentales.....	84
Tableau IV.2	: Les valeurs du gaps énergétiques (Eg) calculés avec les approximations; LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ pour le $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et ses deux composés binaire GaAs et InAs, comparés avec d'autre résultats théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.	85
Tableau IV.3	: Constante diélectrique statique, indice de réfraction statique, la réflectivité statique, les points critiques de $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$ et les pics/les largeurs de $\kappa(\omega)$ pour GaAs, InAs et leurs alliages ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ calculés avec WC-GGA, EV-GGA et mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales.....	92
Tableau IV.4	: Les positions atomiques relaxées de Mg de l'alliage $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour différentes concentrations $x$ .....	97
Tableau IV.5	: Propriétés structurales relaxées; constant de réseaux $a$ , module de compressibilité $B$ et sa première dérivés de pression $B'$ selon l'approximation LDA pour ZnO, MgO et $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , comparé au résultats théoriques et expérimentales.....	98
Tableau IV.6	: Les valeurs du gap d'énergie relaxées (directe et indirecte) avec mBJ-LDA pour ZnO, MgO et leur alliage $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ comparées avec des travaux théoriques et expérimentales	99
Tableau IV.7	: Indice de réfraction statique, réflectivité statique et constante diélectrique statique, pour ZnO, MgO et leurs alliages ternaires $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ calculés avec mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.....	101
Tableau IV.8	: Propriétés d'équilibre: constantes du réseau $a$ et $c$ , rapport $c/a$ , paramètres internes $u$ , module de compressibilité $B$ et première dérivée du module compressibilité $B'$ . Ces résultats calculés par la LDA sont comparés avec des données expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.....	107
Tableau IV.9	: Les valeurs du gap d'énergie directe avec LDA et mBJ pour les chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ comparées avec des travaux théoriques et expérimentales.....	108

Tableau IV.10	: Constante diélectrique statique, réflectivité statique et indice de réfraction statique pour les ternaires chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ calculés avec mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.....	108
Tableau V.1	: Paramètres définis pour la simulation avec <i>wxAMPS-1D</i> .....	123
Tableau V.2	: Comparaison entre les résultants de simulation pour les deux types de cellules solaires, en utilisant le <i>wxAMPS-1D</i> .....	129



# Introduction générale

Le besoin énergétique mondial ne cesse de croître, cela est dû au développement et de la croissance économique d'une part et l'amélioration du niveau de vie d'autre part. Les énergies conventionnelles telles que le pétrole et le charbon, constituent une source de pollution et ne parviendront pas à subvenir à la demande des prochaines années, en effet selon des études réalisées, le pétrole sur la terre s'épuisera dans les quarante à soixante années à venir, alors que le gaz naturel et le charbon, leurs réserves trouveront leurs fins au cours des deux prochains siècles.

Le recours à d'autres sources d'énergie s'avère plus qu'une nécessité, afin de lutter contre le réchauffement climatique et la prise de conscience de la sauvegarde de l'environnement. Les énergies renouvelables constituent une source alternative intéressante pour réserver à la fois le confort des êtres humains et la qualité de l'air. Parmi celles-ci, l'énergie solaire apparaît comme une source prometteuse pour la production d'électricité. Cette énergie présente des avantages tels que la production directe d'électricité et un large potentiel d'installation sur les toits des bâtiments.

La production mondiale des cellules photovoltaïques (PV) a augmenté de 10 % en 2012, par rapport à 2011, malgré une baisse de 9 % des investissements dans l'énergie solaire, selon le rapport annuel sur l'état de l'énergie photovoltaïque ("PV Status Report") publié par le Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne. L'Europe a conservé sa place de chef de file en termes de nouvelles capacités installées, représentant 51.7 % (16.8 GW) des 30 GW installés dans le monde. La production de cellules et modules photovoltaïques est passée de 46 MW en 1990 à 38.5 GW en 2012. Selon l'institut allemand Fraunhofer, la capacité totale installée dans le monde a atteint 242 GW à la fin de 2015, qui était une année record. Elle était de 100 GW en 2012, de 134 GW en 2013 et de 178 GW en 2014, ce qui confirme une croissance soutenue du photovoltaïque (elle a été en moyenne annuelle de 42 % entre 2000 et 2015).

Les semiconducteurs entrant dans la fabrication de ces cellules solaires font l'objet de multiples recherches. Les premières technologies pour la fabrication des cellules photovoltaïques sont à base du silicium (Si) (avec ces trois façons; monocristallin, polycristallin et amorphe). Aujourd'hui, elles constituent plus de 90% du marché photovoltaïque mondial. En raison de leurs performances limitées (méthode de production très énergivore et très coûteuse), d'autres matériaux apparaissent comme compétitifs Si. En effet, le rendement commercial des modules se situe entre 12 et 17 % pour les cellules en Si-mono et Si-poly, et 5 à 10% pour le Si-amorphe (selon l'institut allemand Fraunhofer). Dans le but d'évaluer les performances des cellules solaires et de réduire le coût de ces cellules, plusieurs recherches sont dirigées vers d'autres technologies en exploitant d'autres nouveaux matériaux, dont on trouve la technologie des couches minces à base des semiconducteurs à structure chalcopyrite, de la famille CIGS (cuivre-

indium-gallium-sélénium) en raison de son gap énergétique optimal, ce qui leur permet d'absorber la majeure partie du rayonnement solaire.

Cependant, le choix du matériau pour la réalisation de nouvelles cellules solaires nécessite une connaissance préalable des propriétés structurales, électroniques et optique des matériaux, ceci nécessite une étude théorique qui est basée sur la modélisation en faisant appel à des méthodes du premier principe.

Les spécialistes de la modélisation ont développé des outils numériques de simulation utilisés en sciences des matériaux. Elle est bien souvent définie sous le nom de «laboratoire virtuel» permettant de prédire de nouveaux matériaux aux propriétés visées où l'expérience réelle fait défaut où qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. L'intérêt de la simulation numérique est le traitement de manière véritable des propriétés physiques des matériaux massifs et en couches minces et d'étudier de diverses possibilités qui se présentent pour les modéliser afin d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix possibles de leurs utilisations avec un coût minimum.

Dernièrement, la structure électronique dans les sciences des matériaux est devenue une tâche parmi les tâches les plus importantes nécessitant souvent l'aide d'ordinateurs pour effectuer des simulations numériques ou des calculs rapides et précises. La contribution des calculs du premier principe à la science des matériaux, la physique et la chimie est plus importante que jamais. Les principales raisons sont la progression régulière de la puissance de l'ordinateur et le progrès continu dans la méthodologie (à la fois l'efficacité et la précision des méthodes de calculs et ses approximations). Cependant, l'application de ces méthodes pour l'investigation des propriétés fondamentales des structures à semiconducteurs n'a pas été simple en raison de complexité de ces structures et le besoin d'un temps de calcul important. Il existe actuellement une grande variété de méthodes de calcul des structures électroniques. En outre, il existe un certain nombre de codes, pour chaque méthode de calcul, dont certaines sont open source et dont certaines sont exclusives ou payantes. La précision de chaque méthode dépend essentiellement de la relation entre l'énergie des électrons et de leur densité. Parmi les méthodes théoriques qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des calculs du premier principe (*ab-initio*), la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) a pris une large place à part. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appropriée à la modélisation des solides. Notez que d'autres codes de calcul connus tels qu'*Abinit*, *Pwscf* et *Vasp* sont ainsi basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et que quelques tests techniques de ces méthodes sont reproduits du FP-LAPW, avec la même approximation fonctionnelle d'échange et de corrélation. La méthode FP-LAPW est également disponible en plusieurs paquets, y compris *Elk* et *Wien2k*. Il est bien établi que la méthode FP-LAPW est fiable et a un pouvoir prédictif en raison de sa grande précision. Sa force vient de son traitement approprié de toutes les parties essentielles de calculs de structure électronique au sein de DFT, à savoir les fonctions de base numériques, traitement tout-électron et la bonne convergence qui peuvent être contrôlée dans la pratique par un seul paramètre (le nombre d'ondes planes). Si leurs résultats s'écartent des données expérimentales, la différence est en principe vient de la DFT.

Dans cette thèse, notre objectif vise à fournir une contribution à l'investigation des propriétés structurales (volume d'équilibre, paramètres de réseaux, module de compressibilité et

sa première dérivée), électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle et densité de charge) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption, réflectivité, conductivité optique et pertes d'énergie optiques) des composés binaires; GaAs, InAs, ZnO et MgO et ses alliages ternaires;  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ainsi que l'alliage quaternaire;  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [FP-LAPW] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul numérique Wien2k, afin d'effectuer une étude de simulation et de conception de nouvelles cellules photovoltaïques en couches minces à base de ces semiconducteurs

Pour cela nous avons organisé le travail en cinq chapitres;

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe des méthodes théoriques *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ainsi que cette dernière sera bien détaillée d'une manière assez simple afin de comprendre les notions de base de cette méthode. La FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2k, et ses approximations liées [l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche semi-empirique modifiée par Becke et Johnson (mBJ)] sont ainsi seront discutées.

Le deuxième chapitre, est consacré à la présentation de quelques notions de bases sur le rayonnement solaire, son application dans le domaine optoélectronique, le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques électriques principales, ainsi que les différentes générations et leurs technologies. Enfin, nous abordons les cellules à base des composés chalcopyrites basées sur la technologie des couches minces mises en œuvre pour améliorer les performances des cellules solaires.

Au cours du troisième chapitre, nous rappellerons les notions théoriques de base concernant la physique de l'état solide, par la suite nous décrirons brièvement les propriétés physiques fondamentales des matériaux semiconducteurs de la famille III-V et II-VI ainsi que les composés chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>, en se focalisant plus particulièrement sur l'application de ces matériaux dans le domaine électroniques et optoélectronique.

Le quatrième chapitre contient le détail de calcul numérique de nos composés binaires, ternaires et quaternaires à l'aide du code Wien2k, ainsi que les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et optiques et leurs interprétations physiques.

Le dernier chapitre de cette thèse englobe les résultats de simulation numérique des cellules photovoltaïques à hétérojonction basées sur des matériaux semiconducteurs de type II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>. Pour cela, Nous avons étudié l'influence de la densité de dopants et l'épaisseur de la couches absorbante sur les performances des cellules solaires tels que; les caractéristiques J-V et P-V, le rendement de conversion, le facteur de forme, la tension de circuit ouvert, la densité de courant de court circuit, et par la suite sur l'efficacité quantique externe pour les deux types de structures, par analyse, modélisation et simulation numérique des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS et ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/CIGS, en utilisant le logiciel de simulation wxAMPS-1D.

Enfin, on terminera par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, avec quelques suggestions d'extension possible à nos travaux de recherche.

# Chapitre I

## Concepts et méthode de calculs

### I. 1 Introduction

Au cours des dernières décennies, les techniques de calcul, visant à reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière, se sont nombreuses, multipliées et ont connu un développement considérable. Notamment, en termes des méthodes de premier principe (dites aussi les méthodes *ab initio*), devenues, aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des systèmes les plus complexes. Aussi, sont-elles un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, ainsi qu'elles ont pu, parfois, remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les Figures (I.1-a et b) montrent le nombre de publications scientifiques par année où les termes «*First-Principles*» et «*ab initio*» ont été introduits comme des mots clés. Les statistiques sont tirées à partir de la base de données *ScienceDirect*. Dans les deux figures, on remarque On remarque immédiatement qu'il y a une augmentation significative du nombre des articles publiés par année. La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de *Schrödinger* devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides.

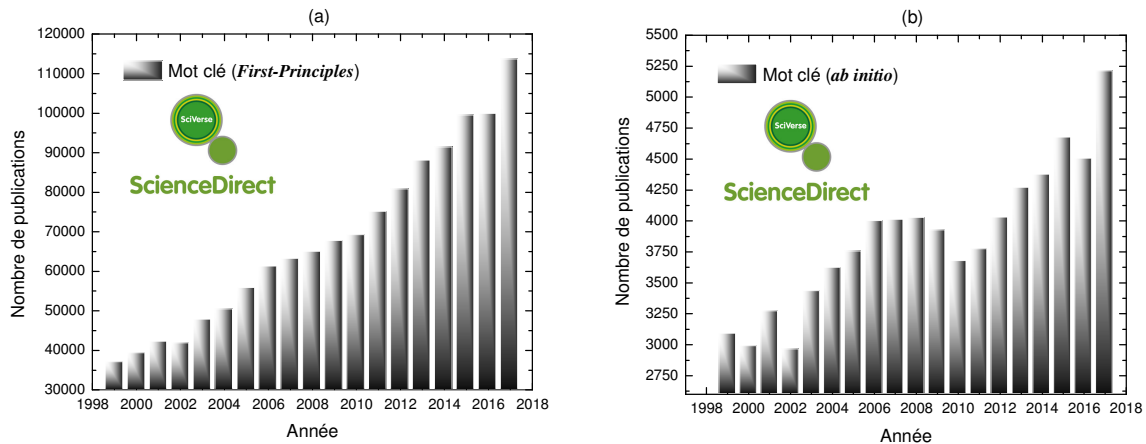


Figure I.1 Le nombre de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où les termes (a) "*First-Principles*" et (b) "*ab initio*" ont été introduits, les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée *ScienceDirect*.

Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de *Hartree-Fock* et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de ses différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe incluant l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer* qui consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques d'autre part. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) est ainsi exposée en détail dans ce chapitre.

## I.2. Equation de *Schrödinger* à un électron

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de *Schrödinger* (équation I.1) des états stationnaires:

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

Cette équation permet de rendre compte du comportement du système constitué de particules élémentaires ( $N$  électrons et  $M$  noyaux) [1-3]. Il sera possible d'étudier, grâce à cette équation, la structure atomique, la réactivité, etc., des molécules ou des solides, selon les applications.

Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation: l'opérateur Hamiltonien  $H$ , l'énergie totale  $E$  et la fonction d'onde  $\psi$ .

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $N$  particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps.

L'opérateur  $H$  représente les différentes contributions à l'énergie totale d'un système constitué de  $N$  électrons ( $\text{él}$ ) et de  $M$  noyaux ( $\text{noy}$ ), donc l'opérateur hamiltonien sera tel que:

$$H_{\text{total}} = T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + T_{\text{él}} \quad (\text{I.2})$$

Soit:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.3})$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ( $T_{\text{él}}$ ) pour les électrons et ( $T_{\text{noy}}$ ) pour les noyaux et la partie potentielle qui est définie par la contribution de l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ( $V_{\text{noy-él}}$ ) qui est une interaction stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons-électrons ( $V_{\text{él-él}}$ ) et entre noyaux-noyaux ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) sont répulsives et donc déstabilisantes.

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation car cela revient non seulement à des difficultés de calculs d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, du fait qu'à ce stade, l'opérateur hamiltonien est dépendant de  $(N+M)$  particules en interaction et que la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre de tels problèmes, qui concernent un grand nombre de particules. Ainsi, pour trouver une solution de l'équation de *Schrödinger*, il est indispensable de réduire ce système en un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de *Schrödinger* peut être décomposée en plusieurs équations où chacune d'elles ne décrit que le mouvement d'une seule particule, ce qui nous amène à faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [4].

### I.3. L'approximation de *Born–Oppenheimer*

L'approximation de *Born–Oppenheimer* se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés dans leurs sites respectifs. Dans ce contexte, l'énergie cinétique soit nulle ( $T_{noy} = 0$ ) et leurs énergie coulombienne ( $V_{noy-noy}$ ) due à leurs répulsions devient une constante

Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de *Schrödinger* d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système à  $N$  électrons ressentant uniquement le potentiel des noyaux qui sera considéré comme potentiel extérieur ( $V_{ext} \approx V_{noy-él}$ ). L'hamiltonien, ainsi simplifié, ne dépendra que des contributions de types mono-électronique ( $T_{él}$  et  $V_{noy-él}$ ) et bi-électronique ( $V_{él-él}$ ):

$$H_{total} = V_{noy-él} + V_{él-él} + T_{él} \quad (I. 4)$$

Soit:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I. 5)$$

On a donc réduit la complexité des équations, Le problème est maintenant purement électronique dont les vibrations du réseau sont négligées; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais la solution de l'équation (I.5) reste toujours difficile et il faut faire appel à d'autres approximations.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [5-7]. Son histoire revient à la première trentaine du XX<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [8]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés

#### I.4. L'approximation de *Hartree-Fock* (électron libre)

En 1927, *Hartree* [9] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques. En 1930, *Fock* [10] démontre que la méthode de *Hartree* ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde. En effet, d'après le principe d'exclusion de *Pauli*, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, c'est-à-dire, chaque électron se déplace dans un champ moyen créée par tous les électrons et tous les noyaux du système de manière à réduire le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'Hamiltonien est alors définie par la somme des Hamiltoniens  $H_i$  (chaque  $H_i$  décrit le comportement d'un seul électron):

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I. 6})$$

Avec: 
$$H_i = \frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(r_i) + \mu_i(r_i) \quad (\text{I. 7})$$

Tel que: 
$$u_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|r_i - R_0^k|} \quad (\text{I. 8})$$

Et: 
$$\mu_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_k}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I. 9})$$

$u_i(r_i)$  est l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans les champs de tous les noyaux  $k$  et  $\mu_i(r_i)$  est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif  $V_{eff}$  est la somme de deux contributions:

$$V_{eff} = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{I. 10})$$

Où:

$V_H$ : Le potentiel de Hartree.

$V_N$ : Le potentiel d'interaction électron avec tous autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de *Schrödinger*, on trouve:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.11})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2), \dots, \psi_N(r_N) \quad (\text{I.12})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I.13})$$

L'équation (I-12) est une solution de l'équation (I.11) mais ne respecte pas le principe de *Pauli* [11]. L'approximation de *Hartree-Fock* [12] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. La différence entre l'énergie réelle du système multiélectronique et l'énergie obtenue dans l'approximation de *Hartree* est celle représentant le reste des interactions électroniques, tels que l'énergie d'échange et de corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels paires d'électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I.14})$$

$\psi$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [13] composé de spin-orbitales monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(r_1, \dots, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Le terme  $(1/\sqrt{N!})$  en assure la normalisation de la fonction d'onde. Il est important de souligner qu'en construisant la fonction d'onde comme un seul déterminant de Slater, une partie de l'interaction électronique est négligée. Le modèle *Hartree-Fock* n'est, donc, qu'une simple approximation.

A ce niveau, les méthodes dérivées de l'approximation de *Hartree-Fock* sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. En outre, ces méthodes prennent en compte l'échange électronique, mais ignorent la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et le mouvement des autres. Cependant, une méthode moderne et, certainement, plus puissante i.e. la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), [**DFT: Density Functional Theory**], s'avère bien plus adaptée.

## I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité {DFT}

La théorie de la fonctionnelle de la densité «DFT» de son acronyme anglais «Density Functional Theory», est devenue l'une des méthodes les plus utilisées actuellement dans les calculs quantiques de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides. Les progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à des structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent «raisonnables». La Figure (I.2) montre le nombre de publications scientifiques dans les dernières années où le terme «DFT» a été introduit comme un mot clé. Les statistiques sont tirées à partir de la base de données *ScienceDirect*. Il est évident, dans cette figure, qu'il y a une augmentation notable du nombre des articles publiés par année.

L'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est sur ce concept qu'a été fondée la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier les systèmes électroniques. L'idée de base est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système) par une densité électronique unique à trois variables, de manière à ce que cette quantité soit plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono-corps, avec pour paramètre crucial, la densité électronique.



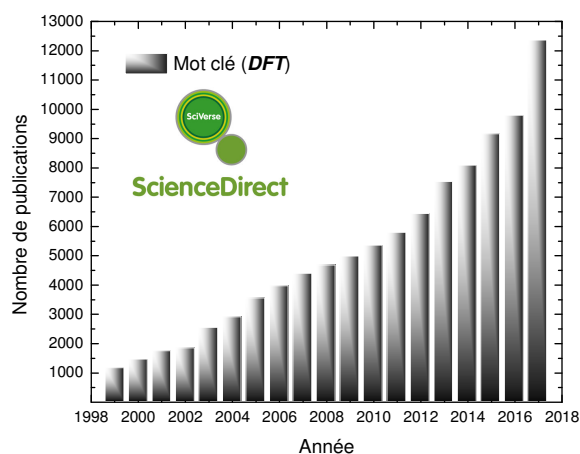


Figure I.2 Le nombre total de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où le terme "DFT" a été introduit, les statistiques sont tirées de la base de donnée *ScienceDirect*.

L'objectif central de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables tels que l'énergie totale et par suite les autres propriétés physiques.

L'évolution de la DFT est passée par de grandes étapes historiques; au début, les efforts de *L. H. Thomas* [14] et *E. Fermi* [15] en 1927, qui ont été les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité dans leurs modèles. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* [16] en 1929 avec un terme d'échange, un peu plus tard, *J.C. Slater* [13] proposera un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local, cette méthode appelée *Hartree Fock-Slater* utilisée essentiellement en physique du solide.

Le développement réel et pratique de la DFT a débuté avec les théorèmes *Hohenberg, Kohn et Sham* [6, 7] en deux temps, en 1964 et en 1965 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité. En 1998, *Walter Kohn* fut récompensé du prix *Nobel* de Chimie pour «son développement de la DFT».

### I.5.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie fonctionnelle de la densité est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock*.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de *Thomas* et *Fermi* qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il nous paraît essentiel de définir la quantité principale de cette théorie, à savoir la densité électronique ( $\rho$ ).

### I.5.1.1 La densité électronique

En identifiant les différentes contributions à l'Hamiltonien, on définit les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre, sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et représentée par la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique), et la densité électronique nous permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{I.16})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{I.17})$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $r$ .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique, basés sur cette quantité, ont été proposées. Mais c'est à *Hohenberg* et *Kohn* que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### I.5.1.2. Théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*.

- **Première théorème:** «L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $v_{ext}(r)$  donné»

*Hohenberg* et *Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.18})$$

- **Deuxième théorème:** «La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum et ce minimum correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental».

*Hohenberg* et *Kohn* montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.19})$$

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

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (I.20)$$

$$\text{Où:} \quad F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (I.21)$$

La fonction  $F[\rho(r)]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne nous donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(r)]$ .

**En résumé:** premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, l'énergie du système  $F[\rho(r)]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### I.5.1.3. Les équations de *Kohn-Sham*

En 1965, *Kohn et Sham* (KS) ont formulé la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Outre, ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(r)]$  s'écrit sous la forme:

$$E_{V_{ext}}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.22)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle, et celle des électrons non interagissants, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte toutes les deux dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de *Schrödinger* s'écrit alors:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (I.23)$$

$\psi_i$  est la fonction d'onde de l'électron  $i$ , Tel que:  $i = 1, 2, \dots, N$

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

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.24)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (I.25)$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (I.23), appelés équations de *Kohn et Sham*. La somme des

trois termes  $V_H+V_{xc}+V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

*Kohn* et *Sham* ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes quantiques et actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans ce cadre.

### I.5.2 Traitement de l'échange et de la corrélation

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes *Hartree-Fock* permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories:

- a) **L'effet d'échange:** encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde  $\psi$ .
- b) **La corrélation de coulomb:** Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $1/|r-r'|$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.
- c) **La Correction de Self-Interaction:** L'effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

#### I.5.2.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  au tour de l'électron considéré; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3 r \quad (I.26)$$

Où:

$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ . Où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  est obtenu par l'équation (I.27).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \quad (I.27)$$

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.29)$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}^{LDA}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (I.28)$$

Où:

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ : est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [17], *Ceperly et Alder* [18], *Perdew et Zunger* [19], *Kohn et Sham* [7], *Hedin et Lundqvist* [20] et *Perdew et Wang* [21].

La LDA ainsi construite, est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, [22].

### I.5.2.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (I.29)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ : étant la fonction d'échange et de corrélation. Et si en tenant compte de spin, l'équation (I.29) s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}] \quad (I.30)$$

Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes, on peut citer comme exemple celles de *Perdew et al.* (1992) [23], et *Perdew et al.* (1996) [24]. Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [25] et *Perdew* [26].

### I.5.2.3 L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune *Engel et Vosko* [27] ont montré que la GGA ne s'améliore pas 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 aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de *Hartree-Fock* ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [27] améliore le calcul du gap. Mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux [28].

#### I.5.2.4 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 modifié de *Becke-Johnson* (mBJ) [29], ce qui est probablement le premier potentiel semi-local qui donne des valeurs des énergies de gap plus proches par rapport l'expérimentale (voir Figure I.3). Le potentiel de l'approche mBJ-LDA comme il est proposé par *F. Tran et al.* [29, 30] est une version paramétrée du potentiel optimisé de *Becke* et *Johnson* (BJ) [31] dans le but à reproduire la forme de l'échange exact d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation LDA est ajoutée. L'échange-corrélation de *Becke-Johnson* modifier,  $E_{xc}^{mBJ}$  est proposé comme la suite [32]:

$$E_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c \left( E_x^{BR}(r) + (3-2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_c^{LDA} \quad (I.31)$$

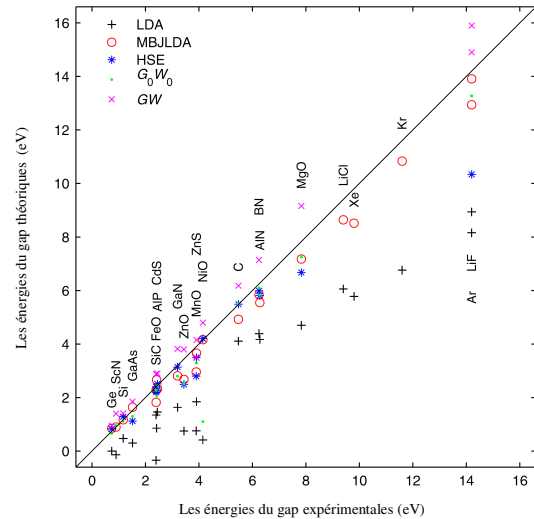
Où:  $c$  est un nombre fractionnaire réel,  $E_x^{BR}$  c'est l'énergie potentielle d'échange de *Becke* et *Roussel* (BR) [33],  $\tau_\sigma(r)$  c'est la densité d'énergie cinétique et  $\rho_\sigma(r)$  c'est la densité électronique [32].

La valeur de  $c$  est calculée auto-cohérente en utilisant l'équation (I.32);

$$c = \gamma + \beta \left( \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.32)$$

Où:  $\gamma$  (constant avec une valeur de -0.012) et ( $\beta = 1.023\sqrt{a_0}$ ) 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, et le Laplacien et la densité d'énergie cinétique comme entrée [32].

Figure I.3 La largeur de bande interdite  $E_g$  en eV (théoriques vs expérimentale), pour plusieurs semiconducteurs, matériaux et isolants à l'aide de diverses méthodes [32].



La force des divers termes est déterminé à partir d'une moyenne de  $(\nabla\rho/\rho)$  et donc pas d'entrée spécifique est nécessaire. De ce point, le formalisme de la mBJ-LDA, ce n'est pas une méthode semi- empirique, mais un Procédé de potentiel semi-local [32]. L'exactitude de cette approximation est démontrée à partir la Figure (I.3).

## I.6 Résolution des équations de *Kohn-Sham*

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (I.22) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I.33})$$

Où:

$\Phi_j(r)$ : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$ : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I.4). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I.34})$$

Où:

$H$ : représente la matrice Hamiltonienne.

$S$ : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.25).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.35})$$

Où:  $i$  représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

## I.7 Succès de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

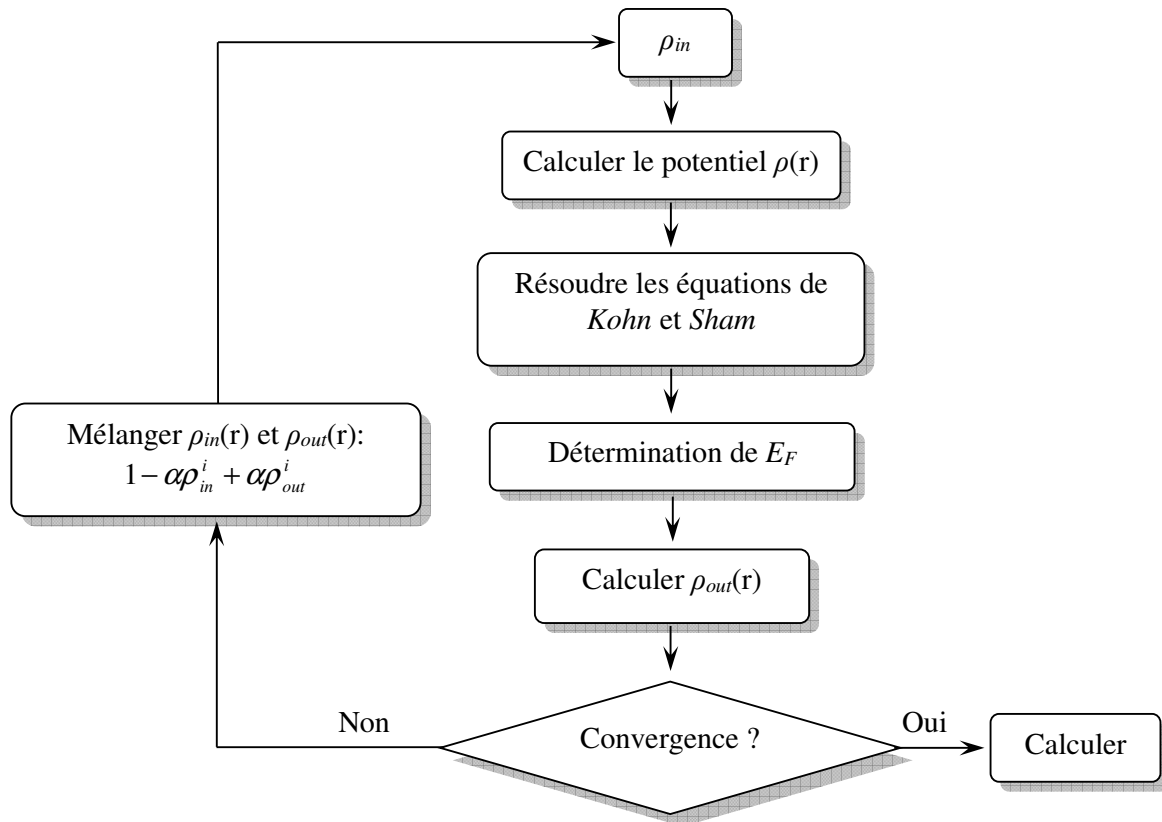


Figure I.4 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, ...etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,...etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer, une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

### I.8 Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.



- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de formules pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [34], [35], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [35, 36] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [37] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [38, 39] adaptés à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [40]: Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner un temps de calcul énorme.

### I.8.1 La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [38, 41, 42]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

#### I.8.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, *Slater* expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [37]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.5).

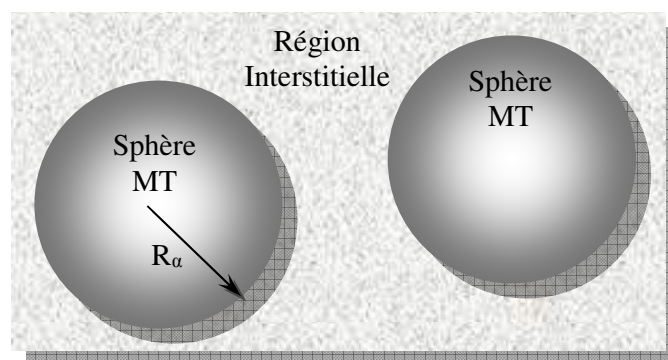


Figure I.5 Potentiel «Muffin-Tin» (MT)

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est de la forme:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.36})$$

Où,  $\Omega$ : Le volume de la cellule.  $C_G$  et  $A_{lm}$ : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$ : est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.37})$$

Où:

$V(r)$ : représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$ : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.37) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [40].

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

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{I.38})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $\mathbf{G}$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW's).

Les fonctions APW's sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l R_\alpha$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.38). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur d' $U_l R_\alpha$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [43] et par *Andersen* [40]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde

$\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.8.1.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.39})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.40})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I.41})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

*Takeda et Kubler* [44] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent

être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [45] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note:

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné ( $k$ ) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

### I.8.1.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat d' $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### I.8.1.4 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW*) [46] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.42})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.43})$$

La méthode FP-LAPW, développée par l'équipe de Schwarz, [47] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon  $R_{MT}$  (MT = Muffin Tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I.5), sont décrits par différents types de bases:

- **Région I:** Dans la sphère atomique  $mt$ , de rayon  $R_{MT}$ , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II:** Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « *cut-off* »  $R_{MT} \times K_{MAX}$  qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin ( $R_{MT}$ ) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = *Full Potential*) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul [48].

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FPLAPW [49].

## I.9 Le code de calcul Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [50]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [51], les minéraux [52], les surfaces des métaux de transition [53], les oxydes non ferromagnétiques [54], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [55].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [56], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [49]. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la Figure (I.6). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

### I.9.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent:

- **NN**: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART**: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY**: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN**: il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.
- **DSART**: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### I.9.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: il calcule les états et les densités de coeur.
- **MIXER**: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### I.9.3 Détermination des propriétés physiques

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

## I.10 Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Ce chapitre, est consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Comme nous avons vu les approximations de bases (l'approximation de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock) pour alléger l'équation de Schrödinger. Ainsi que nous avons mentionné les deux importantes approches: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) utilisé par la DFT. On termine ce chapitre par une illustration du code Wien2K, qui s'installe dans le seul système d'exploitation Linux, ou la méthode (FP-LAPW) est implémentée dans ce code de calcul numérique.

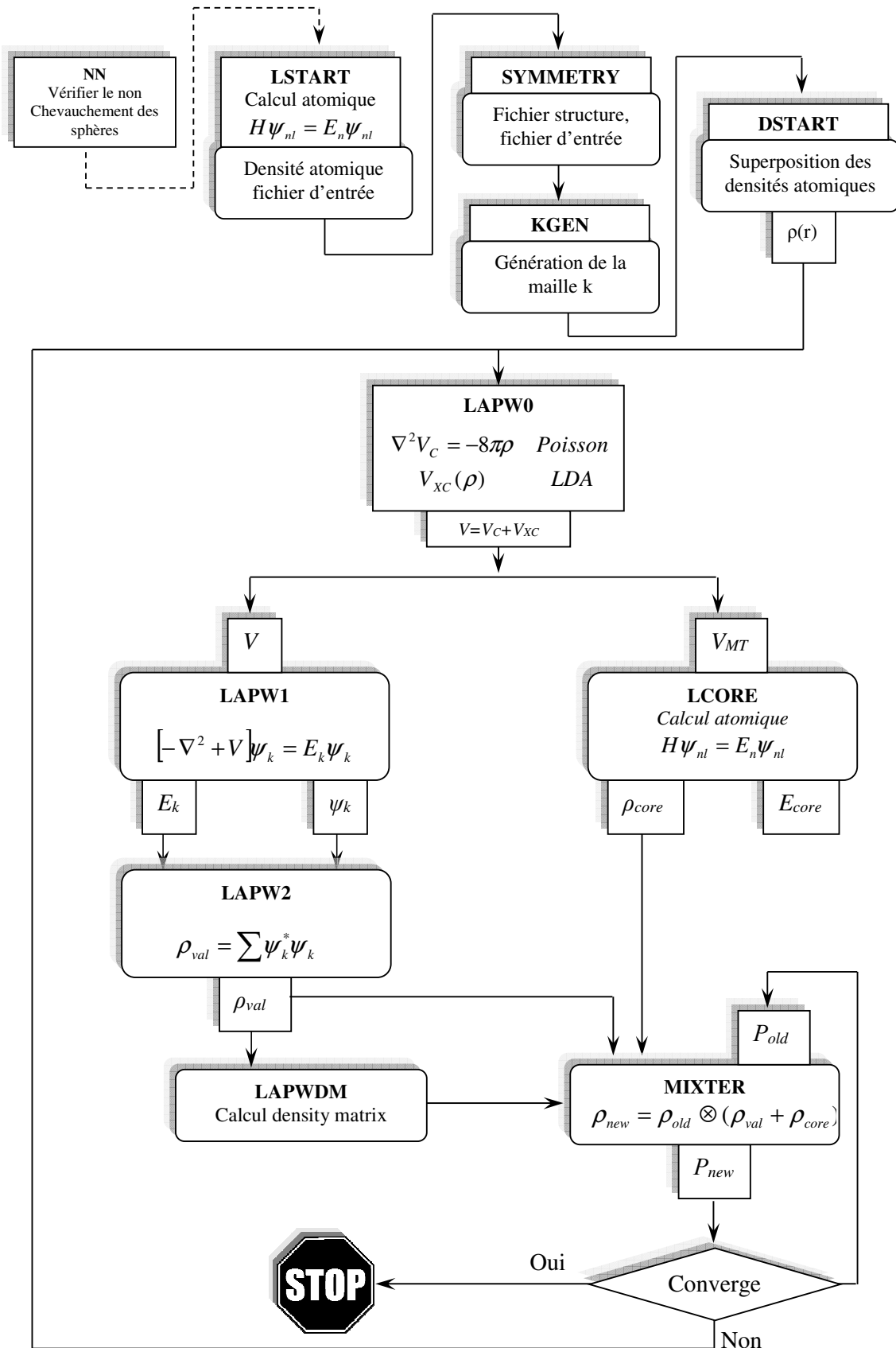


Figure I.6 Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k)

## I.11 Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] H. Razafinjanahary, thèse de Doctorat, Lyon, France, 1995.
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [3] X. Blace, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT, 2000.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87 (1927) 457.
- [5] O. Boudrifa, thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas, –Sétif – Algérie, 2017.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B 864.
- [9] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.*, 24 (1928) 89.
- [10] V. Fock, *Z. Phys.*, 61 (1930) 126; *ibid* 62 (1930) 795.
- [11] W. Pauli, *Z. Physik.*, 31 (1925) 765.
- [12] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2<sup>ième</sup> édition, CNRS Edition, 1999.
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34 (1929) 1293.
- [14] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 (1927) 542.
- [15] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48 (1928) 73.
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 123 (1929) 714.
- [17] E. Wigner, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 1001.
- [18] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [19] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 5048.
- [20] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C*, 4 (1971) 2064.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [22] D. Vanderbilt, *European Winter School: state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science*, 2001.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 6671.
- [24] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8800.
- [26] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, Academie Verlag, Berlin, 11, 1991.
- [27] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 13164.
- [28] H. Bennacer, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015.
- [29] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 226401.
- [30] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 83 (2011) 195134.
- [31] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 221101.
- [32] T. Das, thèse de Doctorat, université de Nantes, France, 2012.
- [33] A. D. Becke, M. R. Roussel, *Phys. Rev. A*, 39 (1989) 3761.
- [34] F. Bloch, *Z. Phys.*, 52 (1928) 555.
- [35] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, V2, Ch. 8, 1965.
- [36] C. Herring, *Phys. Rev.*, 57 (1940) 1169.
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 51 (1937) 846.
- [38] J. Korryng, *Physica*, 13 (1947) 392.
- [39] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.*, 124 (1961) 1786.
- [40] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 3060.
- [41] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [42] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 8858.
- [43] D. D. Koelling, G. O. Arbman, *J. Phys. F*, 5 (1975) 2041.
- [44] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F*, 5 (1979) 661.
- [45] D. Singh, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 6388.
- [46] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, 212 (1979) 662.
- [47] P. Riblet, thèse de Doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995.
- [48] B-E. N. Brahmi, thèse de Doctorat, Abou Bakr Bel-Kaïd –Tlemcen– Algérie, 2013.
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna university of Technology – Vienna – Austria, 2001.



- [50] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, – Vienna – Austria, 1993.
- [51] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 2051.
- [52] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81 (1996) 545.
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1387.
- [54] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 1038.
- [55] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3545.
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, – Vienna – Austria, 1997.

# Chapitre II

## Etat de l'art des cellules photovoltaïques

### II.1 Introduction

Depuis très longtemps, l'homme a cherché à utiliser l'énergie émise par le soleil, l'étoile la plus proche de la terre. Il fournit une énergie colossale à la Terre (10000 fois l'énergie nécessaire) sous forme d'énergie lumineuse, la plupart des utilisations sont directes comme en agriculture, à travers la photosynthèse, ou dans les diverses applications de séchage et chauffage, autant artisanale qu'industrielle. Cette énergie couvre une partie importante de la surface terrestre [1-4].

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque (PV) basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui consiste à produire une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. Bien que l'énergie photovoltaïque la plus jeune des énergies renouvelables, et devient de plus en plus une solution parmi les options énergétiques prometteuses avec des avantages comme l'abondance (disponibilité), l'absence de toute pollution et la disponibilité en plus ou moins grandes quantités en tout point du globe terrestre, et elle est souple et fiable [5].

La conversion photovoltaïque a été réalisée pour la première fois dans le laboratoire *Bell* en 1954 sur une simple jonction P-N au Silicium. Par suite, plusieurs semi-conducteurs ont été utilisés pour cet objectif. L'application terrestre et spatiale de ces matériaux en photovoltaïque dépend fortement de leurs propriétés optoélectroniques et thermiques. Ces deux applications sont très importantes, notamment, l'application spatiale pour alimenter les satellites en électricité utilisés dans plusieurs domaines (télécommunication, militaires, météorologie,...). L'application terrestre ayant ainsi un impact important sur l'éclairage des routes désertiques, les signalisations dans les ports, l'alimentation des habitations et des radars isolés.

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous aborderons d'abord quelques notions sur la source d'énergie exploitée dans le domaine photovoltaïque: le rayonnement solaire et l'air masse. Nous décrirons ensuite le fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques standards, leurs caractéristiques principales, ainsi les différentes générations limitant leurs rendements. Enfin, nous étudierons les cellules à base de CIGS basées sur la technologie des couches minces mises en oeuvre pour améliorer les performances des cellules solaires.

## II.2 Définition et historique du photovoltaïque

Le terme «photovoltaïque», souvent abrégé par les lettres PV, a été formé à partir des mots «photo», un mot grec signifiant lumière, et «Volta», le nom du physicien italien *Alessandro Volta*, qui a inventé la pile électrochimique en 1800. L'effet photovoltaïque, c'est la conversion directe de l'énergie solaire en électricité. Les cellules solaires photovoltaïques sont des semi-conducteurs capables de convertir directement la lumière en électricité. Cette conversion, appelée effet photovoltaïque. L'histoire du PV remonte en 1839, lorsque le physicien français *Antoine César Becquerel* découvrait le principe photovoltaïque. L'effet photovoltaïque en tant que tel a été découvert en 1887 par le physicien allemand *Heinrich Rudolf Hertz* [6]. C'est *Albert Einstein*, le premier qui a pu expliquer le principe du photovoltaïque en 1923. En 1955, des chercheurs américains (*Chapin, Fuller, Pearson* et *Prince*) travaillant pour "les laboratoires Bell Telephone", développent une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6 %. En 1959, le premier satellite alimenté par des piles PV fut lancé. La première maison avec une installation photovoltaïque a vu le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique. Alors, en 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourue 4000 kilomètres en Australie [7]. Aujourd'hui, avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production, le marché photovoltaïque s'est considérablement développé. Durant ces vingt dernières années, il a progressé de 20 % à 25 % par an atteignant 427 MW en 2002. Néanmoins, le photovoltaïque représente moins de 0.1 % de toute la production énergétique mondiale [8].

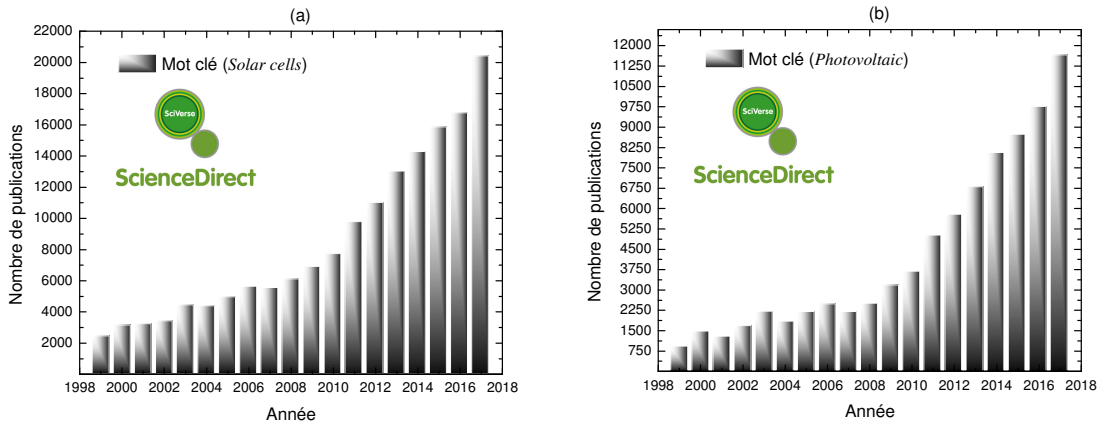


Figure II.1 Le nombre de publications par année depuis 1999 jusqu'à 2017, où les termes (a) «Solar cells» et (b) «Photovoltaic» ont été introduits, les statistiques sont tirées à partir de la base de donnée *ScienceDirect*.

Les Figures (II.1 a et b) montrent le nombre de publications scientifiques par année où les termes «Solar cells» et «Photovoltaic» ont été introduits comme des mots clés. On remarque, qu'il y a une augmentation considérable du nombre des articles publiés par année.

En outre, Il y a une grande croissance du nombre de publications scientifiques de quelques types (générations) des cellules solaires au cours des derniers vingt ans, ce qui concerne l'étude des cellules solaires de la deuxième génération (les cellules solaires en couches minces) ceci est illustré dans la Figure II.2. Les statistiques sont tirées à partir de la base de données *ScienceDirect*.

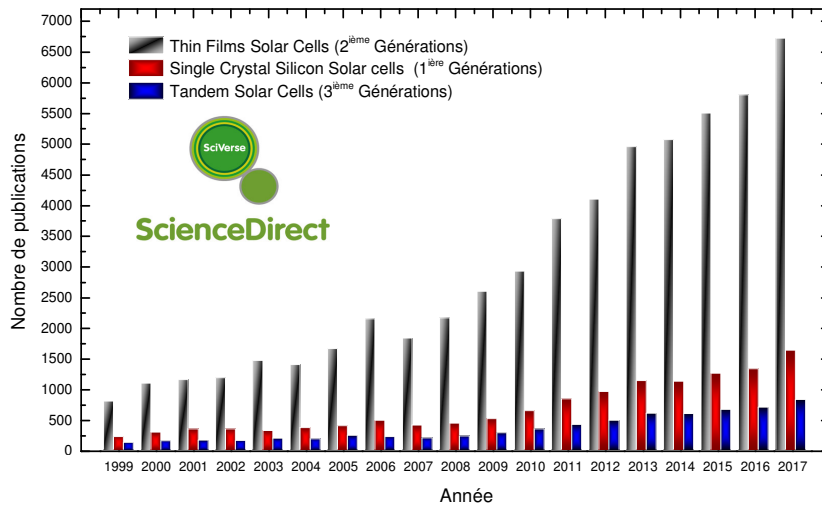


Figure II.2 Le nombre de publications par année de quelques types (générations) des cellules solaires dans les derniers vingt ans, les statistiques sont tirées à partir de la base de données *ScienceDirect*.

### II.3 Spectre solaire et l'air masse

Le soleil est une étoile de forme pseudo-sphérique dont le diamètre atteint 1391000 Km. Il est situé à une distance moyenne de 149598000 Km de la terre (Fig. II. 3). Le soleil est constitué principalement de gaz, dont la fusion continue produit une quantité d'énergie phénoménale. La fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium permet en effet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin. Cette énergie se traduit par l'émission d'un rayonnement composé de longueurs d'ondes; de 0.2  $\mu\text{m}$  (l'ultraviolet) à 3  $\mu\text{m}$  (l'infrarouge lointain) [9-11].

Hors atmosphère le rayonnement (Longueur d'onde  $\lambda$  en mètre) émis par le soleil (AM0) est constitué de [10]:

- 9% d'UV ( $0.1 < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$ )
- 43% de visible ( $0.4 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$ )
- 48% d'infrarouges ( $0.75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$ )

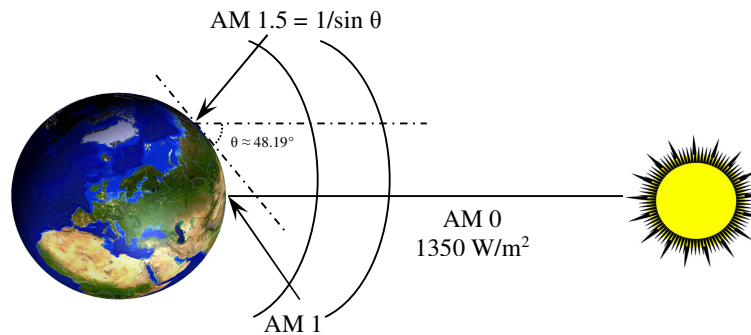


Figure II.3 Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.

La lumière peut être considérée sous forme d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde  $\lambda$  ou sous forme de corpuscules (appelés photons) dotées d'une énergie propre  $E_{ph}$  qui répond elle même à la relation suivante:

$$E_{ph} = h\nu = h.c / \lambda \tag{II.1}$$

Dans laquelle  $h$  représente la constante de Planck [J.s],  $\nu$ : la fréquence [ $s^{-1}$ ] et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide [ $m.s^{-1}$ ].

La dualité (onde électromagnétique et particules) de la lumière est essentielle dès lors que l'on souhaite comprendre les interactions rayonnement-matière; les phénomènes intervenant dans l'absorption de la lumière et la conversion photoélectrique dépendent à la fois de l'énergie et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Ainsi, on définit le phénomène d'absorption de la lumière par un matériau par la loi de *Beer-Lambert* (relation II.2) où le coefficient d'absorption  $\alpha$  (en  $m^{-1}$ ) est lui même défini par la relation II.3.  $k$  est le coefficient d'extinction du matériau qui dépend lui aussi de la longueur d'onde du rayonnement [12]:

$$I = I_0 \cdot \exp(-ax) \quad (\text{II.2})$$

$$a = 4\pi k / \lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec  $I_0$ : Intensité de la lumière incidente (W),  $I$ : Intensité de la lumière sortante (W) et  $x$ : Longueur du trajet optique (m)

La distribution des radiations lumineuses émises par le soleil est déterminée par la température de la surface de ce dernier, à savoir 5800 K environ. Les matériaux photovoltaïques réagissent différemment selon la longueur d'onde de la lumière à laquelle ils sont soumis. La connaissance de la distribution en longueur d'onde de l'énergie solaire s'avère donc primordiale. La Figure II.4 représente les spectres solaires [1, 13, 14].

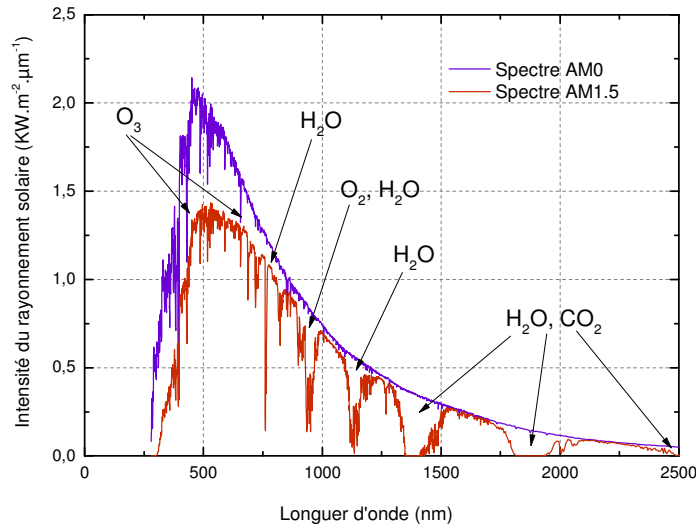


Figure II.4 Représentation des spectres solaires AM0 et AM1.5 et des différentes molécules provoquant les principales atténuations.

L'énergie par unité de surface où irradiance, fournie par le soleil, hors atmosphère et sous incidence normale, est constante, voisine de  $1.36 \text{ kW.m}^{-2}$ . Afin d'établir un système de référence, la notion d'air masse (AM) a été introduite. L'air masse prend en compte l'angle  $\theta$  formé par le soleil par rapport au zénith.  $AM=1/\cos\theta$ . AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère, AM1 correspond à une position du soleil au zénith du lieu d'observation. Le spectre AM1.5, correspondant à un angle du soleil de  $48,19^\circ$  par rapport au zénith, est le plus couramment utilisé (Figure II.3). L'ensemble des rayons lumineux correspondant est arrondi à  $1 \text{ kW.m}^{-2}$ . La traversée de l'atmosphère induit une atténuation non négligeable de l'énergie incidente. Cette

atténuation est due aux phénomènes d'absorption par les molécules de l'atmosphère ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  pour l'essentiel) [13].

## II.4 Fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques

Le principe de fonctionnement des cellules solaires repose sur l'effet photovoltaïque et permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique au sein de matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure [15,16]. L'effet photovoltaïque provoque, sur certains matériaux, l'émission d'une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Pour cela, il faut d'abord que l'énergie des photons incidents soit transmise à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau [12]. Cette conversion d'énergie peut se diviser en trois étapes clés: (i) l'absorption du rayonnement solaire (photons) dans le matériau, (ii) La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres et (iii) la collecte des charges photogénérées dans un circuit électrique extérieur [17-19].

### II.4.1 L'absorption du rayonnement solaire

L'absorption des photons dans un matériau conducteur ou semi-conducteur permet en effet la libération d'une certaine quantité de porteurs libres. Ce mécanisme de photogénération peut être représenté à l'aide d'une caractéristique importante du matériau, dite le gap. C'est l'écart entre le maximum de la bande de valence ( $B_v$ ) et le minimum de la bande de conduction ( $B_c$ ) d'un matériau. La  $B_v$  est présumée être entièrement occupée par des électrons, et la  $B_c$  entièrement vide [10, 15, 20]

Il existe deux types de gap: le gap direct et le gap indirect [20].

- ⊗ **Gap direct:** Lorsque le minimum de la bande de conduction  $B_c$  et le maximum de la bande de valence  $B_v$  correspondent à la même valeur du vecteur d'onde ( $k$ ), le gap est direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives. Le GaAs et le MgO sont des exemples de matériaux à gap direct (voir la Figure II.5-a)
- ⊗ **Gap indirect:** cette fois-ci, sur la Figure II.5-b on remarque que la transition des extrema des bandes ne se fait pas verticalement mais de façon oblique: les transitions électroniques sont non radiatives. A énergie égale ou un peu supérieure à celle du gap, il n'est possible d'absorber le photon que grâce à l'intervention d'un phonon. Ce qui ajoute une nouvelle condition à l'absorption et diminue ainsi grandement ses probabilités. Le ZnO est un exemple de semi-conducteur à gap indirect.

A l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondant à des états situés dans la  $B_v$  et sont dits «liés». Un photon incident, dont l'énergie  $h\nu$  est supérieure à l'énergie de gap  $E_g$  du matériau, peut permettre le passage d'un électron de la  $B_v$  à la  $B_c$ . On considère alors que l'électron ayant rejoint la bande de conduction est excité, et qu'il laisse un trou (équivalent à une charge positive) dans la bande de valence. La paire électron-trou créée forme un exciton. Le transfert d'énergie entre le photon incident et l'électron de la  $B_v$  respecte les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement [10,15].

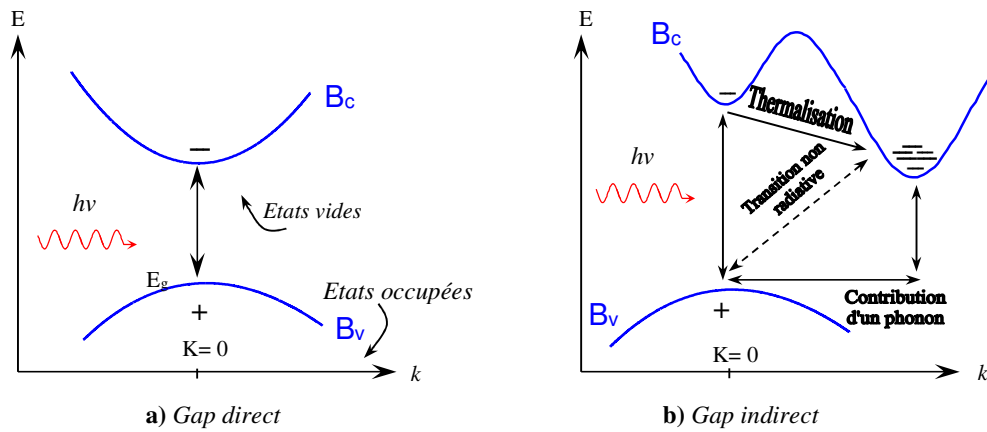


Figure II.5 Transitions électroniques pour un gap direct et un gap indirect.

#### II.4.2 La conversion de l'énergie absorbée aux charges électriques libres [20]

Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons périphériques des atomes. Ces électrons seront alors, si l'énergie apportée par le photon est supérieure à celle du gap du matériau, libérés de l'attraction de l'atome. Il y aura, par conséquent, création d'un électron libre et d'un trou. Un trou correspond au comportement d'une bande entièrement pleine privée d'un électron. Pour simplifier, on assimile ce comportement à celui d'une charge positive dans une bande entièrement occupée. La circulation des électrons dans un sens et des trous dans l'autre, forme un courant électrique, lorsqu'une charge est branchée.

Ce phénomène peut être mis en jeu dans les semiconducteurs. Pour les isolants, soit le gap est très large et il est quasi impossible d'engendrer des paires électron-trou, c'est le cas du diamant par exemple, soit le nombre de défauts, très grand en raison de la structure amorphe du matériau, est tel que les porteurs sont constamment piégés et ne peuvent donc pas créer de courant par leur déplacement, c'est le cas du verre. Dans le cas du verre, la représentation schématique des diagrammes de bandes (Figure II.6) de l'isolant n'est en réalité pas juste car, de part sa structure amorphe, les électrons ne respectent pas le schéma de bande. Ce schéma permet néanmoins de bien comprendre la difficulté de porter un électron dans la bande de valence pour les isolants. Dans le cas du diamant si on peut engendrer des porteurs dans la bande de conduction leur mobilité est extrêmement grande et la conductivité est très grande également. Pour les conducteurs, il existe déjà une forte densité d'électrons totalement libres.

On voit clairement sur Figure II.6 qu'il faut fournir une énergie au moins égale à celle du gap, qui est dépendant du matériau, pour faire monter un électron de la bande de valence à la bande de conduction et avoir création d'une paire électron-trou. De plus, l'énergie du photon supplémentaire à celle du gap, sera convertie en chaleur. On a donc création d'une paire d'électron-trou par photon au maximum. Il y a donc deux phénomènes qui limitent le rendement théorique:

- ⊗ L'impossibilité de convertir des photons d'énergie inférieure au gap optique. Le gap optique représente l'énergie minimum requise à un électron de la bande de valence pour accéder à la bande de conduction.
- ⊗ La perte de l'énergie du photon qui dépasse celle du gap optique.

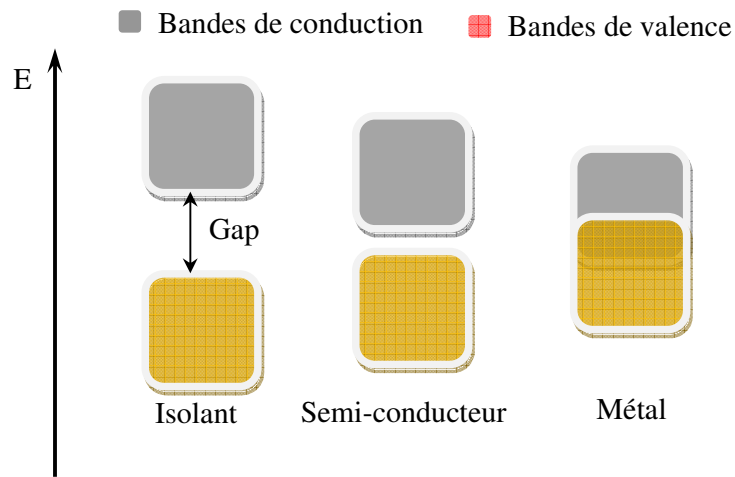


Figure II.6 Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, semi-conducteur et conducteur [20].

### II.4.3 La collecte des charges photogénérées

Les contacts métalliques permettent la collecte des charges vers le circuit extérieur: ils se présentent sous forme de grille sur la face avant, et généralement pleine plaque sur la face arrière [21].

Le fait de créer des paires électron-trou ne suffit pas car celles-ci peuvent se recombiner naturellement provoquant uniquement de l'énergie thermique. Il faut séparer les charges pour qu'elles puissent circuler sans se recombiner. Une solution est de créer un champ électrique dans le matériau. Pour cela, on dope une partie d'un semi-conducteur en atomes ayant un électron de valence supplémentaire par rapport à l'atome du semi-conducteur. Il y aura, dans cette partie de semi-conducteur, un excédant de charges négatives. Cette partie sera par conséquent donneuse d'électrons. On dit qu'elle est dopée de type  $n$ . Une autre partie de semi-conducteur sera dopée en atomes ayant un électron de valence de moins que l'atome du matériau semi-conducteur. Il y aura cette fois un excédant de charges positives. Le matériau deviendra alors accepteur d'électrons. On dit qu'il est dopé de type  $p$ . Par conséquent, une cellule photovoltaïque comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électron. [20, 22]

La jonction de ces deux zones va entraîner la création de la zone de charge d'espace (ZCE). C'est dans cette zone que les porteurs sont séparés [21].

La mise en contact de ces deux zones provoquera un champ électrique. En effet, les charges négatives excédentaires du matériau dopé  $n$  chercheront à rejoindre les charges positives du matériau dopé  $p$ . Et inversement pour les charges positives excédentaires du matériau  $p$ . On réalise ainsi ce que l'on appelle une jonction  $p-n$ , c'est-à-dire une barrière de potentiel dans le semi-conducteur. Les types de barrières les plus communes sont l'homojonction (jonction  $p-n$  dans le même semi-conducteur), l'hétérojonction (jonction  $p-n$  entre deux matériaux semi-conducteurs différents) et les barrières Schottky (contact entre un métal et un semi-conducteur). La hauteur de barrière de potentiel et donc l'intensité du champ électrique sont diminuées par polarisation de la jonction en direct qui permet le passage de porteurs. Une polarisation inverse augmentera la hauteur de barrière. Le fonctionnement de la jonction  $p-n$  est illustré sur la Figure II.7 ci-dessous [20]:



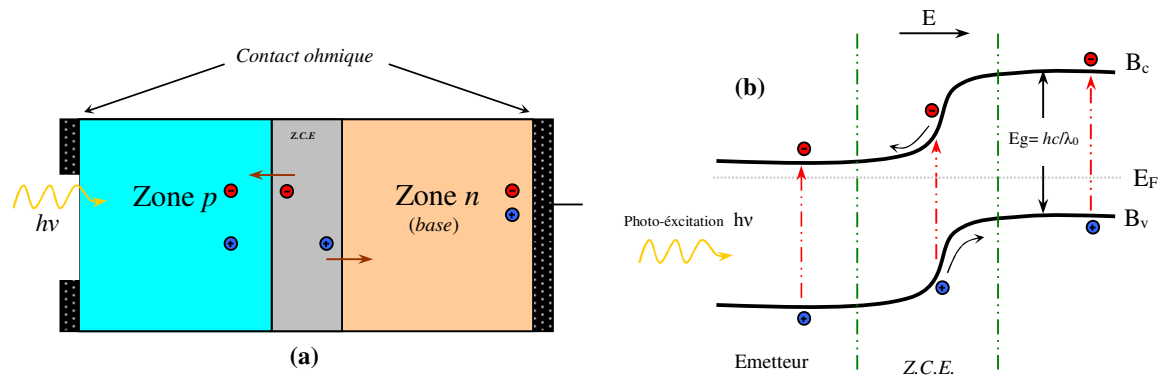


Figure II. 7 Structure (a) et diagramme de bande (b) d'une cellule photovoltaïque.

Dans la zone  $n$  ou  $p$ , les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone  $p$  (pour les trous) ou dans la zone  $n$  (pour les électrons) où ils seront majoritaires. Il y aura un photo-courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique. Les électrons vont aller dans la région  $n$  et les trous vers la région  $p$ . Il y aura un photo-courant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour former un photo-courant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [6, 20].

## II.5 Caractéristiques électriques et paramètres d'une cellule photovoltaïque

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction  $p-n$ . C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode: la polarisation directe qui correspond au régime passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel  $V_0$ ) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué. En régime passant, la barrière de potentiel est levée, les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant  $I_s$  ou courant de saturation [22].

Après un rappel de la physique de la cellule photovoltaïque, cette partie traite de ses caractéristiques électriques principales.

### II.5.1 La courbe courant-tension (J-V)

Nous avons vu dans la partie précédente que la jonction servant de base à la photopile est une diode. La jonction  $p-n$  dans l'obscurité suit donc la relation caractéristique (I-V, J-V pour la densité de courant) d'une diode:

#### ➤ Sous éclaircissement:

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption [22]:

- ⊛ Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction  $p-n$ , les paires électron/trou, créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont

accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un courant photocourant de génération est créé;

- ⊗ Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviennent majoritaires. Un photocourant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutant pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant  $I_{ph}$ , qui est proportionnel à l'intensité lumineuse.

### ➤ Sous obscurité:

La densité de courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé densité de courant d'obscurité et il a la forme suivante [19, 22]:

$$J_{obs} = J_s \left( e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec:  $V$ : est la tension aux bornes de la jonction.

$V_t = kT/q$  : potentiel thermodynamique [V]

$k$ : est la constante de Boltzmann  $\{k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J.K}^{-1}\text{]}\}$

$q$ : est la charge élémentaire  $\{q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]}\}$

$J_s$  : densité de courant de saturation de la jonction [A]

$T$ : température absolue [K]

$J_{obs}$ : densité de courant d'obscurité [A]

La caractéristique d'une jonction éclairée est identique à celle de la même jonction dans l'obscurité à ceci près qu'une densité de courant ( $J_{ph}$ ) vient s'ajouter au courant d'obscurité ( $J_{obs}$ ). Ce flux de porteurs minoritaires photogénérés va à l'inverse du flux de majoritaires (courant de diffusion) considéré comme le courant positif dans la convention électrique des composants passifs. Une diode sous éclairage voit donc sa caractéristique J-V décalée vers les valeurs négatives de courant (relation II.3).

$$J_{\text{éclairage}} = J_{ph} - J_{obs} = I_{ph} - J_s \left( e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (\text{II.3})$$

Ainsi, dans une cellule solaire, deux courants s'opposent: le courant d'éclairage et le courant d'obscurité. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairage la caractéristique à l'allure présentée sur la Figure II.8.

La densité de courant que l'on veut collecter dans le cas d'une cellule photovoltaïque est  $J_{\text{éclairage}}$  que l'on notera  $J$  dans la suite. La courbe J-V (Figure II.8) permet de déterminer les paramètres électriques de la cellule.

- ⊗  $J_{sc}$ : Densité de courant de court-circuit
- ⊗  $V_{oc}$ : Tension de circuit ouvert
- ⊗  $P_{max}$ : Puissance maximale débitée
- ⊗  $J_{max}$ : Densité de courant au point de puissance maximale
- ⊗  $V_{max}$ : Tension au point de puissance maximale

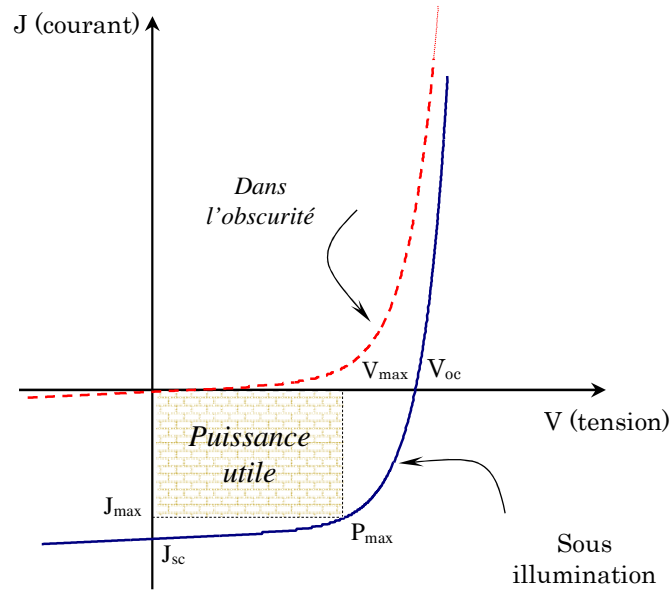


Figure II.8 Caractéristique J-V sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque [1, 6, 7].

Une cellule solaire ne peut être assimilée à aucun générateur classique. On peut en effet la considérer comme un générateur à tension constante dans la partie verticale et comme une source de courant constante dans la partie horizontale. Une caractéristique fondamentale des cellules solaires est que pour une irradiance et une température donnée, elles n'imposent ni le courant ni la tension de fonctionnement. Seule la courbe J-V est fixée. C'est la valeur de la charge R qui va déterminer le point de fonctionnement. La puissance électrique produite sous éclairage est égale au produit de l'intensité délivrée et de la tension à ses bornes. Il faut donc adapter R à ces bornes pour la faire fonctionner à  $P_{\max}$ .

**Puissance maximale,  $P_{\max}$**  est la puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit  $V \cdot J$  est maximum. Si  $V_{\max}$  et  $J_{\max}$  sont la tension et le courant pour les quels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de coté  $V_{\max}$  et  $J_{\max}$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $J(V)$  (Figure II.8).

$$P_{\max} = (JV)_{\max} = V_{\max} \cdot J_{\max} \quad (\text{II.4})$$

**La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ )** correspond à la valeur maximum de la densité de courant débitée par la cellule photovoltaïque. Dans ce cas, les deux électrodes qui contactent la zone  $n$  et  $p$  sont en court-circuit et les porteurs minoritaires vont être drainés par le champ interne. C'est ce courant de porteurs minoritaires qui constitue le courant de court-circuit. La valeur de  $J_{sc}$  est limitée par des aspects optiques (absorption limitée du flux lumineux, réflectivité du substrat, absorption dans les couches d'encapsulation du module) et par la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires. A distribution spectrale donnée, ce paramètre dépend aussi de l'irradiance du rayonnement incident.

**La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ )** correspond à la valeur de tension qui permet de réduire suffisamment la barrière de potentiel  $V_D$  pour obtenir un courant global nul. En effet, les porteurs photo-générés par le rayonnement et séparés par le champ interne vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction (électron coté  $n$ , trou coté  $p$ ), induisant une auto-polarisation de la jonction

dans le sens passant. Cette auto-polarisation génère un courant de diode dans le sens direct égal et opposé au courant des porteurs photo-générés. La  $V_{oc}$  est liée au rapport entre  $J_{sc}$  et  $J_s$  par la relation (II.5), et donc aux recombinaisons des porteurs de charge dans le volume et en surface.

$$V_{oc} = \frac{V}{V_T} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1\right) = V_T \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1\right) \quad (II.5)$$

**Le facteur de forme (FF)** de la courbe J-V exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale égale au produit  $J_{sc} \times V_{oc}$ . Le FF est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites et son expression est donnée par la relation (II.6) [10, 12]:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (II.6)$$

On en vient donc au paramètre référence pour évaluer la qualité d'une cellule solaire: « **le rendement de conversion ( $\eta$ )** » qui est le rapport entre la puissance fournie par celle-ci et la puissance incidente. Il s'exprime selon la relation (II.7) en fonction des paramètres extraits de la courbe J-V sous éclaircissement [10, 12].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (II.7)$$

Le rendement est souvent utilisé comme paramètre pour comparer les performances de différentes cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule (soit  $J_{sc} \times V_{oc} \times FF$ ) et la puissance incidente fournie par le rayonnement solaire. Le rendement dépend donc du spectre solaire et de l'intensité du rayonnement lumineux, ainsi que de la température de la cellule elle-même. Par conséquent, des normes ont été définies afin de permettre la comparaison des cellules solaires entre elles, ainsi les cellules solaires terrestres sont mesurées sous un rayonnement standardisé AM1.5G à une température de 25 °C. AM1.5 signifie que le coefficient Air Mass a une valeur de 1.5. Ce dernier traduit la réduction de la puissance solaire incidente lorsqu'il traverse l'atmosphère et est absorbé par l'air et la poussière. Le G signifie Global et marque la prise en compte des radiations diffuses et directes. Ainsi la puissance incidente calculée pour un rayonnement AM1.5G est de 970 W.m<sup>-2</sup>. Par commodité, le spectre a par la suite été normalisé à une valeur de 1 kW.m<sup>-2</sup> afin de faciliter les calculs [21].

### II.5.2 Rendement quantique et réponse spectrale

Les photons ayant une énergie supérieure au gap du semi-conducteur pourront créer une paire électron-trou. L'énergie excédentaire sera perdue, elle aussi en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Une autre technique fondamentale de caractérisation est la réponse spectrale. Elle permet d'apporter des informations sur la capacité de la cellule à produire un photo-courant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident [20].

La réponse spectrale d'une cellule solaire est le rapport du courant total généré par la cellule au courant qui peut être généré pour chaque longueur d'onde du spectre incident. Elle renseigne sur la réaction de la cellule à la radiation incidente et permet de fixer la gamme d'utilisation de la cellule.

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale RS est donnée par la relation:

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} \cdot EQE \quad (\text{II.8})$$

Le terme EQE (*External Quantum Efficiency*) représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère une paire électron-trou. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

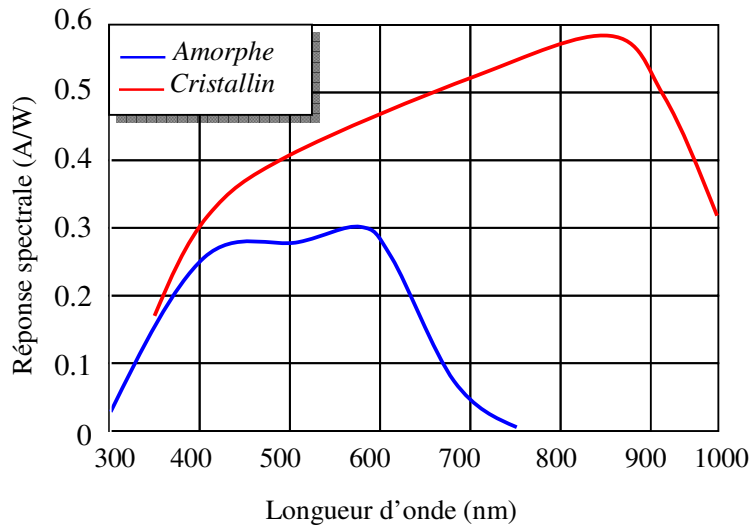


Figure II.9 Réponse spectrale d'une cellule amorphe et d'une cellule cristalline [20].

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde, l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde. Par exemple, les RS de cellules au silicium cristallin et au silicium amorphe sont représentées sur Figure II.9 [20].

### II.5.3 Choix de matériau de base

Parmi les paramètres qui limitent le rendement de conversion d'une cellule solaire, la largeur de la bande interdite  $E_g$  apparaît comme l'un des plus importants. C'est en effet l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou. En outre, elle fixe la valeur maximale de la tension de circuit ouvert. On emploie d'ailleurs le terme de facteur de tension  $F$  pour exprimer le rapport entre ces deux paramètres [22]:

$$F = q \frac{V_{oc}}{E_g} \quad (\text{II.9})$$

La photo-tension théorique maximale est la tension de diffusion qui dépend de la concentration en impuretés. Celle-ci ne peut atteindre une valeur proche de la tension correspondant à la largeur de la bande interdite, que pour des matériaux très dopés où le niveau

de Fermi est voisin de bord de bande. Cela engendre une diminution de la longueur de diffusion des porteurs excédentaires et les porteurs de charge se recombinent avant d'atteindre la jonction. Le courant de court-circuit décroît [22].

On peut atteindre des rendements théoriques compris entre 10% et 30% avec certains semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium, le sulfure de cadmium et le cuivre d'indium, de gallium et de sélénium.

### II.5.4 Schéma électrique équivalent [20]

La modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque offre trois avantages importants: une facilité d'utilisation grâce au circuit électrique équivalent, une vulgarisation des propriétés du système et donc la compréhension de phénomènes complexes en est facilitée.

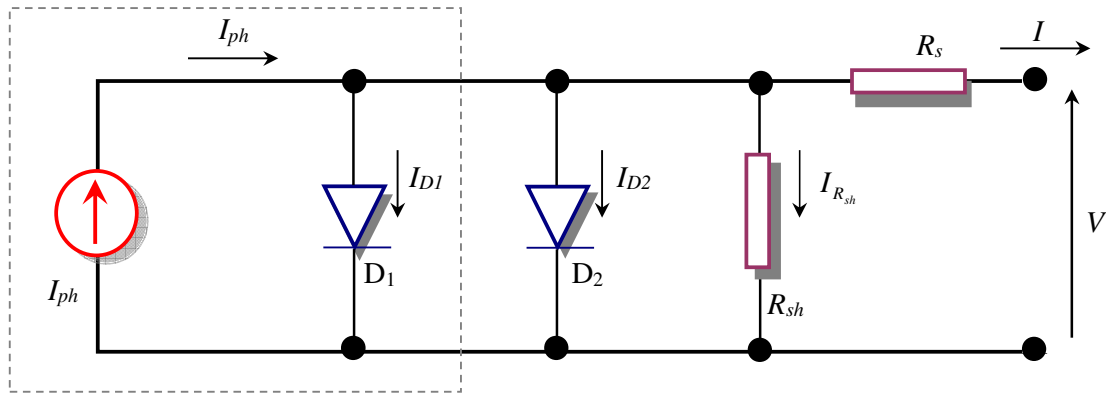


Figure II.10 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque: modèle à deux diodes [20].

Dans le cas où la cellule se comporte en générateur de puissance, il existe plusieurs modèles électriques, aussi appelés circuits équivalents, pour reproduire le comportement de la cellule à l'aide de composants électroniques. Les circuits utilisés le plus fréquemment dans la littérature pour modéliser les cellules cristallines constituées d'une jonction  $p-n$  sont les circuits à une et deux diodes (Figure II.10).

On déduit du schéma de la Figure II.10, l'équation caractérisant la variation du courant en fonction de la tension à l'aide des lois de Kirchhoff :

$$I = I_{ph} - I_{D1} - I_{D2} - I_{R_{sh}} \quad (\text{II.10})$$

$$I = I_{ph} - I_{01} \left[ \exp\left(\frac{q(V + I R_s)}{n_1 k T}\right) - 1 \right] - I_{02} \left[ \exp\left(\frac{q(V + I R_s)}{n_2 k T}\right) - 1 \right] - \frac{(V + I R_s)}{R_{sh}} \quad (\text{II.11})$$

$I_{01}$  est le courant de saturation de la première diode due à la diffusion et  $I_{02}$  celui de la deuxième diode due aux recombinaisons,  $n_1$  et  $n_2$ , sont respectivement les facteurs d'idéalité de ces deux diodes. Le facteur d'idéalité de la diode de recombinaisons varie beaucoup d'une cellule à une autre, ce qui témoigne d'une fréquence de recombinaison plus ou moins grande suivant le matériau et sa qualité. Le modèle à une diode ne fait pas la distinction entre la diffusion et la recombinaison et inclut les deux dans une même diode. Les résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  tiennent compte des phénomènes dissipatifs au niveau de la cellule.  $R_s$  est due à la contribution des résistances de base, du front de la jonction et des contacts avant et arrière.  $R_{sh}$  rend compte des courants de fuites engendrés par des impuretés métalliques dans la jonction ou encore des imperfections du

réseau cristallin. La connaissance des valeurs de ces résistances parasites est importante dans l'étude de la qualité du matériau et la recherche de l'amélioration du rendement d'une cellule. En effet, le facteur de forme est directement lié à ces deux résistances. Plus  $R_{sh}$  est grand, moins il y a de courants de fuite et meilleur est le facteur de forme. Plus  $R_s$  est petit, moins il y a de pertes résistives à l'interface entre le métal et le semi-conducteur ou à la surface du semi-conducteur et meilleur est le facteur de forme.

## II.6 Les différentes générations de cellules photovoltaïques

Une compréhension approfondie a été acquise ces dernières années à la fois dans la conception des cellules, dans la qualité des matériaux utilisés et dans un piégeage efficace de la lumière, qui, combinés à l'optimisation des procédés de fabrication, ont conduit à efficacité record [23].

Selon l'institut allemand Fraunhofer [24], la capacité totale installée dans le monde a atteint 242 GW à la fin de 2015, qui a été une année record. Elle était de 134 GW en 2013 et de 178 GW en 2014, ce qui confirme une croissance soutenue du photovoltaïque (elle a été en moyenne annuelle de 42 % entre 2000 et 2015) [25]. Bien que l'apport du photovoltaïque dans l'énergie mondiale reste relativement faible vu les problèmes rencontrés lors de la conversion énergétique, les coûts de productions et le stockage d'énergie. C'est pourquoi de nombreuses études et recherches se font pour améliorer et essayer de résoudre ce genre de désagrément et pour cela nous allons voir brièvement les technologies actuelles disponibles pour mieux appréhender l'importance des recherches sur les nouveaux matériaux semi-conducteurs [26].

A l'heure d'aujourd'hui, on distingue trois générations de cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques, sont comme suit:

### II.6.1 Les cellules de 1<sup>ère</sup> génération: cellules cristallines

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur (80% des panneaux sur le marché) [15, 20]. Le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal qui sera découpé en fines tranches (les wafers) pour obtenir la cellule photovoltaïque. Cette méthode de production est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium de grande pureté [27]. On différencie les cellules en silicium monocristallin et en silicium polycristallin.

#### II.6.1.1 Les cellules en silicium monocristallin (c-Si)

C'est la filière historique du photovoltaïque. Les cellules monocristallines sont les photopiles de la première génération [28]. Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme [29]. Elles ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse, donc très onéreuse, technologie qui demande beaucoup d'énergie pour obtenir un cristal pur. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites « solaires » [28]

Les avantages et les inconvénients de ces cellules sont comme suite [27]:

(+) Très bon rendement (le rendement des cellules monocristallines est actuellement de l'ordre de 15 à 19% en industrie et de 25% en laboratoire) [20]

- (+) Sensibilité accrue aux rayonnements directs
- (-) Coût élevé

### II.6.1.2 Les cellules en silicium polycristallin (p-Si)

Les cellules polycristallines sont élaborées à partir d'un bloc de silicium composé de cristaux multiples. Elles ont un rendement plus faible que les cellules monocristallines mais leur coût de production est moindre. Des avancées technologiques permettent aujourd'hui de produire des cellules polycristallines à couches minces afin d'économiser le silicium. Ces cellules ont une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur [28]. Au cours des dix dernières années, le rendement moyen d'un panneau photovoltaïque à base de silicium est passé de 12% à 17% selon l'institut allemand Fraunhofer [24]

Les avantages et les inconvénients du silicium polycristallin sont [20, 27] :

- (+) Bon rendement (le rendement en industrie est de 12 à 16% et 20.4% en laboratoire, moins bon que les cellules monocristallines)
- (+) Coût moins élevé que pour les cellules monocristallines
- (+) Sensibilité accrue aux rayonnements directs
- (-) Forte sensibilité à la température

### II.6.1.3 Les cellules en silicium microcristallin ( $\mu$ c-Si)

En Février 2013, l'Institut de microtechnique de l'école polytechnique fédérale de Lausanne EPFL a obtenu une efficacité de 10.7% pour une cellule solaire en couches minces de silicium, battant un record du monde établi en 1998. Ces cellules utilisent 100 fois moins de matière première que les technologies usuelles, soient deux micromètres seulement de matériau photovoltaïque actif. Le laboratoire de photovoltaïque (PV-Lab) de l'EPFL, faisant partie de son Institut de microtechnique (IMT) à Neuchâtel, a établi un nouveau record du monde d'efficacité pour une cellule en silicium de type «microcristallin». Avec un rendement de 10.7%, les chercheurs suisses ont dépassé de 0.6% le précédent record, détenu depuis 1998 par la société japonaise *Kaneka Corporation*. Cette efficacité remarquable a été confirmée de manière indépendante par l'Institut Fraunhofer (ISE *CalLab* solar cells) de Freiburg (Allemagne).

Ce résultat pourrait de prime abord paraître décevant par rapport aux standards de l'industrie photovoltaïque, qui propose des modules dont l'efficacité s'échelonne entre 15 et 20%. La technologie photovoltaïque classique se base toutefois sur des tranches (wafers) de silicium cristallin ayant une épaisseur d'environ 180 micromètres. La technologie développée au PV-Lab permet au contraire d'atteindre 10.7% de rendement avec 1.8 micromètre de silicium seulement, soit 100 fois moins de matière que pour les technologies classiques. Ce procédé permet ainsi d'économiser les matières premières et offre de courts temps de «retour énergétique»: l'énergie nécessaire à la production des modules est récupérée en moins d'une année dans les régions ensoleillées [23].

### II.6.2 Les cellules de 2<sup>ème</sup> génération: couches minces "thin films" [20]

Les couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté) et entre autres ...



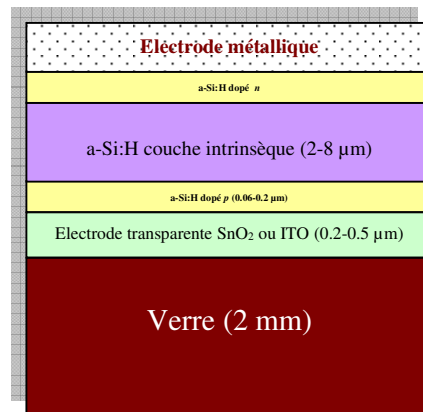
Dans le cas de couches minces, la couche de semi-conducteur est directement déposée sur un substrat de verre ou de plastique... etc. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de 1<sup>ère</sup> génération puisqu'elles consomment moins de matériaux semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation en «wafers».

### II.6.2.1 Les couches minces au silicium

Le silicium amorphe est un semi-conducteur ayant d'excellentes propriétés optiques, mais de faibles propriétés électroniques, ce qui mène à des rendements modules dans l'industrie assez faible, de l'ordre de 6 à 8% (13.4%, record cellule en laboratoire). Le processus de fabrication présente en revanche des coûts peu onéreux.

Parmi les propriétés des couches minces au silicium sont :

- ⊗ **Influence de l'éclairement:** Une particularité du silicium amorphe est qu'il continue à produire de l'électricité à très faible éclairement ( $<20 \text{ W m}^{-2}$ ), contrairement aux autres technologies. C'est pour cette raison qu'on l'utilise pour les appareils en usage intérieur (calculatrices, montres).
- ⊗ **Influence de la température:** une cellule au silicium amorphe a une perte de l'ordre de  $0.2\%/^{\circ}\text{C}$  en puissance en moyenne, pour une température de fonctionnement supérieure à  $25^{\circ}\text{C}$ . Mais ce coefficient dépend de la cellule. Il peut très bien être proche de 0 ou voire être même positif.
- ⊗ **Effet de stabilisation sous lumière:** le matériau qui comporte un certain nombre de défauts à l'échelle atomique, se dégrade de 10 à 15 % pour une multi-jonction et de 20 à 25% pour une simple jonction pendant les premiers temps d'exposition au soleil (typiquement, les 1 000 premières heures d'exposition) à la suite de quoi, il se stabilise. Ce phénomène est lié aux défauts métastables du matériau qui s'activent aux premières heures d'illumination. Il s'agit d'une baisse de la photoconductivité du matériau sous fort éclairement et cet effet dépend de l'épaisseur de la jonction et des conditions de dépôt. Il est en partie réversible : lorsque les panneaux sont exposés dehors, ils récupèrent une partie de leur puissance perdue en été lorsque la température est élevée ( $>60^{\circ}\text{C}$  dans les cellules) de même lors d'un recuit (par ex.  $150^{\circ}\text{C}$ ).



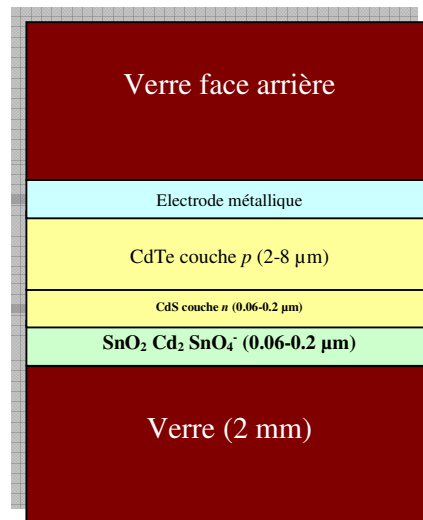
Module a-Si:H

Figure II.11 Structure d'une cellule au silicium amorphe hydrogéné [20].

En raison des méthodes d'élaboration, (évaporation, pulvérisation, décomposition d'hydruure gazeux comme  $\text{SiH}_4$  dans du plasma), le silicium amorphe a une structure désordonnée. Il faudrait citer la Figure II.11. D'autre part l'épaisseur de la couche intrinsèque n'est pas de 2-8  $\mu\text{m}$  mais de 200-300 nm. Les couches dopées ont une épaisseur entre 30 et 60 nm.

### II.6.2.2 Les couches minces à base de CdTe

La technologie à base de CdTe présente des rendements en dessous du cristallin, de l'ordre de 7 à 9% en industrie (21.0%, record cellule en laboratoire) mais bénéficie d'un faible coût à la production. Sa capacité d'absorption de la lumière et son coefficient thermique avantageux lui permet d'être en adéquation presque parfaite avec le spectre solaire. Son principal inconvénient est sans nul doute la limitation naturelle de la quantité de tellure sur terre qui oblige la recherche à réduire au maximum son épaisseur, qui avoisine aujourd'hui 3  $\mu\text{m}$ . De plus, le cadmium est toxique. Il faut tout de même préciser que celui-ci est dangereux seulement lors de la fabrication et qu'un module photovoltaïque ne contient que très peu de cadmium : un module CdTe de 60W (~12 kg) contient environ 2g de Cd. Sa structure consiste en une couche d'absorption en CdTe qui est placée sur un substrat de verre au contact d'autres couches de jonction, puis couverte par une plaque de verre qui scelle le panneau hermétiquement. Comme on ne sait pas réaliser de jonction  $p-n$  sur CdTe, une hétérojonction est formée en déposant un autre semi-conducteur peu absorbant, le sulfure de cadmium (CdS type  $n$ )



Module CdTe (couches minces)

Figure II.12 Structure d'une cellule CdTe [20].

### II.6.2.3 Le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium CIGS

Le CIGS partage des points communs avec le CdTe: la faible disponibilité de l'indium (une centaine d'années selon Indium Corporation) oriente la recherche à travailler sur la réduction de l'épaisseur de ce composant (2  $\mu\text{m}$  aujourd'hui). Il nécessite également une couche de CdS pour former une jonction  $p-n$ . On peut associer une quantité limitée de gallium (CIGS) pour améliorer ses propriétés d'absorption. Il présente le plus fort coefficient d'absorption des semi-conducteurs PV. Sa stabilité, son haut rendement par rapport aux autres couches minces ainsi que son coût de fabrication relativement peu onéreux permettent à cette technologie de croître rapidement.

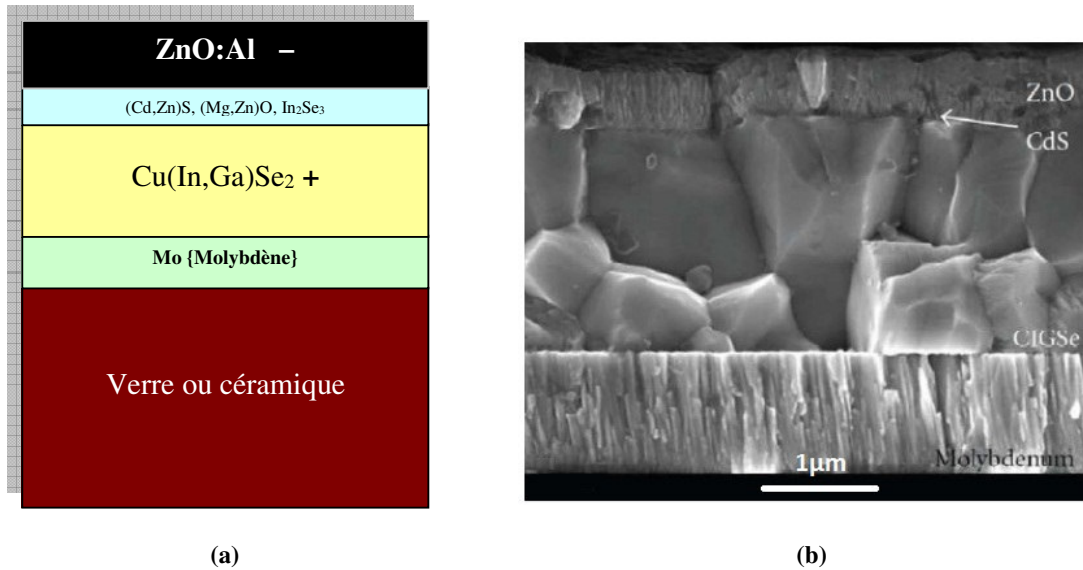


Figure II.13 Structure d'une cellule CIGS, (a) Module CIGS (couches minces), et (b) Image MEB de la tranche de la cellule CIGS [20, 27].

Généralement les cellules de 2<sup>ème</sup> génération possèdent divers avantages et inconvénients [20, 27]:

- (+) Sensibilité accrue aux rayonnements diffus
- (+) Moins sensible à l'ombrage dû à la forme longitudinale des cellules
- (+) Moins de matériau de base pour la fabrication
- (+) Moins sensible aux fortes températures
- (+) Permet la fabrication de panneaux souples et flexibles
- (+) La possibilité d'obtenir des cellules semi-transparentes
- (-) Certains éléments très polluants lors de la fabrication (La toxicité de certains matériaux ex. cadmium)
- (-) Performance diminuant dans le temps
- (-) Rendement moindre que les cellules de 1<sup>ère</sup> génération
- (-) La rareté de certains matériaux

Notons que le diséléniure de cuivre qui est au stade de la production industrielle et offre un rendement de 13% pour certains modules commerciaux et 21.0% pour les cellules en laboratoire). Les modules commerciaux ne présentent pas les problèmes de toxicité du cadmium. Les réductions de coût attendu à moyen terme pour cette technologie sont donc très promoteurs.

### II.6.3 Les cellules de 3<sup>ème</sup> génération : Multijonction, concentrations, ...

Il existe d'autres cellules, dites de troisième génération, qui reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et, potentiellement, d'un coût de revient plus faible. Malheureusement pour l'industrie photovoltaïque, ces cellules manquent de stabilité dans le temps, ce qui entraîne une durée de vie, lorsqu'elles sont exposées au soleil, trop courte pour les applications photovoltaïques. Une autre catégorie de cellules appartenant à la troisième génération, basées cette fois-ci sur une logique de très hauts rendements, sont les cellules à multijonctions qui peuvent atteindre un

rendement de plus de 40% en laboratoire et une limite théorique de 81%. Ces cellules sont en revanche très onéreuses et ne sont utilisées, pour le moment, que dans le domaine du spatial ou du solaire à concentration. Les cellules de troisième génération sont, pour l'instant, soit au stade de recherche, soit appliquées pour des domaines autres que le solaire photovoltaïques terrestres (sans concentration) [20].

La troisième génération vise à passer la limite maximale de rendement des cellules actuelles. Plusieurs concepts sont envisagés pour atteindre cet objectif [27]:

- ⊗ Superposition de multiples cellules (utilisant des bandes d'énergie différentes)
- ⊗ Cellules à concentration
- ⊗ Utilisation de photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas abordé par la cellule
- ⊗ Cellules à électrons chauds produisant plus de paires d'électron/trou pour des énergies supérieures à la bande d'énergie
- ⊗ Conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur

Parmi les technologies prometteuses de la 3<sup>ème</sup> génération, on cite [30]:

### II.6.3.1 Le solaire photovoltaïque concentré

Les miroirs concentrent les rayons du soleil sur une petite cellule solaire photovoltaïque à haut rendement. Grâce à cette technologie de concentration, les matériaux semi-conducteurs peuvent être remplacés par des systèmes optiques moins coûteux. A puissance égale, ceci permet d'utiliser 1 000 fois moins de matériel photovoltaïque que dans les panneaux photovoltaïques à insolation directe. Cette technologie devrait pénétrer le marché dans un avenir proche. Le rendement théorique maximum de la conversion *photon-electron* est de l'ordre de 85% (le rendement de Carnot est 95 %). Le rendement expérimental maximal obtenu avec cette technologie est pour le moment de 46%.

### II.6.3.2 Les constituants organiques (polymères)

L'utilisation de matériaux polymères vise à remplacer les matériaux minéraux par des semi-conducteurs organiques, autrement dits, des plastiques, pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Ceux-ci sont bon marché, ont des bonnes propriétés d'absorption et sont faciles à déposer. Leur coût de revient très faible se double de caractéristiques particulièrement attrayantes: plus légères et moins fragiles, leur nature flexible permet d'obtenir des matériaux souples en polymères organiques ou en silicone et même des encres photovoltaïques. D'une durée de vie courte, elles n'offrent pour l'instant que des rendements dépassant légèrement 10% en laboratoire mais pourraient servir de base au développement d'une filière industrielle.

### II.6.3.3 Les cellules hybrides: thermique et photovoltaïque

Le rendement des cellules solaires photovoltaïques diminue lorsque les panneaux montent en température. Certains centres de recherche ont eu l'idée de récupérer la chaleur captée et libérée par le photovoltaïque pour simultanément optimiser le rendement électrique et obtenir une source de chauffage. Ainsi qu'ils développent des capteurs solaires hybrides en combinant le photovoltaïque et le thermique.

Par conséquent, les avantages de ces derniers types (concentrations, organiques et hybrides) des cellules solaires sont comme suite [30]:

- (+) L'énergie solaire est, à l'échelle humaine, inépuisable et disponible gratuitement en très grandes quantités. De plus, lors de la phase d'exploitation, la production d'électricité au moyen de panneaux photovoltaïques n'est pas polluante.
- (+) Le silicium, matériau utilisé dans les panneaux solaires actuels les plus répandus, est très abondant et n'est pas toxique.
- (+) Les panneaux solaires ont une durée de vie de 20 à plus de 30 ans et sont presque intégralement recyclables.
- (+) La modularité des panneaux est très importante, c'est-à-dire qu'il est possible de concevoir des installations de tailles diverses dans des environnements très variés. Ceux-ci sont par conséquent adaptés à la production décentralisée d'électricité en sites isolés.
- (+) Les panneaux photovoltaïques peuvent être utilisés à des fins domestiques de petite échelle (par exemple sur des toitures) ou à des fins de production énergétique industrielle à grande échelle.

Généralement les progrès rencontrés au cours de des 40 dernières années dans le développement de fabrication des différentes générations des cellules photovoltaïques sont représentés dans la Figure II.14.

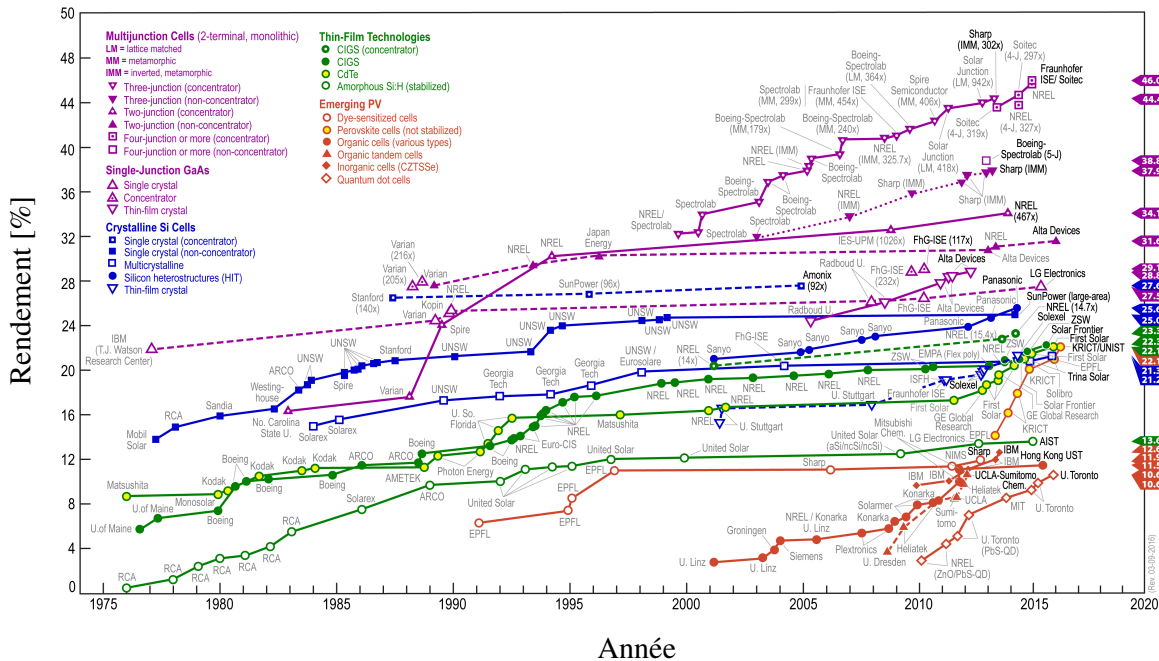


Figure II.14 Meilleurs rendements réalisés par les différents types de cellules photovoltaïques au cours les dernières années 1975-2016 [31].

## II.7 Les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

Comme il a été introduit dans la partie précédente (II.6), il existe plusieurs technologies de cellules qui ont toutes des propriétés différentes. Nous décrivons, dans cette section définition, la structure, le rôle et les caractéristiques des différentes couches constituant la cellule solaire à base de CIGS. Ensuite nous présentons l'aspect technologique des cellules solaire à base de

CIGS. Le contrôle des propriétés optoélectroniques du semi-conducteur en fonction de la teneur en éléments; cuivre (Cu), gallium (Ga), d'indium (In) et de sélénium (Se) rend compte d'une ingénierie fine du matériau à maîtriser, afin d'en accroître les performances.

Le composé, à base de Cu, de Ga, d'In et de Se, de formule générale  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  (avec  $x$  compris entre 0 et 1), noté CIGS, est un semi-conducteur à bande interdite directe, dont la largeur varie entre 1 eV (CIS) et 1.7 eV (CGS). Il a un coefficient d'absorption exceptionnel qui dépasse  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour un gap de 1.5 eV. Il est naturellement de type  $p$  et souvent utilisé avec le sulfure de cadmium, qui est lui de type  $n$ , pour former la jonction  $p-n$ . Il est considéré parmi les matériaux les plus prometteurs et un rendement de conversion record de 19% a été obtenu. Malheureusement le cadmium est connu par sa toxicité et l'indium devient de plus en plus cher et rare [32].

### II.7.1 Aspect technologique des cellules solaires à base de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

L'histoire de la technologie des cellules solaires à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) constitue une formidable aventure scientifique et technologique dont les efforts ont permis d'augmenter les rendements des cellules solaires de 9 % dans les années 80 à plus de 20 en laboratoire et atteignent 13% à l'échelle industrielle [15, 33]. Les progrès scientifiques qui ont permis la réalisation de cellules solaires en couche mince à très haut rendement ont eu lieu par sauts technologiques successifs. L'étude du passé de cette technologie et en particulier l'étude de ces différentes étapes clés est indispensable pour comprendre la complexité de la structure d'une cellule solaire à base de CIGS standard.

Les premières cellules solaires de type CIGS ont été fabriquées dans le laboratoire Bell au début des années 70. Destinées à la fabrication de photodétecteurs, les cellules étaient constituées de monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) évaporés sur un substrat alumine/molybdène. A partir de 1975, devant les difficultés de croissance des monocristaux de CIS, Kazmerski et ses collaborateurs envisagèrent la fabrication de couches minces de CIS. L'intérêt pour l'application photovoltaïque a très vite grandi devant les bons rendements autour de 9 % obtenus par BOEING en 1981 [15]. La structure de la cellule solaire utilisée à ce moment est présentée Figure II.13. Le molybdène déposé sur un substrat de verre borosilicate constituait l'électrode arrière. Le  $\text{CuInSe}_2$  déposé par co-évaporation constituait l'absorbeur de la cellule solaire et la fine couche de  $(\text{Cd,Zn})\text{S}$  constituait la couche tampon. Enfin, la fenêtre optique était assurée par une couche de  $\text{ZnO:Al}$ . Depuis les années 80, quatre évolutions principales ont permis d'obtenir les rendements actuels [15]:

#### ⊗ **Modification de la structure**

La modification de la couche de  $(\text{Cd,Zn})\text{S}$  par la couche de CdS et l'introduction de la couche de  $\text{ZnO:Al}$  ont favorisé l'absorption du spectre aux faibles longueurs d'ondes.

#### ⊗ **Introduction du gallium**

A partir de 1987, Chen et al. [34] tentèrent d'incorporer des atomes de gallium à la structure CIS. La substitution partielle de l'indium par le gallium a permis d'améliorer les performances électriques de la cellule solaire.

#### ⊗ **Influence du sodium**

Dans les années 90, Hedstrom et al. [35] se rendirent compte de l'effet bénéfique du sodium pour les propriétés de la couche absorbante. En voulant changer le substrat initial par du verre

sodé afin de réduire les coûts, ils s'aperçurent que les performances des cellules solaires étaient fortement améliorées. Ils attribuèrent par la suite l'effet bénéfique observé à l'influence du sodium provenant du verre sur le dopage de la couche de CIGSe.

### ✿ Procédés de dépôts

L'importance des procédés de dépôts de la couche absorbante a été étudiée au sein du laboratoire de Boeing. En passant d'une à deux puis trois étapes, les procédés de dépôt ont permis d'améliorer les performances des cellules solaires par différents phénomènes: enterrement de la jonction  $p-n$ , gradients de gallium et recristallisation [36].

## II.7.2 Structure d'une cellule CIGS [33]

Dans sa configuration la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique (*Soda-Lime Glass*, SLG). La Figure II.13 présente la structure standard d'une cellule à base de CIGS.

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de Molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique. La couche située directement au dessus du contact arrière, est composée du matériau absorbant, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction  $p-n$ . C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ . Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, les plus communes étant la co-évaporation et le recuit de précurseurs métalliques en présence de vapeurs de sélénium. L'hétérojonction  $p-n$  avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée «couche tampon». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes [37]. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O,  $\text{In}_2(\text{S,Se})_3$ , etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD).

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (*Window Layer*). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO). La couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon [38]. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium-Tin-Oxide*, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni

sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO. Les grilles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt.

## **II.8 Conclusion**

Cet état de l'art nous a d'abord permis de présenter un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque, notions importantes sur le spectre solaire et l'air masse ainsi que le principe de la conversion photovoltaïque. Nous exposons ensuite les performances d'une cellule photovoltaïque nécessaires à la compréhension de ces dispositifs sous ensoleillement et sous obscurités. En fin, les différentes technologies des cellules solaires ont été bien discutées et plus particulièrement de celles qui feront actuellement l'objet de cette étude, à savoir le désiliniure, cuivre, d'indium et galium CIGS sous sa forme chalcopyrite. Dans le chapitre suivant, nous décrirons les propriétés fondamentales des matériaux semi conducteurs de type III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub> et leurs utilisations dans le domaine d'optoélectroniques.



## II.9 Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] C. Alonso, thèse de Doctorat, université Paul Sabatier – Toulouse III– France, 2003.
- [2] S. M. Aït-Cheikh, thèse de Doctorat, École nationale polytechnique (ENP) – Alger, Algérie, 2007.
- [3] C. Cabal, thèse de Doctorat, université Toulouse III – Paul Sabatier– France, 2008.
- [4] K. Touafek, M. Haddadi, A. Malek, W. Bendaikha, *Revue des énergies renouvelables*, centre de développement des énergies renouvelables (CDER), 11 N° 1 (2008) 153–165.
- [5] M. A. Cid-Pastor, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, France, 2006.
- [6] N. Oleksiy, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005.
- [7] S. Berson, thèse de Doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble I, France, 2007.
- [8] S. Alem-Boudjemline, thèse de Doctorat, université d'Angers, France, 2004
- [9] Anne Labouret et Michel Viloz, *Energie solaire photovoltaïque*. 2ième édition, Dunod éditions, Paris, France, 2005.
- [10] T. Desrués, thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon– France, 2009
- [11] S. Petibon, thèse de Doctorat, université Paul Sabatier – Toulouse III, France, 2009.
- [12] S. -D Vecchi, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon–France, 2013.
- [13] S. Quoizola, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2007.
- [14] B. Equer, *Energie solaire photovoltaïque*, Vol. 1, Ellipses éditions, Paris, 1993.
- [15] E. Leonard, thèse de Doctorat, Institut des matériaux Jean-Rouxel (IMN) de la faculté des sciences et techniques de Nantes – France, 2013.
- [16] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. Dunod éditions, 2004.
- [17] B. Thuillier, thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon– France, 2001.
- [18] J. Royer, T. Djiako, E. Schiller, B. SadaSy, *Le pompage photovoltaïque*, Manuel de cours à l'intention des ingénieurs et des techniciens, université d'Ottawa, EIIE, CREPA, Canada, 1998.
- [19] M. Hadjab, mémoire de Magister, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2011.
- [20] T. Mambrini, thèse de Doctorat, université Paris-Sud – France, 2014.
- [21] G. Poulain, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon – France, 2012.
- [22] N. Sahouane, thèse de Doctorat, université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie, 2016.
- [23] <https://actu.epfl.ch/news/nouveau-record-du-monde-pour-des-cellules-solaires/> (dernier accès le 26.08.2017)
- [24] Photovoltaic report, Fraunhofer institute for solar energy systems (ISE) Freiburg, Allemagne, 12 Juillet 2017.
- [25] <http://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/le-developpement-du-photovoltaïque-dans-le-monde> (dernier accès le 27.08.2017).
- [26] S. Benghabrit, thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran (USTO) Algérie, 2015.
- [27] <http://www.ef4.be/fr/pv/composants-dun-systeme/cellules-photovoltaïques.html> (dernier accès le 27.08.2017).
- [28] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque> (dernier accès le 30.08.2017).
- [29] [http://www.ecosources.info/dossiers/Types\\_de\\_cellules\\_photovoltaïques](http://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaïques) (dernier accès le 30.08.2017).
- [30] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque> (dernier accès le 06.09.2017).
- [31] <https://www.nrel.gov/> National renewable energy laboratory (NREL) (dernier accès le 06.09.2017)
- [32] M. Tablaoui, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 – France, 2015.
- [33] C. Roger, thèse de Doctorat, Université de Grenoble– France, 2013.
- [34] W. S. Chen, J. M. Stewart, B. J. Stanbery, W. E. Devaney, R. A. Mickelsen, Proc. 19<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf., New Orleans (1987) 1445–1447.
- [35] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf., New York (1993) 364–371.
- [36] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, Mi. H. Bode, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 4 (1996) 247–260.
- [37] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 18 N° 6 (2010) 411– 433.
- [38] U. Rau, P. O. Grabitz, J. H. Werner, Appl. Phys. Lett., 85 N° 24 (2004) 6010.

# Chapitre III

## Les semiconducteurs, III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub> et leurs applications dans le domaine optoélectronique

### III.1 Introduction

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes, les conducteurs et les diélectriques (isolants). Cependant, vers 1833, *M. Faraday* a découvert des matériaux dont leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient sensiblement sous l'influence de la température. Ces matériaux sont appelés semiconducteurs. Accordé à G. Busch, le terme "semiconduction" a été utilisé pour la première fois par *A. Volta* en 1782 [1].

Effectivement, La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atomes d'éléments différents: Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs [2].

Actuellement, les composants électroniques tels que les cellules solaires, les diodes, les transistors et les circuits intégrés sont réalisés à partir des matériaux semi-conducteurs. Pour comprendre le fonctionnement de ces composants, nous devons posséder une connaissance de base de la structure des atomes et de l'interaction des particules qui les composent.

Au cours de ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps, les notions théoriques de base concernant la physique de l'état solide. Par la suite nous décrirons brièvement les propriétés physiques des semiconducteurs III-V, II-VI et les chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub> en se focalisant plus particulièrement sur l'application de ces matériaux dans le domaine optoélectronique.

### III.2 Structure atomique: généralités

Dans le monde dans lequel nous vivons, toute chose matérielle est constituée de particules infiniment petites appelées *atome*.

Toute matière est composée d'atomes et tout atome est composé d'électrons, de protons et de neutrons. Dans cette section, il sera question de la structure de l'atome, de l'orbite et de la couche d'un électron, des électrons de valence, des ions.

Au début, on va décrire la structure de base d'un atome tels que; le noyau, le proton, le neutron, l'électron, le numéro atomique, une couche, un électron de valence et enfin décrire l'ionisation.

Un **atome** est la plus petite particule d'un élément qui possède les caractéristiques de cet élément. Chacun des 109 éléments connus possède des atomes différents de ceux des autres éléments. Ceci donne à chaque élément une structure atomique unique. Selon la théorie classique de Bohr, les atomes possèdent une organisation de type planétaire avec un noyau au centre et des électrons en orbite autour de lui, comme l'illustre la Figure III.1. Le noyau est constitué de particules chargées positivement, qu'on appelle protons et de particules non chargées appelées **neutrons**. Les particules élémentaires qui portent la charge négative sont appelées **électrons** [3,4].

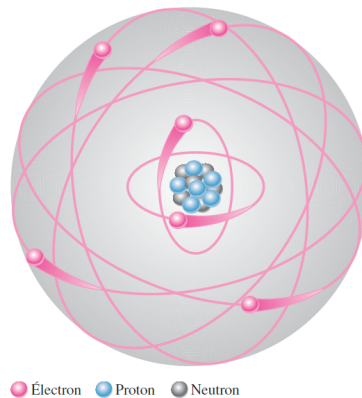


Figure III.1 Le modèle atomique de Bohr illustrant les électrons en orbite autour du noyau. Les «queues» des électrons indiquent qu'ils se déplacent [3].

Chaque type d'atome contient un certain nombre d'électrons et de protons qui le distinguent des atomes de tous les autres éléments. Par exemple, l'atome le plus simple qu'on connaisse est l'hydrogène, constitué d'un noyau comportant un seul proton, et d'un seul électron périphérique (puisque le numéro atomique  $Z$  est égal à 1) (Figure III.2-a). Le noyau ne comprend pas de neutron car la masse atomique ( $M$ ) est de 1 (1.008 en fait). La charge négative de l'électron est neutralisée par la charge positive du proton. L'atome d'hydrogène est donc neutre. La masse atomique de l'hydrogène est voisine de 1 Dalton (en fait 1,008 Da). Une mole d'atomes d'hydrogène pèse environ un gramme (en fait 1.008 g). Un autre exemple, l'atome d'hélium illustré à la Figure III.2-b. Un atome d'hélium est constitué d'un noyau comportant deux protons, et de deux électrons périphériques (puisque le numéro atomique  $Z$  est égal à 2). Le noyau comprend aussi deux neutrons car la masse atomique ( $M$ ), qui représente la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons) est égale à 4 (4.003 en fait). La charge négative des deux électrons est neutralisée par la charge positive des deux protons. L'atome d'hélium est donc neutre. La masse atomique de l'hélium est voisine de 4 Daltons (en fait 4,003 Da). Une mole d'atomes d'hélium pèse environ 4 grammes (en fait 4.003 g) [5].

Tous les éléments trouvent place dans le tableau périodique des éléments et sont classés dans l'ordre de leur **numéro atomique**. Le numéro atomique équivaut au nombre de protons du noyau, qui correspond également au nombre d'électrons pour un atome équilibré électriquement (neutre).

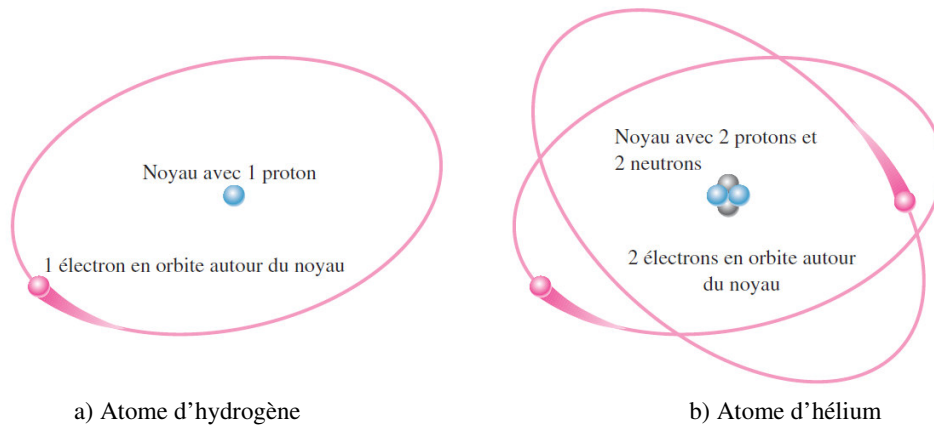


Figure III.2 Les deux atomes les plus simples: l'hydrogène et l'hélium [3].

Par exemple, le numéro atomique de l'hydrogène est 1 et celui de l'hélium est 2. Dans leur état normal (ou neutre), tous les atomes d'un élément donné possèdent le même nombre de protons que d'électrons, de sorte que les charges positives sont neutralisées par les charges négatives. Ainsi, la charge nette de l'atome est nulle. **Couches d'électrons et orbites**, les électrons gravitent autour du noyau d'un atome à certaines distances de celui-ci. Les électrons près du noyau possèdent moins d'énergie que ceux situés sur des orbites plus éloignées. Il n'existe que des quantités d'énergie électronique discrètes (séparées et distinctes) à l'intérieur des structures atomiques. Les électrons doivent donc demeurer en orbite seulement à ces distances du noyau. **Niveaux d'énergie**, à chaque éloignement distinct (orbite) du noyau correspond un certain niveau énergétique. Dans un atome, les orbites sont regroupées en bandes énergétiques appelées couches. Un atome donné possède un nombre fixe de couches. Chaque couche possède un nombre maximal fixe d'électrons pour des niveaux d'énergie admissibles (**orbites**). Les différences entre les niveaux d'énergie à l'intérieur d'une couche sont beaucoup plus petites que la différence d'énergie entre les couches. Les couches sont désignées *K, L, M, N*, et ainsi de suite, *K* étant celle la plus près du noyau. Ce concept énergétique est illustré à la Figure III.3, qui montre la couche *K* avec un niveau d'énergie et la couche *L* avec deux niveaux d'énergie. Des couches additionnelles peuvent exister pour d'autres types d'atomes selon l'élément. La couche la plus éloignée est connue sous le nom de couche de **valence** et les électrons dans cette couche sont appelés **électrons de valence**, (Figure III.3). Les électrons sur les orbites plus éloignées du noyau ont une énergie plus grande et sont moins fortement liés à l'atome que ceux situés plus près du noyau. Ceci s'explique du fait que la force d'attraction entre les charges positives du noyau et les charges négatives des électrons diminue à mesure qu'on s'éloigne du noyau. Les électrons avec les niveaux d'énergies les plus élevées existent dans la couche la plus éloignée d'un atome et sont relativement moins liés à cet atome [4]. Ces électrons de valence contribuent aux réactions chimiques et aux liaisons à l'intérieur de la structure d'un matériau, déterminant ses propriétés électriques.

Un atome électriquement neutre est un atome qui possède le même nombre d'électrons que de protons. Des charges ne peuvent apparaître que si le nombre de protons n'est plus égal au nombre d'électrons. Le nombre de protons, contenus dans le noyau ne peut être modifié au cours d'un phénomène chimique non-nucléaire.

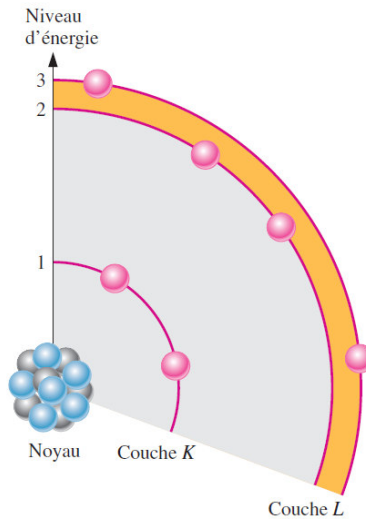


Figure III.3 Le niveau d'énergie augmente à mesure qu'on s'éloigne du noyau de l'atome [3].

C'est donc par conséquent les électrons qui jouent un grand rôle dans l'ionisation des atomes. Certains atomes ou groupements peuvent gagner ou perdre des électrons dans certaines situations [6].

**Ionisation**, se rapporte à l'action d'ajouter ou d'enlever des charges électriques à un atome ou à une molécule. La structure électronique de l'atome ou de la molécule est alors modifiée et, perdant ou gagnant un ou plusieurs électrons, l'entité prend le nom d'ion [7]. Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie d'une source de chaleur ou de lumière, les niveaux énergétiques des électrons sont augmentés. Lorsqu'un électron acquiert de l'énergie, il se déplace vers une orbite plus éloignée du noyau. Puisque les électrons de valence possèdent plus d'énergie et qu'ils sont moins étroitement liés à l'atome que les électrons situés à proximité du noyau, ils peuvent bondir vers des orbites supérieures plus facilement lorsqu'une énergie externe est absorbée. Si un électron de valence reçoit une quantité suffisante d'énergie, il peut en fait s'échapper de la couche extérieure et de l'emprise de l'atome. Le départ d'un électron de valence laisse un atome, précédemment de charge neutre, avec un excédent de charge positive (plus de protons que d'électrons). Le processus de la perte d'un électron de valence est appelé *ionisation*, l'atome résultant de charge positive étant appelé *ion positif*. Par exemple, le symbole chimique de l'hydrogène est H. Lorsqu'il perd son électron de valence et qu'il devient un ion positif, on le désigne alors H<sup>+</sup>. L'électron de valence qui s'est échappé est appelé *électron libre*. Lorsqu'un électron libre chute vers la couche extérieure d'un atome d'hydrogène neutre, cet atome devient chargé négativement (plus d'électrons que de protons) et est appelé *ion négatif*, désigné H<sup>-</sup> [4].

La **configuration électronique** d'un atome est la manière dont sont répartis les électrons autour du noyau sur des couches caractérisées chacune par un niveau d'énergie (le numéro de la couche)  $n$ . Selon le modèle de *Bohr*, les électrons sont répartis sur des couches appelées K, L, M, N, ... qui ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons ( $2n^2$ ). Le remplissage des couches se fait selon le l'ordre suivant [8]:

$n =$	1	2	3	4	...
Couche	K	L	M	N	...
$2n^2 =$	2	8	18	32	...

### III.3 L'état solide et structure de bandes

Dans un matériau, les bandes permises sont les bandes de valence et les bandes de conduction. Les premières sont formées par des niveaux occupés, tandis que les secondes par des niveaux vacants (vides). Les bandes de valence et de conduction sont des niveaux énergétiques continus, on parle aussi d'états. Le nombre de niveaux énergétiques n'est cependant constant à cause d'une différence dans les niveaux électroniques des atomes, qui dépendent des caractéristiques du matériau. Plus précisément, la zone énergétique interdite existe entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, c'est la plage des énergies que les électrons ne peuvent pas posséder. Cette zone est appelée, gap énergétique du matériau, et sa valeur s'écrit " $E_g$ ". Ainsi, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence vers la bande de conduction, or pour cela il faut qu'ils acquièrent une énergie égale au moins à la largeur de la bande interdite. Chaque type de matériau présente une hauteur ou plus clairement, une largeur de bande interdite ( $E_g$ ) qui lui est propre. Cette différence d'énergie joue un rôle fondamental et permet de distinguer les matériaux comme isolant, semiconducteur ou conducteur (métal) [1, 9].

#### III.3.1 Conducteur – isolant – Semiconducteurs

La Figure III.4 montre les diagrammes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Notez à la partie a) le vaste écart énergétique entre les bandes. Les électrons de valence ne peuvent sauter vers la bande de conduction sauf lors d'une détérioration provoquée par des tensions extrêmement élevées appliquées au matériau. À la partie b), on remarque qu'un semi-conducteur possède un écart énergétique plus restreint, permettant à quelques électrons de sauter vers la bande de conduction et de devenir des électrons libres. Par contraste, la partie c) illustre les bandes énergétiques se chevauchant dans un conducteur. Dans un matériau conducteur, il existe toujours un grand nombre d'électrons libres [4].

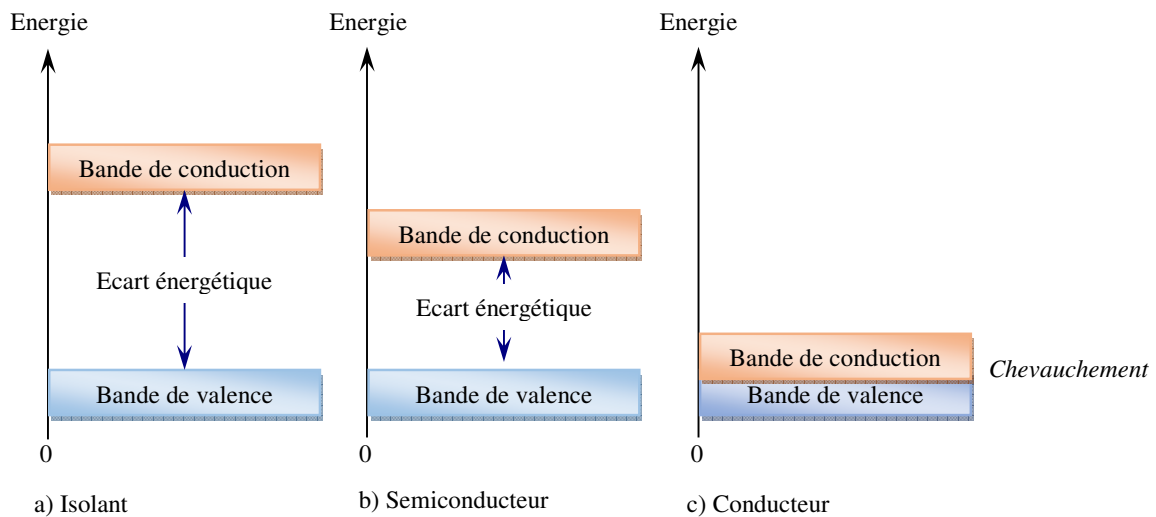


Figure III.4 Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [4].

Dans cette section, nous allons examiner les propriétés des semi-conducteurs et les comparer aux conducteurs et aux isolants.

Un *conducteur* est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant [4].

En effet, Les matériaux conducteurs ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à  $10^{-5}$  Wcm. La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à l'autre (de  $10^{22}$  à  $10^{23}$  cm<sup>-3</sup>) quelle que soit sa pureté. Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissantes avec la température) des atomes du métal [10].

Un *isolant* est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales; c'est le cas pour le verre, le mica, la silice (SiO<sub>2</sub>) et le carbone (diamant). La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant [4]. Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à  $10^8$  Wcm sont considérés comme isolants. Cette fois l'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de "trous") qui peuvent participer à la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température [10].

Par son habilité à conduire le courant, un *semiconducteur* est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semiconducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone. Des éléments composés tels l'arséniure de gallium, sont aussi couramment utilisés pour les semiconducteurs. Les semi-conducteurs à élément unique se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence [4]. Les semiconducteurs dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4$  Wcm (ou plus)

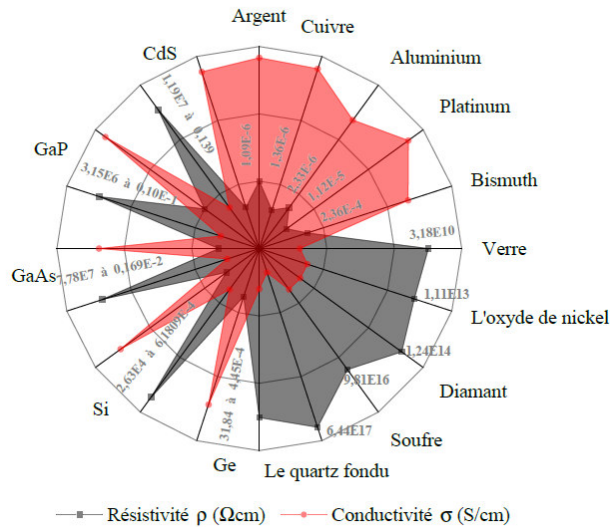


Figure III.5. La résistivité et la conductivité pour les métaux, semiconducteurs et les isolants [1].



La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit "intrinsèque", soit dopé par des impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) auquel cas il est dit "extrinsèque". Si on prend, par exemple, du silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour  $10^5$  atomes de Silicium, sa résistivité passe de  $10^3$  à environ  $10^{-2}$  Wcm [10].

Figure III.5 présente la résistivité et la conductivité pour les métaux, semiconducteurs et les isolants, quelques valeurs sont tirées de Ref. [11]

La résistivité dans ces matériaux varie de  $10^{-3}$  à  $10^9$  cm. La largeur de la bande interdite relativement faible, typiquement dans la gamme de 1 à 4 eV autorisant l'excitation thermique d'électrons à travers celle-ci. Un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le type de matériau présente une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, peut devenir appréciable. La conductivité des semiconducteurs est généralement sensible à la température, à l'illumination et aux champs magnétiques, cette sensibilité en conductivité met les semiconducteurs comme le plus important matériau pour les applications électroniques [1].

Le Tableau III.1 donne des exemples de matériaux ou de composés semiconducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de *Mendeleïev*<sup>1</sup> [10]

Tableau III. 1. Exemples de semi-conducteurs de types : III-V et II-VI

Colonne		Semiconducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, InAs, GaSb, InSb, InP, ...
	Ternaire	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{Ga}_x\text{As}_{1-x}\text{P}$ , ...
	Quatenaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , ...
II-VI	Binaire	ZnO, MgO, CdS, CdTe, ...
	Ternaire	$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ...

### III.3.2 Les matériaux semiconducteurs

Le silicium est jusqu'à présent le matériau semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication de composants électroniques. Le silicium a remplacé le germanium vers les années 1960 et devenu un substitut pratique comme matériau pour la fabrication de semiconducteurs. Certaines propriétés et spécificités du silicium sont, en effet, particulièrement favorables pour le développement de fonctionnalités de très grande importance pour l'industrie, plus généralement pour le progrès technologique. Les semiconducteurs appartenant au

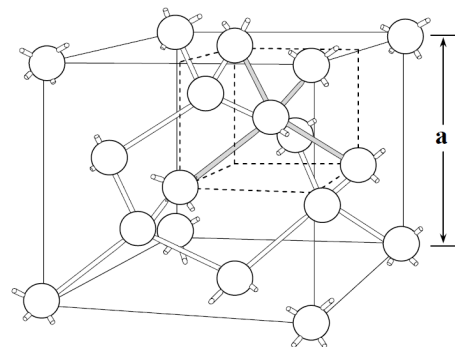


Figure III.6 Structure cristalline de type diamant. Les sphères représentent les positions des atomes dans la maille [1].

<sup>1</sup> Le tableau périodique des éléments ou tableau de *Mendeleïev* a été créé en 1869 par le russe *Dmitri Mendeleïev*, le tableau représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique.



groupe IV du système périodiques des éléments, ceux qui sont composés d'une seule espèce d'atomes, tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), le carbone (C) et l'étain (Sn) se cristallisent dans la structure diamant [12]. La structure diamant représentée sur la Figure III.6 est en fait formée par deux réseaux cubiques à faces centrées (FCC), imbriqués, avec un atome de sommet d'un sous-réseau FCC situé à (0, 0, 0) et l'autre atome de sommet d'un autre sous-réseau FCC situé à (a/4, a/4, a/4) où "a" est la constante de réseau. Dans le réseau diamant, la base primitive de deux atomes identiques situés à (0, 0, 0) et (a/4, a/4, a/4), est associé à chaque point du réseau FCC [1, 13]

### III.3.3 Propriétés des semiconducteurs

#### III.3.3.1 Semiconducteurs intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10<sup>13</sup> atomes de l'élément semiconducteur) [14].

D'une autre façon, un semiconducteur est intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres [10]. Dans un semiconducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction sont générés en laissant un trou dans la bande de valence; en conséquence, les concentrations d'électrons ( $n$ ) et de trous ( $p$ ) sont égales et valent  $n_i$  ( $n = p = n_i$ ), contrairement à un semiconducteur extrinsèque. Sachant que:

$$n = N_C \times e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (\text{III.1})$$

Et:

$$p = N_V \times e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (\text{III.2})$$

Où:

- $N_C$  et  $N_V$  sont les densités d'états effective respective des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces densités ( $N_C$  et  $N_V$ ) dépendent faiblement de la température. Pour des bandes paraboliques de masse effective  $m_c$  et  $m_v$ , on a:

$$N_{C,V} = 2 \left( \frac{m_{c,v} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_{c,v}}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \times 2.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}] \quad (\text{III.3})$$

- $E_F$  est le niveau de Fermi
- $kT$  l'énergie thermique, produit de la constante de Boltzmann et de la température, qui vaut 26 meV à température ambiante.

En posant  $E_g = E_C - E_V$ , largeur de la bande interdite, on peut facilement déduire  $n_i$ :

$$n_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (\text{III.4})$$

#### III.3.3.2 Semiconducteurs extrinsèque

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semiconducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité [10]. Un semiconducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux

d'impuretés très grand par rapport à celui du semiconducteur intrinsèque (un atome pour  $10^5$  atomes de l'élément semiconducteur) [14].

Selon la nature des impuretés il existe deux types des semiconducteurs [14]: type *n* et type *p*.

**a) Type *n*.** Considérons par exemple les semiconducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semiconducteur est dit de type *n*.

**b) Type *p*.** Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou gallium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semiconducteur est dit de type *p*.

### III. 4 Propriétés électroniques

#### III.4.1 Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien crée par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes  $\psi$  qui sont les solutions de l'équation de Shrödinger.

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Shrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$ . Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal [15].

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer [14]:

- La méthode CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques), appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- La méthode OPW (*Orthogonised Plane Waves*) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

#### III.4.2 Semiconducteurs à gap direct et indirect

Les semiconducteurs peuvent être élémentaires simples (Si, Ge) ou complexe comme Se, mais ils peuvent aussi être composés binaires GaAs, alliages ternaires InGaAs ou alliages quaternaires InGaAs. Selon la façon dont les bandes d'énergie sont formées, la famille des matériaux semiconducteurs peut être divisée en deux groupes, la classe des semiconducteurs à *gap direct* comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique, et la classe des matériaux à *gap indirect*.

Tableau III.2 Le gap d'énergie pour quelques matériaux semiconducteurs

Semiconducteurs	Le gap d'énergie [eV]	La nature du gap
Si (d)	4.06	Indirect
GaP (zb)	2.76	Indirect
AlAs (zb)	3.01	Indirect
ZnO (w)	3.16	Direct
c-CdSe (zb)	1.67	Direct
ZnSe (w)	2.72	Direct
c-CdS (zb)	2.42	Direct
GaAs (zb)	1.43	Direct
MgO (rs)	7.8	Direct

La Figure III.7 montre la structure de bandes de l'arséniure de gallium (GaAs) et de l'arséniure d'aluminium (AlAs), à titre d'exemple. On voit que pour le semiconducteur GaAs, le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction (situé au point  $\Gamma$ ), c'est-à-dire le maximum de la bande de valence  $BV_{\max}$  et le minimum de la bande de conduction  $BC_{\min}$  ont le même vecteur d'onde  $k=(0,0,0)$ . La nature du gap est donc directe de l'ordre de 1,52 eV à 0 K. Dans le cas du AlAs, le  $BV_{\max}$  et  $BC_{\min}$  sont caractérisés par des vecteurs d'onde  $k$  différents, le maximum est situé au point  $\Gamma$  en  $k=(0,0,0)$  et le minimum de la bande de conduction situé au point X en  $k=(2\pi/a).(1, 0, 0)$  [9]. On parle dans ce cas de semiconducteur à gap indirect. Les valeurs du gap d'énergie et sa nature pour le Si et quelques autres composée semiconducteurs III-V et II-VI sont portés dans le tableau III.2. Nous savons tous que la nature du gap d'énergie joue un rôle fondamental dans l'interaction de matériaux semiconducteur avec un rayonnement lumineux et par conséquent dans le fonctionnement des composants optoélectroniques [1].

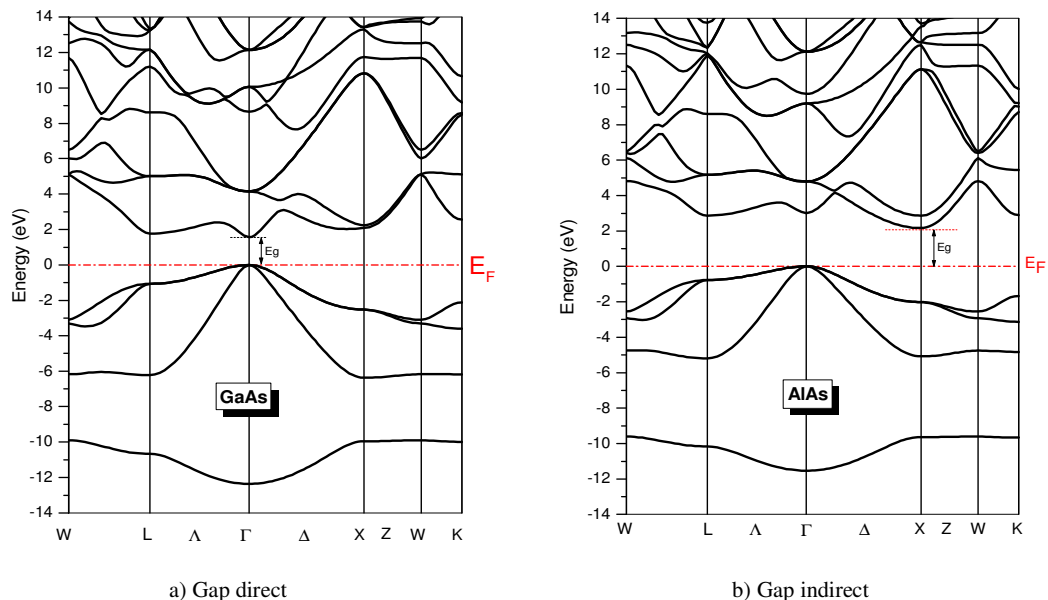


Figure III.7 La structure de bande calculée pour (a) GaAs (direct) et (b) le AlAs (indirect), le calcul a été fait à l'aide du code Wien2k.

**Les transitions directes ou verticales**, dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de  $k$  que le maximum de la bande de valence (Figure III.8-a), la transition optique a lieu sans changement significatif de  $k$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

**Les transitions indirectes**, dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (Figure III.8-b). Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [16, 17].

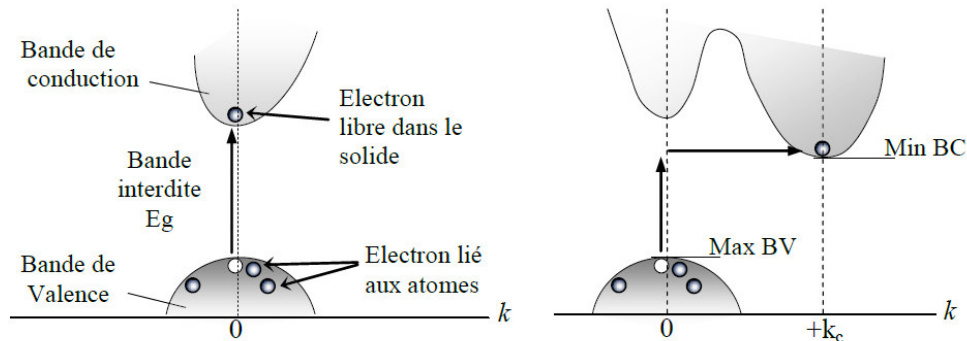


Figure III.8 : Transitions inter bandes (a) directe, (b) indirecte [1]

### III.5 Propriétés optiques

La lumière d'un point de vue classique (autrement dit, non quantique) est constituée d'une onde électromagnétique et est donc décrite par les équations de Maxwell combinées aux relations constitutives caractérisant le milieu dans lequel elle se propage. La Figure III.9 représente le spectre électromagnétique de la région optique. La plage de détection de la lumière par l'œil humain ne s'étend que d'environ  $0.4\mu$  à  $0.7\mu$ . Figure III.9 montre également les grandes bandes de couleurs du violet au rouge dans une échelle élargie. La région de l'ultraviolet comprend des longueurs d'ondes comprises entre  $0.01\mu$  to  $0.4\mu$ , et la région infrarouge s'étend de  $0.7\mu$  to  $1000\mu$  [11].

Albert Einstein a montré en 1917 qu'il existe trois types d'interactions entre un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  et un atome possédant deux (ou plusieurs) niveaux d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ ; ce sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Chacun de ces mécanismes domine dans l'opération des composants les plus utilisés en optoélectronique, à savoir, les photodétecteurs qui font appel à l'absorption, les diodes électroluminescentes qui fonctionnent grâce à l'émission spontanée et les lasers qui utilisent l'émission stimulée [1].

Les propriétés optiques des semi-conducteurs se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus [15]:

#### III.5.1 Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

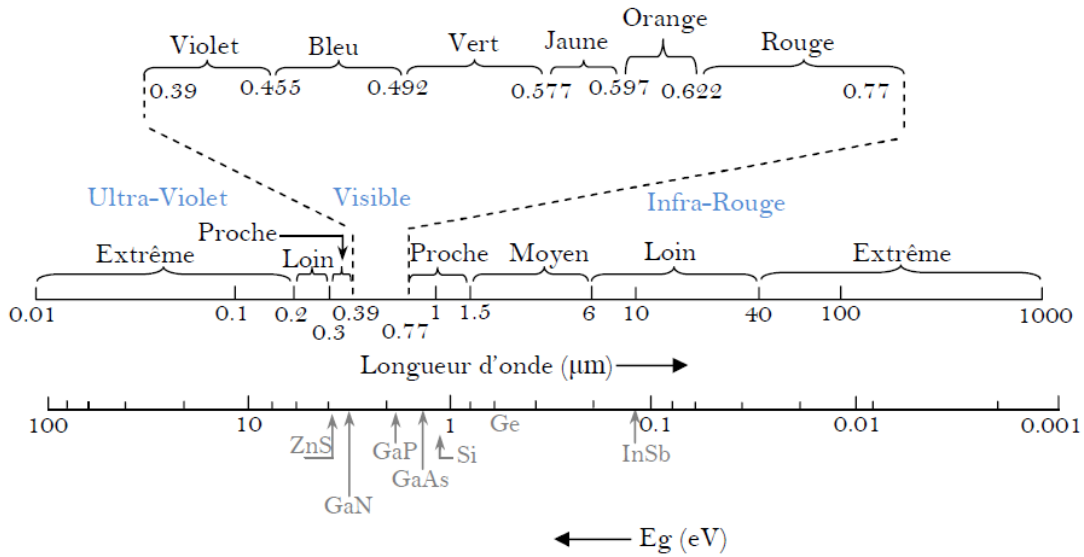


Figure III.9 Le spectre électromagnétique [1]

### III.5.2 Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

### III.5.3 Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

## III.6 Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs [14, 18]

### III.6.1 Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semiconducteurs: la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme:

- La recombinaison par effet Auger: l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.
- La recombinaison excitonique: c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.
- La recombinaison phonique: dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau.

### III.6.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou. Dans les semiconducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. Les deux cas de figure suivants peuvent se présenter:

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.
- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction.

### III.7 Les Alliages semiconducteurs

Une nouvelle famille de semiconducteurs est entrain de changer la façon dont nous vivons. Ces semiconducteurs sont dans nos téléphones portables, nos systèmes de communications à fibres optiques, dans nos lecteurs CD et DVD, et récemment dans nos habitations. Ils sont appelés composés ou alliages [1].

#### III.7.1 Définition

Le terme alliage signifie la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en microélectroniques et opto-électroniques. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologiste à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux. La connaissance de propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans les calculs pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés électroniques, par exemples la courbe du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [19].

#### III.7.2 Classification

La classification des alliages se fait en combinant des éléments tels qu'A, B, C et D à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins. Les alliages de façon générale se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en [19]:

**a. Alliage binaire:** Il est de la forme AB.

**b. Alliage ternaire:** Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit:

- Un alliage ternaire anionique de la forme:  $AB_xC_{1-x}$ .
- Un alliage ternaire cationique de la forme:  $A_xB_{1-x}C$ .

**c. Alliage quaternaire:** On a également dans la gamme des alliages les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stoechiométriques x et y. Ces alliages peuvent être soit:

- Des solutions quadratiques de la forme :  $A_{x-1}B_xC_{1-y}D_y$ .
- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes:
  - Des solutions purement anioniques sous la forme :  $AB_xC_yD_{1-x-y}$ .
  - Des solutions purement cationiques sous la forme :  $A_xB_yC_{1-x-y}D$ .

### III.7.3 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages SC AB<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>

Un alliage ternaire semiconducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition  $x$  est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation, les propriétés dynamiques du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition  $x$  et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [20].

Le cristal ternaire AB<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> est composé de molécules AB avec une fraction molaire  $(1-x)$  et des molécules AC avec une fraction  $(x)$ , la valeur moyenne de sa propriété physique  $F(x)$  étant:

$$\overline{F}_{A_xB_{1-x}C}(x) = (1-x).F_{AB} + x.F_{AC} \quad (\text{III.5})$$

Certaines propriétés suivent la loi de Vegard<sup>2</sup> comme le paramètre du réseau donné par [21]:

$$a_{(A_xB_{1-x}C)}(x) = (1-x).a_{(AB)} + x.a_{(AC)} \quad (\text{III.6})$$

On peut également, écrire la relation linéaire entre la bande interdite et la composition selon la loi de Vegard, l'énergie de bande interdite,  $E_g$  peut être écrit comme:

$$E_{g(A_xB_{1-x}C)}(x) = (1-x).E_{g(AB)} + x.E_{g(AC)} \quad (\text{III.7})$$

Parfois, l'interpolation linéaire entre les énergies de la bande interdite n'est pas assez précise; un second terme est ajouté pour tenir compte la courbure des énergies de la bande interdite en fonction de la composition. Cette correction de courbure est caractérisée par le paramètre d'inclinaison  $b$  [21]:

$$E_{g(A_xB_{1-x}C)}(x) = (1-x).E_{g(AB)} + x.E_{g(AC)} + b.x(1-x) \quad (\text{III.8})$$

### III.8 Structure cristalline

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. Physiquement, un cristal est la répétition d'un motif sur un réseau périodique infini formant ainsi le réseau cristallin. Avant de passer aux sept systèmes cristallins, nous abordons d'abord la définition d'une structure cristalline. Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories, les matériaux amorphes et les matériaux cristallins [10]. Un matériau dans lequel les particules sont arrangés complètement d'une façon aléatoire dans l'espace, autrement dit l'ordre d'arrangement n'est que local et non répété est dit amorphe. Tandis que pour un matériau cristallin, les particules dans le système doivent être arrangés périodiquement comme les atomes dans le cristal, la maille élémentaire se répéter régulièrement [9]. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Il convient de noter que la plupart des semiconducteurs utilisés dans les applications électroniques sont des matériaux cristallins, bien que certains semiconducteurs amorphes aient trouvé une large gamme d'applications dans divers dispositifs optoélectroniques tel que les photodiodes et les panneaux solaires [22]. Les cristaux sont constitués de blocs de construction identiques, le bloc étant un atome ou un groupe d'atomes. Alors que dans les cristaux "naturels" la symétrie cristalline est fixée par la nature. De nouveaux progrès dans les techniques de croissance des cristaux

<sup>2</sup> Lars Vegard (3 Février 1880 – 21 Décembre 1963), un physicien norvégien,

permettent aux scientifiques de produire des cristaux artificiels avec une structure cristalline modifiée. Les structures cristallines dépendent des tailles des atomes, des ions ou des molécules qui composent le réseau et de la nature des forces d'interaction entre ces particules [1, 23].

Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories qui sont [10]:

- Les matériaux cristallins où les atomes sont rangés régulièrement aux noeuds d'un réseau périodique; la maille (ou motif) élémentaire se répète régulièrement
- Les matériaux amorphes où l'ordre n'est que local et non répété à "longue distance".

On distingue essentiellement quatre familles de solides cristallins:

- Les cristaux ioniques, par exemple le Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> où les ions sont liés par attraction coulombienne. Aucun électron n'est libre ce qui rend ces cristaux isolants et très dur (la liaison est très solide).
- Les cristaux covalents (colonne IV: C, Si, Ge, Sn). Les quatre électrons périphériques sont mis en commun avec quatre voisins et établissent des liaisons de valence. Ces liaisons sont moins fortes que les liaisons ioniques et les propriétés des cristaux vont dépendre de la "force" de ces liaisons (C diamant est isolant, Sn est conducteur).
- Les métaux (Li, Na, K, Cu, Ag, Au) conducteurs électriques qui ont un électron libre par atome. Leur température de fusion est moins élevée que celle des cristaux covalents.
- Les cristaux moléculaires.

### III.9 Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

Comme nous l'avons vu précédemment, un cristal est construit à partir d'un groupe de  $n$  particules (cellule de base) répété périodiquement. D'un point de vue cristallographique, une structure cristalline est définie par l'introduction de deux concepts importants, la maille ("*lattice*" en anglais) et le motif appelé base ("*basis*"). Ainsi, la relation de définition de la structure d'un cristal est comme suit [8]:

$$\text{La maille} + \text{motif} = \text{Structure cristalline}$$

Le réseau représente un ensemble de points dans l'espace, qui forme une structure périodique. Un bloc de construction d'atomes appelé la base est ensuite fixé à chaque point du réseau qui donne la structure cristalline [23].

#### III.9.1 Les sept systèmes cristallins

Il existe sept systèmes cristallins différents. Ils ont été découverts en 1781 par l'abbé René Just Haüy<sup>3</sup>. Celui-ci remarqua de façon hasardeuse que certaines roches possédaient des formes parfaites. Après de longues années de recherches, il élaborait sa théorie sur la structure des cristaux. En 1848, Auguste Bravais<sup>4</sup> montre qu'il ne peut exister que sept types de mailles cristallines élémentaires [24].

<sup>3</sup> Haüy, abbé René Just (1743-1822): minéralogiste français, né à Saint-Just-en-Chaussée (Picardie). Il a posé les bases de la cristallographie moderne. Il émit la théorie selon laquelle le cristal est composé de très petites unités identiques, et que la disposition des facettes d'un cristal selon des angles différents explique les différences observées dans ses propriétés. Ordonné prêtre, Haüy devint botaniste et plus tard cristallographe.

<sup>4</sup> Bravais, Auguste (1811-1863) : botaniste, physicien, astronome et minéralogiste français, connu pour sa théorie sur la structure en réseaux des cristaux.



Les systèmes caractérisent les différentes formes géométriques que peuvent avoir les mailles des cristaux. Chacun de ces systèmes est défini par ses axes: trois paramètres de dimensions (longueur des axes) et trois paramètres d'angle (angles formés par deux axes). Par convention, on appelle  $a$ ,  $b$ ,  $c$  les longueurs des axes et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les angles formés par les axes (voir la Figure III.10). On les place dans l'espace comme suit:

Chaque maille représentative d'un système possède également un certain nombre de symétries. Ces symétries sont de trois ordres:

- Centrale (notée C): un point est centre de symétrie de la maille.
- De plan (notée P): un plan est plan de symétrie de la maille.
- Axiale: une rotation d'un certain angle autour d'un axe de symétrie remet la maille dans une position identique à celle initiale. Ces symétries sont de quatre ordres:
  - Binaire (noté L2): rotation de  $180^\circ$  ( $\pi$  rad)
  - Ternaire (noté L3): rotation de  $120^\circ$  ( $2\pi/3$  rad)
  - Quaternaire (noté L4): rotation de  $90^\circ$  ( $\pi/2$  rad)
  - Sénaire (noté L6): rotation de  $60^\circ$  ( $\pi/3$  rad)

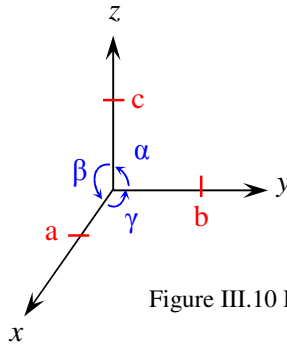


Figure III.10 La convention adoptée pour décrire les réseaux cristallins.

Le Tableau III.3 présente les opérations de base de ces réseaux en trois dimensions, La symétrie du réseau est déterminante pour les propriétés physiques du semiconducteur. Elle est complètement décrite par de groupes appropriés des opérations de symétrie [25].

### III.9.2 Les quatorze réseaux de Bravais

Parfois, des particules supplémentaires, situées au centre de la maille ou au milieu des faces. *Auguste Bravais* distingua ainsi quatorze types de réseaux cristallins différents. La symétrie d'un cristal peut alors être inférieure à celle de sa maille primitive dans le cas où les groupes d'atomes situés aux sommets de la maille ne présentent pas la même symétrie que la maille.

Chaque système, ou réseau élémentaire, peut se décliner de quatre manières [24, 26].

- Primitive (notée P): il y a une particule (ou motif) à chaque sommet.
- Centrée (notée I, de l'allemand *innenzentriert*): il y a en plus une particule au centre de la maille.
- À faces centrées (notée F) : il y a en plus une particule au centre de chaque face.
- À deux faces centrées (notée A, B ou C suivant l'axe concerné) : il y a une particule au centre de deux faces opposées.

La forme primitive du système rhomboédrique peut également être notée R.

Tous les systèmes possèdent une forme primitive P mais pas obligatoirement toutes les autres formes dérivées. Voici la liste des réseaux acceptés par chaque système:

- Cubique: P, I et F (3 réseaux)
- Quadratique: P, I (2 réseaux)
- Orthorhombique: P, I, F, A (ou B ou C) (4 réseaux)
- Monoclinique: P, A (si  $\alpha \neq 90^\circ$ ) (2 réseaux)
- Triclinique: P (1 réseau)
- Rhomboédrique: P (ou R) (1 réseau)
- hexagonal: P (1 réseau)

On a bien un total de quatorze réseaux de *Bravais*.

### III.9.3 Les cristaux cubiques

La plupart des semiconducteurs cristallisent selon un système cubique. Le système cubique comprend trois réseaux différents possibles, selon la disposition des atomes comme l'indique la Figure III.11 [10];

- Cubique simple: les atomes sont aux sommets du cube (Figure III.11 (a)).
- Cubique centré: identique au cubique simple mais avec un atome au centre du cube (Figure III.11 (b)).
- Cubique face centrée: identique au cubique simple mais avec un atome au centre de chaque face (Figure III.11 (c))

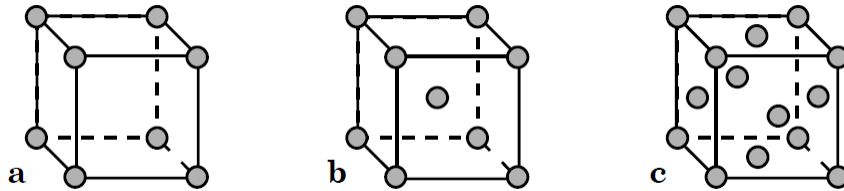


Figure III.11 Les systèmes cubiques; (a) cubique simple, (b) cubique centré et (c) cubique face centrée.

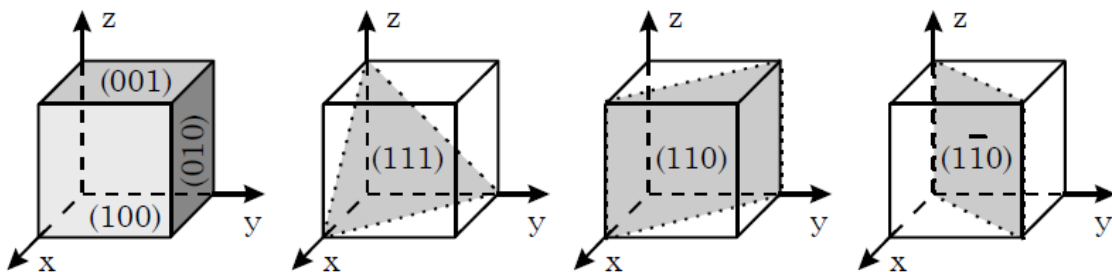


Figure III.12 Plans cristallographiques.

La Figure III.12 représente certains plans cristallographiques repérés par leur "indices". La direction perpendiculaire au plan (h, k, l) se note [h, k, l] [10].

L'orientation d'un plan cristallin peut être déterminée par trois nombres entiers  $h$ ,  $k$  et  $l$ , connus sous le nom des "indices de Miller"<sup>5</sup>. D'un point de vue pratique, la connaissance des indices de Miller est souvent essentielle dans le traitement des matériaux semiconducteurs. Par conséquent, les propriétés d'un cristal le long de différents plans sont différentes, et les caractéristiques électroniques et d'autres paramètres peuvent dépendre de l'orientation cristalline [1, 11].

### III. 10 Les semiconducteurs III-V

Au cours de ces dernières années, aucune autre classe de matériaux semiconducteurs n'a attiré beaucoup d'attention scientifique et commerciale que le groupe des éléments III-V [1].

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs des composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance, radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique intégrée [27, 28].

En électronique rapide et en optoélectronique, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes: mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera par exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InAs et InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs [27].

L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés et de nouvelles architectures des cellules photovoltaïques en couches minces pour répondre à des besoins différents.

#### III.10.1 Propriétés des matériaux III-V

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments. La Figure III.13 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [29].

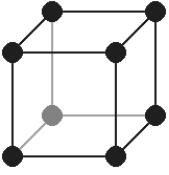
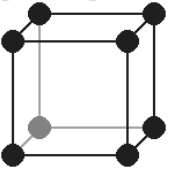
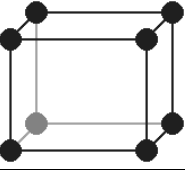
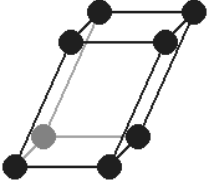
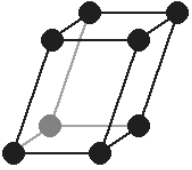
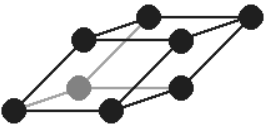
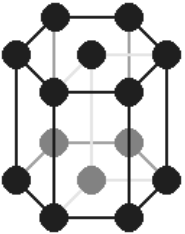
IIIA		IVA		VA	
5 10.811 <b>B</b> BORE	6 12.011 <b>C</b> CARBONE	7 14.007 <b>N</b> AZOTE			
13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE			
31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC			
49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> ETAIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMOINE			
81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH			

↑ III-V ↑

Figure III.13 Extrait de la classification périodique des éléments III-V

<sup>5</sup> William Hallowes Miller, né le 6 avril 1801 à Velindre, près de Llandoverly, Carmarthenshire (Royaume-Uni) et mort le 20 mai 1880, est minéralogiste et cristallographe britannique.

Tableau III.3 Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais [13, 24]

Système	Propriétés
<p><i>Le système cubique (ou isométrique)</i></p> 	<p><math>a = b = c</math>: les trois axes sont de même longueur.  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math>: les trois angles sont égaux et droits.            Symétries: C, 3L<sub>4</sub>, 4L<sub>3</sub>, 6L<sub>2</sub>, 9P, L'élément de base est un cube.</p>
<p><i>Le système quadratique (ou tétragonal)</i></p> 	<p><math>a = b \neq c</math>: deux axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math>: les trois angles sont égaux et droits.            Symétries : C, L<sub>4</sub>, 4L<sub>2</sub>, 5P            L'élément de base est un prisme droit à base carrée</p>
<p><i>Le système orthorhombique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math> : les trois axes sont de longueur inégale.  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math>: les trois angles sont égaux et droits.            Symétries : C, 3L<sub>2</sub>, 3P            L'élément de base est un parallélépipède rectangle</p>
<p><i>Le système monoclinique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math>: les trois axes sont de longueur inégale  <math>\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha</math>: deux angles sont égaux et droits            Symétries : C, L<sub>2</sub>, P            L'élément de base est un prisme oblique à base losange.</p>
<p><i>Le système triclinique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math>: les trois axes sont de longueur inégale  <math>\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ</math>: les trois angles sont différents et non droits.            Symétries: C, L<sub>2</sub>, P            L'élément de base est un parallélépipède à base losange</p>
<p><i>Le système rhomboédrique</i></p> 	<p><math>a = b = c</math>: les trois axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ</math>: les trois angles sont égaux et non droits            Symétries : C, L<sub>3</sub>, 3L<sub>2</sub>, P            L'élément de base est un parallélépipède dont toutes les faces sont des losanges.</p>
<p><i>Le système hexagonal</i></p> 	<p><math>a = b \neq c</math> : deux axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = 90^\circ</math> et <math>\gamma = 120^\circ</math> : deux angles sont égaux et droits, le troisième vaut <math>120^\circ</math>            Symétries : C, L<sub>6</sub>, 6L<sub>2</sub>, 7P            L'élément de base est un prisme droit à base hexagonale celui-ci est formé de trois sous-éléments identiques (des prismes droits de base losange), c'est de ces sous-éléments que l'on tire les valeurs des axes et des angle.</p>

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Des matériaux, comme les composés contenant du bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique rapide.

Le Tableau III.4 résume cette situation en donnant l'énergie  $E_g$  de bande interdite, la masse effective  $m^*/m_0$  (où  $m^*$  et  $m_0$  sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide) des électrons du bas de la bande de conduction, la mobilité électronique à champ faible  $\mu$  et le paramètre cristallin  $a$ .

Des semiconducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. On sait, par exemple, obtenir des alliages du type  $Ga_xAl_{1-x}As$  ou du type  $Ga_xIn_{1-x}As$  [29].

Tableau III.4 Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [29, 30].

Composé III-V	$E_g$ (eV)	$m^*/m_0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	$a$ (Å)
BN	7.5			3.6150
AlP	2.45			5.4510
AlAs	2.16			5.6605
AlSb	1.58	0.12	200	6.1355
BP	2.0			4.5380
GaN	3.36	0.19	380	$a=3.189, c=5.185$
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSb	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584
InSb	0.17	0.0145	80000	6.4794

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs et InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes [30].

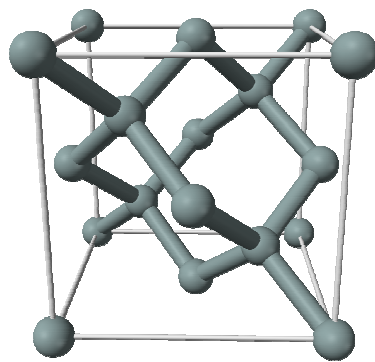
Le diagramme de la Figure III.14 représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin  $a$  qui varie lui même avec la composition. Les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap  $E_g$  et du paramètre cristallin  $a$ , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques [28, 29]

### III.10.2 Structure cristalline des matériaux III-V

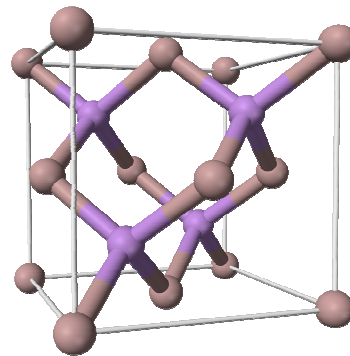
La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc-Blende" présentée sur la Figure III.15. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau [27].

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $P^+$  et  $In^-$ , qui ont tous quatre électrons périphériques.

Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier [28, 29].



a) Maille élémentaire de type Diamant du C, Si, Ge, ...



b) Maille élémentaire de type Zinc-Blende de type GaAs, InP, ...

Figure III.15 Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc-blende [27].

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, comme cela est illustré sur la Figure III.16. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie:

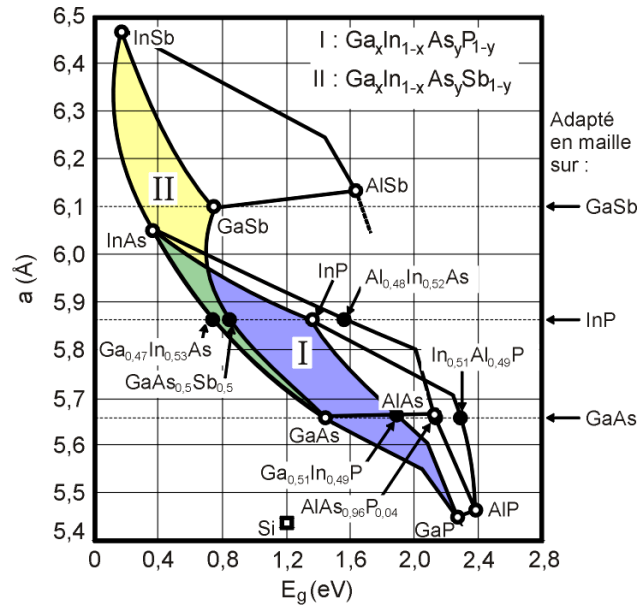


Figure III.14 Évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [28, 29].

- Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ),
- Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ),
- Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

- Points  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ;
- Points  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ;
- Points  $K$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

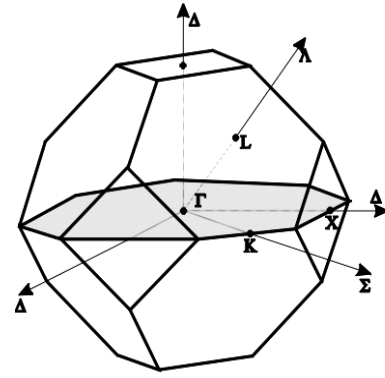


Figure III.16 Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende [29]

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure Zinc-Blende, du fait de leur décalage  $a/4 [111]$ , ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques [29].

### III. 11 Les semiconducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semiconducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photodétectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge. En combinant des éléments binaires semiconducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération, dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photodétecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées [31].

IIA-IIIB		VIA	
4 9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM	8 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE		
12 24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIUM	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE		
30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	34 78.96 <b>Se</b> SÉLÉNIUM		
48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE		
80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM		

Figure III.17 Extrait de la classification périodique des éléments II-VI.

### III.11.1 Propriétés des matériaux II-VI

Les semiconducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI de la classification périodique des éléments chimiques (Figure III.17) [32].

Notre étude dans cette partie est consacrée aux oxydes de la famille II-VI à savoir l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde de magnésium (MgO) et leurs alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$ . Ces matériaux ont des propriétés structurales et optoélectroniques très intéressantes [33], notamment le ZnO en raison de sa structure Wurtzite différente de celle de MgO qui se cristallisent à l'état stable dans la structure Rocksalt, en outre ZnO présente une énergie de liaison des excitons importante (60 meV) et une largeur de bande interdite qui peut être diminuée ou augmentée par l'application de la théorie des alliages avec le MgO [34].

### III.11.2 Structure cristalline des matériaux II-VI

L'oxyde de Zinc (ZnO) comme la plupart des composés binaires II-VI peut se cristalliser en deux structures cristallines, la structure Wurtzite (type B4) qui est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes (Figure III.18.b), et la structure Zinc Blende (type B3) (Figure III.18.a), cette structure est métastable se stabilise uniquement par la croissance sur des substrats cubiques comme ZnS et GaAs/ZnS. ZnO peut être aussi cristallisé dans la structure Rocksalt (type B1- NaCl) (Figure III.18.c) qui ne peut être obtenue que par transition de phase de ZnO Wurtzite par l'application d'une pression hydrostatique externe élevée égale environ 10 GPa [35].

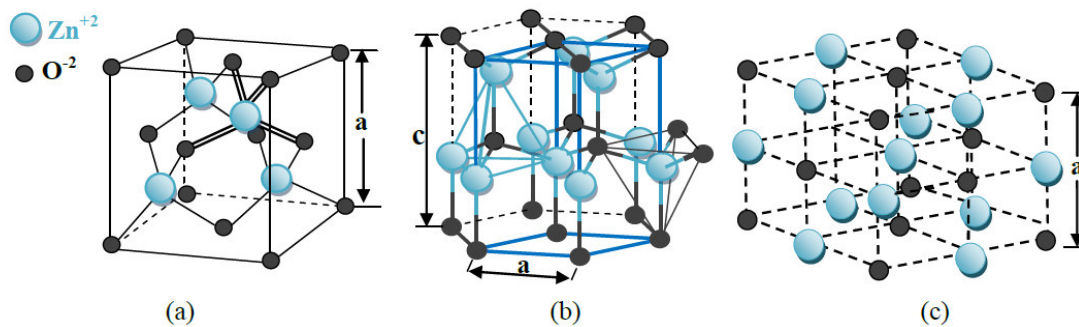


Figure III.18 Les trois structures de ZnO: (a) Zinc-blende, (b) Wurtzite et (c) Rocksalt [35].

La structure Wurtzite de ZnO a une symétrie hexagonale, elle est composée de deux sous-réseaux hexagonaux décalés le long de l'axe  $c$  d'un paramètre interne, l'un de ces deux réseaux est formé par les atomes d'oxygène et l'autre par les atomes de Zinc, de telle sorte que chaque atome Zn est entouré par un tétraèdre d'atomes O et vice versa [35].

Par contre, le composé binaire MgO se cristallise dans la structure Rocksalt à l'équilibre thermodynamique qui est la structure la plus stable [33]. Le monoxyde de magnésium en Rocksalt (Figure III.19) a une structure de réseau cubique à faces centrées avec un seul paramètre de maille  $a$  [36] où la base est formée par un atome. L'oxyde de magnésium MgO a un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident avec le centre de la première Zone de Brillouin [33].

Les alliages à semiconducteurs permettent d'avoir d'autres matériaux avec de nouveaux gaps donc on peut accéder à d'autres propriétés des matériaux pour optimiser et développer les applications des dispositifs semi-conducteurs [35, 37].



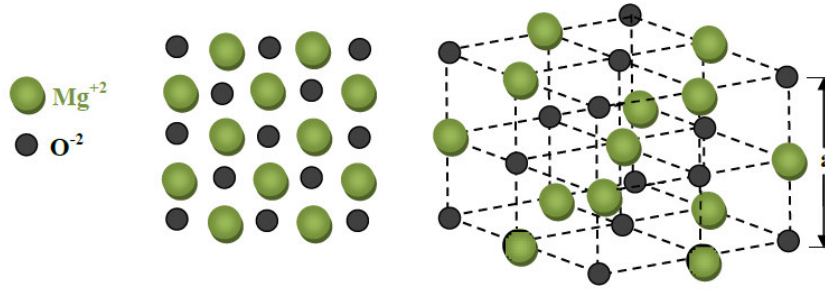


Figure III.19 Structure Rocksalt de MgO.

L'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  est un semi-conducteur à grand gap qui varie en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg entre 3.37 eV et 7.7 eV (le gap de ZnO et MgO respectivement), où l'énergie du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  augmente en augmentant la concentration de la composition d'alliage pour les deux phases Hexagonale et cubique. Le  $Mg_xZn_{1-x}O$  est un alliage ternaire obtenue par alliage de MgO avec ZnO où  $x$  représente la concentration de Mg ( $0 \leq x \leq 1$ ). La variation de cette composition a un effet important sur toutes les propriétés structurales et les propriétés de bande de cet alliage ternaire. On a vu précédemment que les composés binaire ZnO et MgO cristallisent à l'équilibre thermodynamique dans deux phases différentes (ZnO en Wurtzite et MgO en Rocksalt) donc la structure cristalline de  $Mg_xZn_{1-x}O$  n'est pas stable et elle dépend de la valeur de la composition d'alliage  $x$  en Mg dans ZnO, où pour  $x \leq 0.35$  la structure cristalline de  $Mg_xZn_{1-x}O$  est hexagonal et à  $x \geq 0.8$  la structure est cubique. Cette instabilité de phase est due au changement des paramètres de maille en fonction de la composition  $x$  en Mg. Expérimentalement pour ( $Mg_xZn_{1-x}O$  hexagonale), la longueur du paramètre de maille  $a$  augmente par contre celle du paramètre de maille  $c$  diminue en augmentant la concentration de  $x$  en Mg se qui induit un changement de volume de la maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  [38].

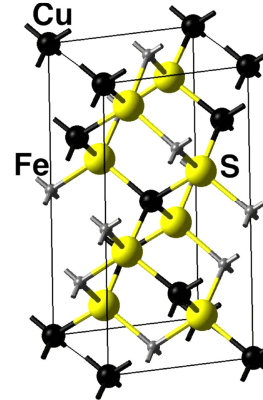


Figure III.20 La structure cristalline du  $CuFeS_2$

### III.12 Les matériaux chalcopyrites

#### III.12.1 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 III.20) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34.5 %) et de fer (30.5 %), décrite par *Henckel* en 1725. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (*chalkos*) pour le cuivre et de pyrite [39, 40].

#### III.12.2 Les chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>

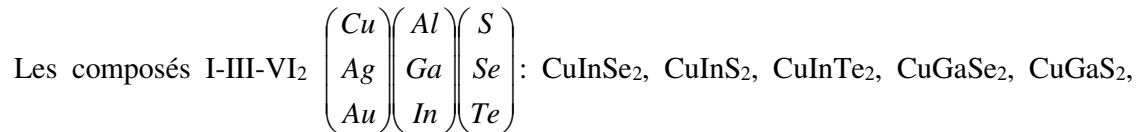
Une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule

IB	IIIA	VIA
29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	5 10.811 <b>B</b> BORE	8 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE
47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE
79 196.97 <b>Au</b> OR	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	34 78.96 <b>Se</b> SÉLÉNIUM
111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE

Figure III.21 Extrait de la classification périodique des éléments I-III-VI.

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 de l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-Blende de type  $B^N C^{8-N}$  ( $N=3, 2$ ). Les composés  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour des applications technologiques des semiconducteurs [41].

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semiconducteurs: les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers et le domaine de l'optoélectronique (les cellules solaires, diodes électroluminiscentes, détecteurs, ...). Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux ternaires du groupe I-III-VI<sub>2</sub> (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique, Figure III.21) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrites (I-III-VI<sub>2</sub>) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont un faible gap énergétique, grande stabilité et grand coefficient d'absorption optique [42].



CuGaTe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlTe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlS<sub>2</sub>, AgAlSe<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub>... sont normalement cristallisés, à la température ambiante, sous la forme chalcopyrite. Néanmoins de nombreux auteurs qui synthétisent ces matériaux obtiennent la forme sphalérite (dit aussi Zinc-blende) dans certaines conditions expérimentales. Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes.

- Diamant → sphalérite: par différenciation entre anion et cations.
- Sphalérite → chalcopyrite par différenciation des cations entre eux.

Ces structures sont toutes de coordination tétraédrique, c'est-à-dire que chaque atome est lié à quatre voisins. Lorsqu'on différencie les cations des anions (sphalérite), chaque cation est lié à quatre anions et chaque anion est lié à quatre cations. Si de plus on différencie les cations entre eux (chalcopyrite) chaque cation est toujours lié à quatre anions mais chaque anion est lié à deux cations de chaque type. Ces discernabilités engendrent des différences de définition des mailles élémentaires, plus ou moins déformées par des liaisons d'énergies différentes entre atomes différents [43].

### III.12.3 Structure des chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>

Les chalcopyrites ternaires de type I-III-VI<sub>2</sub> cristallisent dans le groupe spatial  $I42d$  de structure de type quadratique. Ainsi, la structure des chalcopyrites (Figure III.22) est une sur structure de la structure zinc blende (ZnS), en doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la

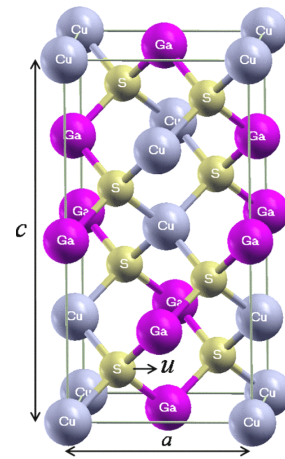


Figure III.22 Structure chalcopyrite.

structure chalcopryrite. Dans les cristaux de chalcopryrite, plus réel, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à deux, alors que dans une structure idéale chalcopryrite le rapport de l'unité  $c$  la longueur des cellules à un est égal à deux. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec  $sp^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents [43, 44]

Les groupes d'espace de la chalcopryrite sont: Chalcopryrite  $CuFeS_2$ : I42d 42m / Eskebornite  $CuFeSe_2$ : I42d 42m / Gallite  $CuGaS_2$  I42d: 42m / Roquesite  $CuInS_2$ : I42d 42m / Lenaite  $AgFeS_2$ : P42mc 4mm / Laforetite  $AgInS_2$ : I42d 42m.

Les atomes des chalcopryrites  $ABC_2$  sont localisés aux positions suivantes: A:(0, 0,0), (0, 1/2, 1/4) / B: (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4) / C: (u, 1/4, 1/8), (-u, 3/4, 1/8), (3/4, u, 7/8), (1/4, -u, 7/8).

#### III.12.4 Applications des chalcopryrites I-III-VI<sub>2</sub> [42-44].

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopryrite sont les suivants:

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet le d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche Infrarouge, une couche de  $CuInSe_2$  de  $1\mu m$  permet l'absorption de 99% des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ  $350\mu m$ .
- La possibilité de changement de type de conduction ( $n$  ou  $p$ ) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers.
- Bonne accommodation du réseau avec les couches tampons telles que: CdS et CdZnS et permettant de réduire les états d'interface.
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations.
- Excellente résistance aux irradiations.
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs III-V.

### III. 13 Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons abordé plusieurs points, concernant la physique de l'état solide. Après des généralités sur la structure atomique et la structure de bandes des solides. Nous avons ainsi présenté les domaines d'application des semiconducteurs III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>. Ensuite, nous avons insisté sur les avantages des semiconducteurs chalcopryrites et leurs utilisations dans la fabrication des cellules solaires en couches minces.

### III.14 Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] M. I. Ziane, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015.
- [2] [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Grain\\_OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_1.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html) (dernier accès le 22.09.2017)
- [3] [http://phozagora.free.fr/?page=zoom\\_atome](http://phozagora.free.fr/?page=zoom_atome) (dernier accès le 27.09.2017)
- [4] Thomas L. Floyd, *Électronique: composants et systèmes d'application*, Reynald-Goulet éditions, 5<sup>ème</sup> édition, 2004.
- [5] Notions de base concernant la radioactivité, <http://www.123bio.net/cours/radio/index2.html> (dernier accès le 27.10.2017)
- [6] Cours de chimie, <https://www.lachimie.net> (dernier accès le 27.10.2017)
- [7] Cours de physique, <http://www.futura-sciences.com> (dernier accès le 27.10.2017)
- [8] Fiches de révision sur les bases de chimie, <http://www.unamur.be> (dernier accès le 27.10.2017)
- [9] H. Mathieu, H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2009.
- [10] A. Chovet, P. Masson, *Physique des semi-conducteurs*, Département microélectronique et télécommunications, École polytechnique universitaire de Marseille, France, 2005.
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, 2<sup>ème</sup> édition, John Wiley and Sons Ltd, USA, 2002.
- [12] K. Bouguerrouma, mémoire de Magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [13] S. Li Sheng, *Semiconductor Physical Electronics*, 2<sup>ème</sup> édition, Springer-Verlag, New-York, 2006.
- [14] B-E. N. Brahimi, thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr-Belkaïd de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [15] F. Mechai, mémoire de Magister, université Mouloud Mamar de Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [16] N. Mastour-Ridene, *Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques*, éditions Connaissances et Savoirs, Saint-Denis, 2016.
- [17] R. Boulkroune, mémoire de Magister, université Mentouri, Constantine, Algérie, 2008.
- [18] A. Aouina, mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2006.
- [19] Y. Bouradja, mémoire de Magister, Université Djillali Liabès, Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2009.
- [20] S. Ouendadji, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, Algérie, 2010.
- [21] L. Vegard, *Z. Phys.*, 5(1921) 17–26.
- [22] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [23] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, 2003.
- [24] Cours sur les propriétés et croissance des cristaux ioniques, <http://thepoussin.free.fr/> (dernier accès le 22.11.2017)
- [25] G-M. Grundmann, *The physics of semiconductors an introduction including Devices and Nanophysics*, Springer, 2006.
- [26] Cours de cristallographie, <http://www.sciences-en-ligne.com> (dernier accès le 22.11.2017)
- [27] N. Baghdadli, thèse de Doctorat, université Abou Bakr Belkaïd - Tlemcen, Algérie, 2013.
- [28] A-R. Karaouzene, mémoire de Magister, université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, Algérie, 2009.
- [29] Cours de transistor à effet de champ, <http://www.polytech-lille.fr> (dernier accès le 25.11.2017)
- [30] M. El-Moufakkir, mémoire de Master, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc, 2012.
- [31] A. Boumaza, thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar - Annaba, Algérie, 2014
- [32] A. Arnoult, thèse de Doctorat, université de Joseph Fourier Grenoble 1 en sciences & géographie, Grenoble - France, 2003.
- [33] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A. H. Reshak, *Mater. Chem. Phys.*, 182 (2016) 182–189.
- [34] P. Gopal, N. A. Spaldin. *J. Electron. Mater.*, 35 N° 4 (2006) 538 –542.
- [35] F-Z. Bouchareb, mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2014.
- [36] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 245212.
- [37] S. Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V & II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009.
- [38] F. Benharrats, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2007.
- [39] D. L. Jones, thèse de Doctorat, Université de British Columbia, Vancouver, Canada, 1974.

- [40] M. Manutchehr-Dancu, *Dictionary of Gems and Gemology*, 2009.
- [41] H. Bennacer, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès - Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2015.
- [42] Dj-E. Kerroum, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2013.
- [43] R. Ascri, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2011.
- [44] A. Nouar, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2015.

# Chapitre IV

## Études des propriétés physiques des composés binaires, ternaires et quaternaires: résultats et discussions

### IV.1 Introduction

Afin de comprendre le comportement des différents semiconducteurs, il est important d'étudier leurs différentes propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce chapitre comprend deux parties essentielles, d'une part, nous exposons les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires et ternaires de type III-V et II-VI à savoir le GaAs, InAs, ZnO, MgO et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour  $x$  varie entre 0 et 1. D'autre part, nous présentons les différentes propriétés physiques des matériaux de type I-III-VI<sub>2</sub> à savoir le quaternaire chalcopyrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{GaSe}_2$ , pour  $x=0$  et 1, à partir des calculs d'état fondamental du premier principe, par le biais de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul Wien2K.

Nous présenterons en détails pour chaque composé, binaire, ternaire et quaternaire, les optimisations structurales, les structures de bandes électroniques, les densités d'état et les densités de charges électroniques, ainsi que les propriétés optiques linéaires, à savoir, la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, ...etc.

### IV.2 Aperçu sur la méthode de calcul utilisée

Les calculs ont été effectués avec la méthode FP-LAPW [1] dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2]. Le principe de cette méthode a été utilisé pour calculer les propriétés fondamentales des matériaux semiconducteurs présentés auparavant dans différentes structures cristallines (zinc-blende, rocksalt, chalcopyrite). Nous avons utilisé à cet effet le code de calcul Wien2K originalement développé par *Peter* et *Blaha* [1]. Quatre types d'approximations ont été utilisées afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques. Les fonctionnelles sont; l'approximation de la densité locale (LDA) [3, 4], l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (WC-GGA) [5], et celle développée par Engel et Vosko (EV-GGA) [6]. La dernière forme proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [7] sera aussi utilisée pour déterminer les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux. Ces approximations sont identifiées primordialement grâce à des modèles théoriques qui cherchent à mieux représenter les termes d'échanges et de corrélations de Kohn et Sham. Dans la méthode

FP-LAPW, le calcul se fait d'une manière auto-cohérente de plusieurs programmes, répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient remplis.

Afin d'exécuter les calculs, le code Wien2K a besoin d'un seul fichier d'entrée, le fichier "**case.struct**". Ce fichier contient les coordonnées atomiques décrivant la géométrie du système, à savoir, type du réseau de Bravais, nombre d'atomes équivalent, les paramètres de mailles ainsi que les angles. Les sites atomiques de chaque particule sont aussi mentionnés dans ce fichier [1].

### IV.3 Propriétés physiques de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Actuellement, les semiconducteurs III-V à base de GaAs, InAs et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , sont des matériaux prometteurs d'une grande utilité scientifique et technologique, en raison de leur utilisation potentielle dans les dispositifs photoniques, électroniques et optoélectroniques, tels que: la diode électroluminescente bleue et verte [8], les photodétecteurs semi-conducteurs à isolant métallique [9], les cellules solaires en couches minces [10, 11], les diodes laser [12, 13], modulateurs à guide d'ondes électro-optiques [14, 15], HEMT (High-Electron-Mobility-Transistor) [16] et la MOSCAP (Metal-Oxide-Semiconductor Capacitor) [17].

Au cours de ces dernières années, des travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés sur les propriétés fondamentales de ces composés. Kumar et al. [18] ont étudié certaines de ces propriétés, telles que les constantes de réseau d'équilibre, la fonction diélectrique et les énergies des points critiques (CP's) des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour les compositions  $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ , avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisant l'approximation de gradient généralisée (PBE-GGA). Par contre, Ghidoni et ses collaborateurs [19] ont calculé la densité des états et les structures des bandes d'énergie des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  mais juste pour la concentration  $x = 0.5$ , avec la méthode de calcul des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) utilisant l'approximation de la densité locale (DFT-LDA). Également, Hussien et al. [20] ont calculé la structure électronique de l'alliage nanocristallin  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , pour  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ , exploitant le calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée avec la méthode de large cellule unitaire (LUC) [Large-Unit-Cell]. En outre, Othman et al., [21] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , mais uniquement pour  $x = 0$  et  $x = 0.5$ , à l'aide de code de calcul CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package*) avec l'approximation LDA.

Selon la littérature, il n'y a pas d'autres calculs théoriques sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages cubiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et  $1.0$ ) avec la méthode FP-LAPW, utilisant le potentiel d'échange et de corrélation semi-local de Becke-Johnson (mBJ pour modified Becke-Johnson) et sa forme modifiée proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ)

Dans cette partie, nous allons effectuer un calcul *ab-initio* par le biais de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT, pour prédire l'impact des In-concentrations ( $x$ ) sur les propriétés structurales {paramètres de maille ( $a$ ), module de compression ( $B$ ) et sa première dérivée par rapport à la pression ( $B'$ )}, électroniques {la valeur des énergies de gap ( $E_g$ ), les structures de bandes, les densités d'états totale et partielles (PDOS/TDOS) et les densités de charges électroniques} et optiques {fonction diélectrique ( $\epsilon$ ), indice de réfraction ( $n$ ), conductivité optique ( $\kappa$ ), coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et réflectivité ( $R$ )} de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

### IV.3.1 Détails de calculs

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur l'alliage ternaire cubique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de la famille III-V des semiconducteurs. Les propriétés physiques de cet alliage, pour différentes valeurs de  $x$  variant entre 0 et 1, sont réalisées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Wien2K. Afin de simuler le matériau ternaire, nous avons utilisé une super-cellule  $\text{In}_n\text{Ga}_{8-n}\text{As}_8$  de 16 atomes ( $n$  est le nombre d'atomes), qui correspond à  $1 \times 1 \times 2$  (Figure IV.1) et qui est formée de deux fois la taille de la cellule unitaire (primitive) cubique, pour différentes valeurs de concentrations ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et 1). Dans la Figure IV.1 nous allons faire la substitution des atomes de nos matériaux pour aboutir à des alliages ternaires avec des concentrations souhaitées pour calculer dans un premier temps le paramètre de réseau d'équilibre pour chaque composé semiconducteur.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation de la Densité Locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé de Wu et Cohen (WC-GGA) ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales pour  $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et 1.0.

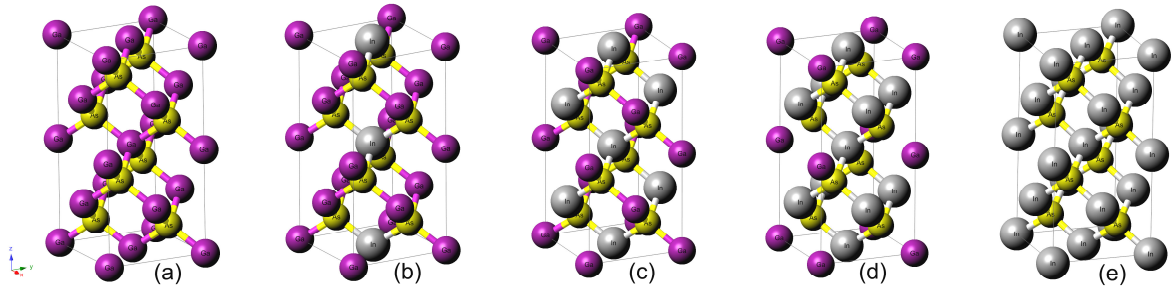


Figure IV.1 Structures cristallines de type Zinc-blende pour (a) GaAs, (b)  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ , (c)  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ , (d)  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  et (e) InAs ( $1 \times 1 \times 2c$  super-cellule).

En plus de ces approches, l'approximation alternative du gradient généralisé proposée par Engel et Vosko (EV-GGA) et la forme proposée par Tran et Blaha et modifiée par Becke-Johnson (mBJ) ont été utilisées pour une meilleure reproduction des propriétés électroniques et optiques des alliages binaires et ternaires pour  $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1.0. Les deux dernières approximations ont été utilisées uniquement pour déterminer les propriétés électroniques et optiques et non pour les paramètres structuraux.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$  égale à 8, où le  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin et  $K_{\text{MAX}}$  représente la norme du plus grand vecteur d'onde  $K$  utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs de  $R_{\text{MT}}$  ont été choisies comme suit; 2.0 unité atomique (a.u) pour In et de 1.8 pour le Ga et As pour l'alliage ternaire considéré dans cette section, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en une combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères Muffin-Tin, avec un  $\text{cut}_{\text{off}} l_{\text{max}} = 10$  et en ondes planes dans la région interstitielle. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{\text{max}} = 12 \text{ (a.u)}^{-1}$ . Le nombre de points  $k$  (k-points) utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin est de 1000 points spéciaux dans la zone de Brillouin



qui signifient 252 points dans la zone irréductible. Dans la partie des calculs des propriétés optiques, nous avons utilisé des  $k$ -points plus denses, qui sont présentés par 436 points. Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à  $10^{-4}$  Ryd.

### IV.3.2 Géométrie et optimisation du volume

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer les propriétés structurales. La première étape dans les calculs du premier principe (*ab-initio*) est de trouver la géométrie optimisée de la structure cristalline qui joue un rôle clé dans l'investigation des propriétés de l'état fondamental des matériaux. Les paramètres d'équilibre du réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette dernière en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles d'auto-cohérents de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie calculée du système converge à moins de 0.0001 Ryd.

L'interpolation de l'énergie totale du système (voir Figures IV.2, a-e) en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [22, 23] conduit à la détermination du paramètre de maille optimisé  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $B_0'$ .

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left( \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (\text{IV.1})$$

Où:  $E_0$  est l'énergie totale à l'équilibre,  $B_0$  est le module de compression à l'équilibre et  $V_0$  est le volume à l'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation:

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V_0^2} \quad (\text{IV.2})$$

L'optimisation du volume est obtenue par l'utilisation des valeurs expérimentales [24-26] des composés binaires GaAs et InAs, en tant que paramètres d'entrés. Le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, en l'occurrence les approximations LDA et WC-GGA. Les valeurs calculées des paramètres de réseau, les modules de compressibilité ainsi que leurs premières dérivées des composés considérés pour le mélange formé à partir du GaAs et du InAs à savoir l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour ( $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) sont résumées dans le Tableau IV.1 et sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

En général et au vu des résultats obtenus, on peut dire qu'on a un bon accord avec les données expérimentales qu'avec les données théoriques, néanmoins nous notons quelques remarques au sujet de des valeurs théoriques calculées par la LDA, où on constate que cette dernière sous-estime légèrement les constantes de réseau par rapport à l'expérience; la constante  $a$  est sous-estimée d'environ 0.89%, pour le GaAs par rapport à celles trouvées expérimentalement citées dans les références [24-26]. Pour le InAs les valeurs trouvées sont inférieures d'environ 0.526% à pour la constante de réseau  $a$  par rapport à l'expérience des références [24] et [25]. L'effet de la GGA est clairement apparent sur les propriétés structurales, où elle corrige la sous-estimation du volume de l'équilibre trouvé par la LDA. Cependant, cette correction

s'accompagne d'une légère surestimation par rapport aux valeurs expérimentales, dans le cas des deux composés binaires GaAs et InAs, l'une des sources de cette erreur peut être due au fait qu'on a effectué les calculs en supposant des structures idéales. Ainsi en utilisant la WC-GGA, les valeurs des constantes du réseau sont surestimées pour le GaAs d'environ 0.104% pour la constante  $a$  comparée à celles obtenues expérimentalement dans les références [24-26]. De même pour le composé InAs, où on constate une surestimation, égale à 0.546% pour le paramètre  $a$  par rapport à l'expérience des références [24, 25]. D'après les Figures (IV.2 a - e) de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, on constate que celle obtenue par la WC-GGA est plus stable que celle calculée par la LDA pour GaAs, et le contraire pour l'InAs.

Passons maintenant à prédire les propriétés structurales de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  formés par les deux composés binaires présentés précédemment, pour des concentrations  $x$  variant de 0 à 1 ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Le concept le plus couramment utilisé dans la définition des coordonnées atomiques dans des géométries périodiques pour un calcul DFT avec cette propriété conceptuelle est appelé la super-cellule.

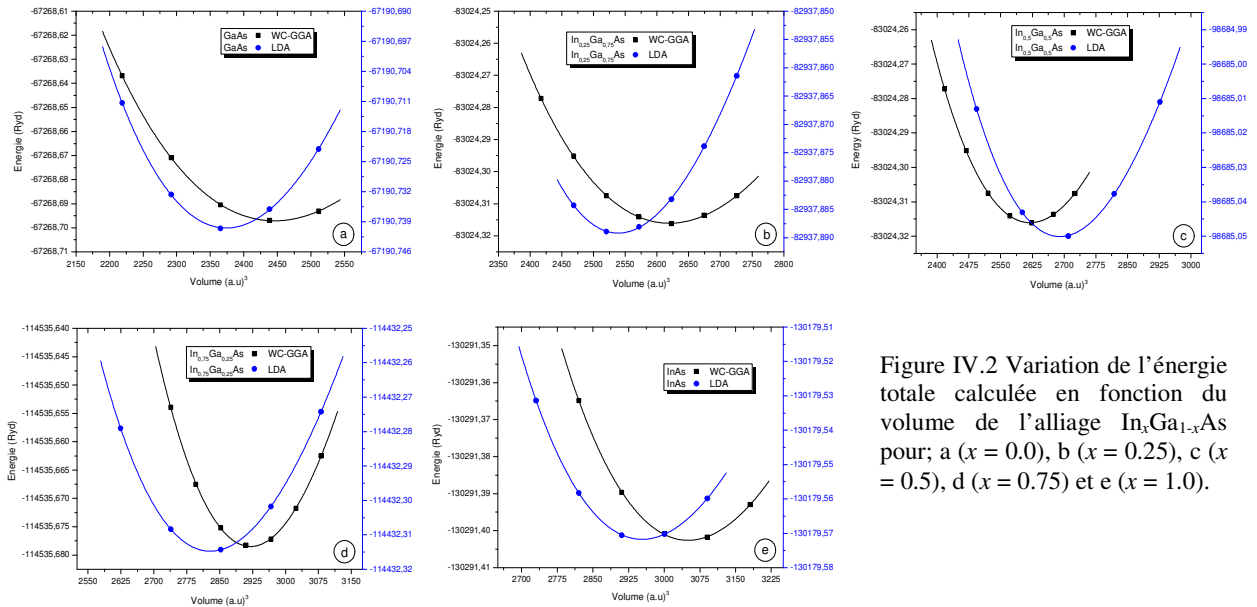


Figure IV.2 Variation de l'énergie totale calculée en fonction du volume de l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour; a ( $x = 0.0$ ), b ( $x = 0.25$ ), c ( $x = 0.5$ ), d ( $x = 0.75$ ) et e ( $x = 1.0$ ).

Afin de simuler les matériaux ternaires, nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes, avec la substitution des atomes de nos matériaux pour aboutir à des alliages ternaires à des concentrations souhaitées pour calculer dans un premier temps le paramètre du réseau d'équilibre de chaque matériau semiconducteur. Dans de nombreux alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires, et en absence de données expérimentales précises, la loi de Vegard est souvent utilisée comme une bonne règle empirique approximative qui maintient l'existence d'une variation linéaire, à température constante, entre le paramètre de réseau cristallin associé à l'alliage en question et les concentrations des éléments constitutifs. Les paramètres de réseau pour l'alliage ternaire étudié ont été définis à partir des valeurs prédites par la loi de Vegard qui ont été utilisées comme paramètres entrés, de telle sorte que:

$$a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}(x) = x.a_{\text{InAs}} + (1-x).a_{\text{GaAs}} \quad (\text{IV.3})$$

Où  $a_{\text{InAs}}$  et  $a_{\text{GaAs}}$  sont les constantes du réseau des composés binaires InAs et GaAs, respectivement.

Généralement, dans le traitement des problèmes liés aux alliages, on considère que les atomes sont localisés dans des sites idéaux du réseau et les paramètres de maille varient linéairement selon la loi de Vegard. La Figure IV.3 montre la variation du paramètre de maille en fonction des concentrations  $x$  pour l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , calculées par LDA et WC-GGA et comparées avec celle obtenue par la loi de Vegard.

Il est important de noter à partir de cette courbe, que la dépendance du paramètre de maille fait une déviation positive par rapport à la loi de Vegard, avec une hausse de courbure égale à  $-0.1088\text{\AA}$  avec LDA et  $-0.1057\text{\AA}$  avec WC-GGA obtenue par interpolation des valeurs calculées avec la fonction quadratique polynomiale:

$$\begin{cases} a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{LDA}} = 5.6033 + 0.5311x - 0.1088x^2 \\ a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^{\text{WC-GGA}} = 5.6607 + 0.5372x - 0.1057x^2 \end{cases} \quad (\text{IV.4})$$

Les variations graphiques du module de compressibilité  $B$  sur des compositions  $x$  égales à 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1, pour l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sont données par la Figure IV.4.

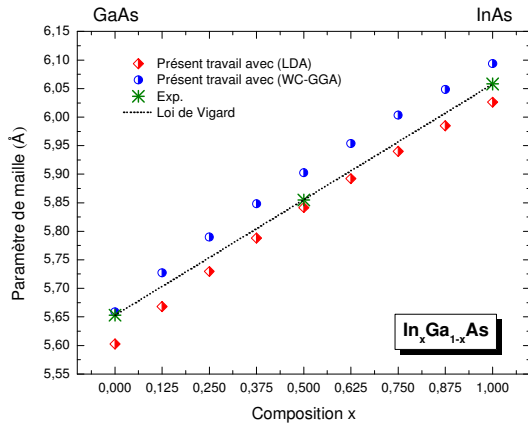


Figure IV.3 Variations du paramètre de maille avec les concentrations  $x$  pour l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , calculées par LDA et WC-GGA

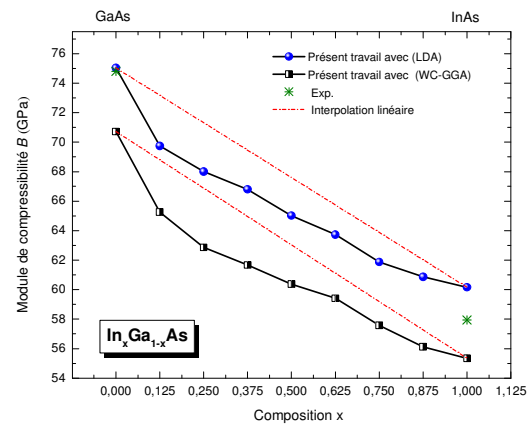


Figure IV.4 Variations du module de compressibilité en fonction des concentrations  $x$  pour l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  avec LDA et WC-GGA

La situation est différente regardant la variation du module de compressibilité  $B$  en fonction des concentrations  $x$ . Comme on peut voir sur cette figure, nous pouvons distinguer que la déviation par rapport à la dépendance linéaire des concentrations (LCD) pour le  $B$  est négative (déviation négative) et plus large que celle notée pour le paramètre de maille pour l'alliage concerné. L'origine physique de l'écart est due à la grande différence entre les valeurs du module de compressibilité des deux composés binaires: 75.032 et 70.717 GPa pour GaAs avec LDA et WC-GGA respectivement, également: 60.163 et 54.992 GPa pour InAs avec LDA et WC-GGA respectivement. En outre, les présents résultats calculés du  $B$  pour les composés concernés adoptent un comportement contraire au paramètre du réseau de la Figure IV.3. Celle-ci montre clairement que le paramètre de maille est inversement proportionnel à la variation du paramètre de compressibilité, ce qui est le cas pour la plupart des alliages semiconducteurs à base des matériaux III-V [23].

Tableau IV.1 Le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$  pour les binaires GaAs et InAs et leurs alliages ternaires calculés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentales.

Composés	a(Å)				B(GPa)				B'	
	LDA	WC-GGA	Exp.	Autres travaux théoriques	LDA	WC-GGA	Exp.	Autres travaux théoriques	LDA	WC-GGA
GaAs	5.6028	5.6589	5.653 [24-26]	5.614 [27], 5.530 [28], 5.664 [29], 5.666 [30], 5.507 [31], 5.536 [32]	75.0325	70.7173	77 [24], 75.5 [25]	68.977 [29], 81 [32], 74.043 [33], 69.674 [33]	4.269	4.224
In <sub>0.125</sub> Ga <sub>0.875</sub> As	5.6683	5.7274	-	-	69.7468	65.2578	-	-	4.417	4.049
In <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> As	5.7297	5.7899	-	5.871 [18]	68.0018	62.868	-	-	4.950	4.569
In <sub>0.375</sub> Ga <sub>0.625</sub> As	5.7881	5.8482	-	-	66.8062	61.6773	-	-	4.685	4.624
In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As	5.8416	5.9026	5.855 [17]	5.791[37], 6.003 [18]	65.0221	60.3818	-	68.30 [37]	4.673	4.472
In <sub>0.625</sub> Ga <sub>0.375</sub> As	5.8921	5.9539	-	-	63.729	59.4172	-	-	4.68	4.356
In <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> As	5.9399	6.0035	-	6.105[18]	61.8755	57.5749	-	-	4.558	3.6
In <sub>0.875</sub> Ga <sub>0.125</sub> As	5.9848	6.0486	-	-	60.8662	56.1252	-	-	4.634	4.197
InAs	6.0261	6.0911	6.058 [24, 25]	5.921 [28], 6.6063 [34], 6.15 [35], 5.856 [31], 6.03 [36], 6.195 [36], 5.956 [37]	60.1633	54.9921	58 [34,36]	61.7 [28], 64 [35], 48.1 [36], 60.9 [36], 65.7 [37]	4.985	4.7876

### IV.3.3 Les propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est très importante du fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau analysé. Pour notre cas, on a évalué les propriétés suivantes: les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges électroniques pour l'alliage ternaire In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, afin de comprendre leurs différences de comportements.

Dans cette section, les structures de bande électroniques pour cet alliage ternaire ont été calculées par l'utilisation de quatre types d'approximations; l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (WC-GGA), celle développée par Engel et Vosko (EV-GGA) et la dernière forme proposée par Tran et Blaha (mBJ) pour les compositions sélectionnés ( $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et  $1.0$ ). Seulement les résultats obtenus avec l'mBJ ont été tracés à cause de la similarité remarquée pour les autres fonctionnelles, regardant les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électroniques. Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales pour les alliages ternaires In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As, In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As et In<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As sont présentées dans la Figure IV.5 (a-c).

Tous les matériaux mentionnés sont des semiconducteurs à bande interdite directe: c'est-à-dire, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point  $\Gamma$  (pris comme étant la transition  $\Gamma_c - \Gamma_v$ ). Tableau IV.2, résume les résultats calculés pour l'énergie de bandes interdites déduites par différentes approximations, telles que; LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ.

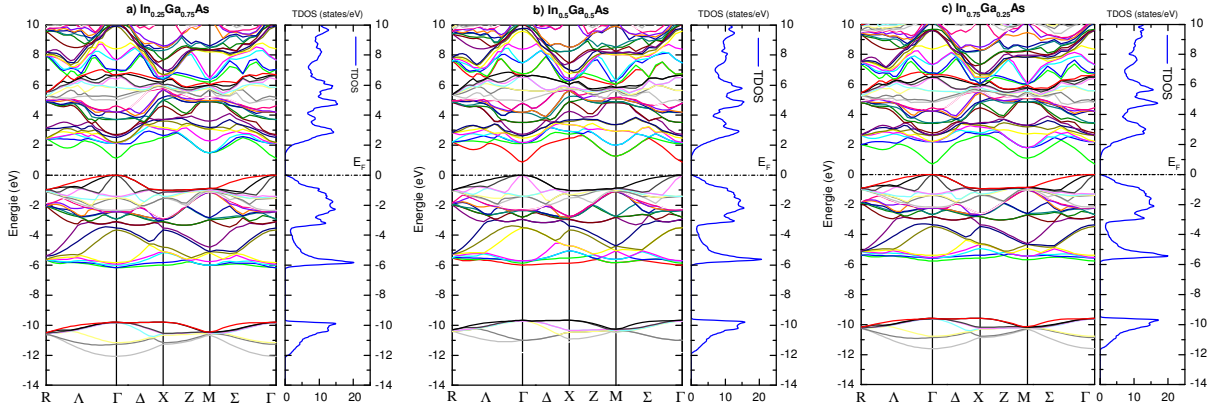


Figure IV.5 Structures de bande et densité d'état totale (TDOS) pour l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : a ( $x=0.25$ ), b ( $x=0.5$ ) and c ( $x=0.75$ ) obtenus par l'approximation mBJ

Une comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques révèle que le gap d'énergie pour le GaAs et l'InAs calculés avec la LDA et la WC-GGA n'est plus en accord et des erreurs de presque 65% ont été trouvées. Ce désaccord a été réduit par 30% grâce à l'utilisation de l'EV-GGA, alors que l'mBJ a bien sous-estimé l'erreur. Une amélioration significative d' $E_g$  est remarquée avec l'mBJ par rapport à la LDA, la WC-GGA et l'EV-GGA.

Tableau IV.2 Les valeurs des gaps énergétiques ( $E_g$ ) calculés avec les approximations ; LDA, WC- GGA, EV-GGA et mBJ pour le  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et ses deux composés binaire GaAs et InAs, comparés avec d'autre résultats théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.

Approximations Matériaux	Eg (eV)					
	LDA	WC-GGA	EV-GGA	mBJ	Exp.	Autres résultats théoriques
GaAs	0.483	0.361	0.979	<b>1.586</b>	1.52 [7]	1.56 [33], 1.047 [27], 1.008 [28], 1.379 [37]
$\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{As}$	0.261	0.146	0.765	<b>1.320</b>	-	-
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$	0.077	0.0	0.593	<b>1.131</b>	-	-
$\text{In}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{As}$	0.0	0.0	0.470	<b>0.982</b>	-	-
$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	0.0	0.0	0.371	<b>0.863</b>	0.846 [39]	0.34 [19], 0.596 [37]
$\text{In}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{As}$	0.0	0.0	0.312	<b>0.743</b>	-	-
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$	0.0	0.0	0.260	<b>0.692</b>	-	-
$\text{In}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{As}$	0.0	0.0	0.25	<b>0.65</b>	-	-
InAs	0.0	0.0	0.241	<b>0.615</b>	0.42 [40], 0.417 [25]	0.593 [33], 0.34 [41], 0.192 [28], 0.41 [37]

La Figure IV.6 montre les courbes de la bande interdite en fonction des compositions d'indium  $x$  pour l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , selon les quatre approximations mentionnées précédemment par rapport aux résultats expérimentaux. Il est évident que les courbes de bande interdite diminuent avec l'augmentation des compositions  $x$ . En outre, les résultats obtenus avec l'approche mBJ sont en accord raisonnable avec le modèle accompli expérimentalement par Goetz et al. [37] pour différentes concentrations de  $x$ .

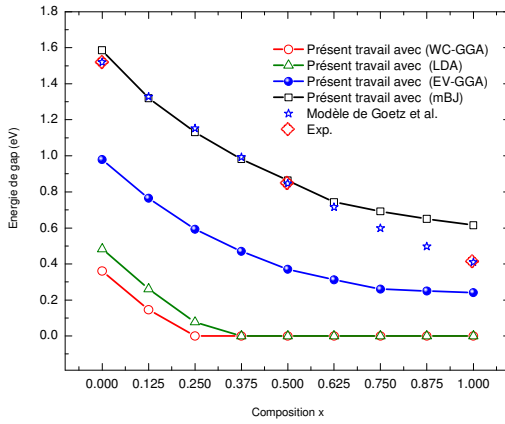


Figure IV.6 Variation du gap d'énergie en fonction de la concentration  $x$  de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  accordé aux approximations LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ par rapport au modèle de *Goetz et al.* [38] et données expérimentales [7, 39, 40].

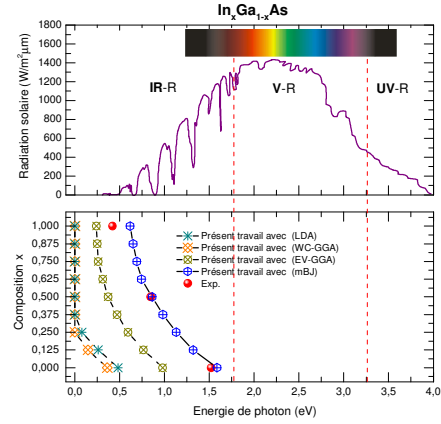


Figure IV.7 Le spectre du rayonnement solaire par rapport à la variation du gap d'énergie.

Les résultats présentés sur la Figure IV.6, montrent que pour toutes les approximations utilisées dans ce travail, la variation la largeur de la bande interdite en fonction de l'In dans  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  change par une déviation négative par rapport la variation linéaire de la loi de Vegard. Cette déviation est connue sous le nom du paramètre de courbure  $b$ , calculé par un ajustement approprié de la variation non linéaire du gap d'énergie. Les résultats d' $E_g$  pour les alliages correspondent à des interpolations quadratiques du second degré de la forme:

$$E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})}(x) = xE_{g(\text{GaAs})} + (1-x)E_{g(\text{InAs})} - x(1-x)b \quad (\text{IV.5})$$

Les valeurs calculées des bandes interdites pour les alliages sont montrées sur la Figure IV.6 sont ajustées par l'expression analytiques (IV.5) suivant les variations de l'équation quadratique, comme suit:

$$\begin{cases} E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})}^{LDA} = 0.4267 - 1.3858x + 1.007x^2 \\ E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})}^{WC-GGA} = 0.2876 - 0.997x + 0.7515x^2 \\ E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})}^{EV-GGA} = 0.9618 - 1.6398x + 0.9255x^2 \\ E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})}^{mBJ} = 1.5224 - 1.6849x + 0.7309x^2 \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

Nous présentons dans la Figure IV.7 l'évolution du gap d'énergie calculée en exploitant les quatre méthodes sélectionnées auparavant, avec le spectre solaire AM 1.5. Le spectre solaire est divisé en trois régions essentielles, la zone visible s'étend de 390 à 680 nm. Entre ces zones, il y avait une région infrarouge (IR) pour les longueurs d'onde supérieures et une zone ultraviolette (UV) pour les longueurs d'onde inférieures. On peut remarquer que dans tous les cas, la variation des valeurs du gap énergétique montre une forte dépendance non-linéaire dans la région IR, ce qui prouve que l'alliage ternaire étudié est particulièrement recommandé pour des applications optoélectronique IR.

Ensuite, nous avons calculé la densité d'états électroniques (DOS) totale et partielles. En raison de la similarité entre les DOS de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour différentes concentrations  $x$  prédites par la LDA, WC-GGA, EV-GGA et l'mBJ, nous analysons dans cette section seulement celles calculées par l'approche mBJ.

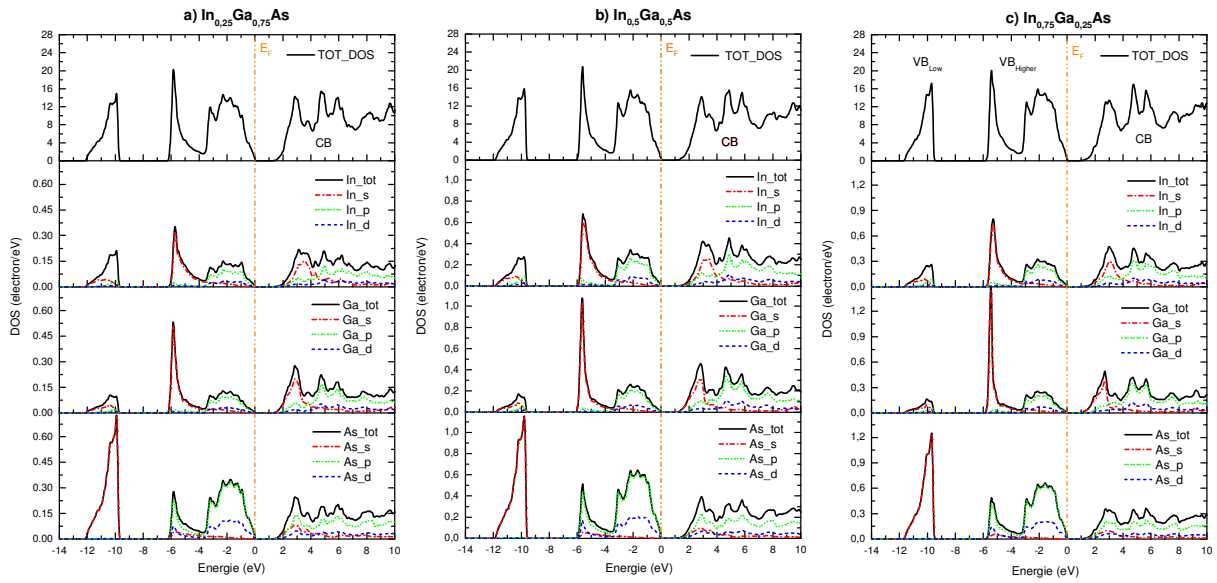


Figure IV.8 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les alliages: a ( $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ), b ( $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ) et c ( $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ ) calculée avec mBJ.

Le maximum de la bande de valence  $\text{VB}_{\text{max}}$  a été réglé sur le niveau de Fermi d'énergie zéro. Les densités d'états totales et partielles (TDOS / PDOS) présentées sur les Figures IV.8 a - c, montrent que la bande de valence est divisée en trois régions, faible-, intermédiaire- et haute-énergie. Afin de mieux éclaircir les choses, nous avons analysé la contribution de chaque atome sur ces sous-bandes en décomposant la DOS totale en contributions orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$ , pour les alliages ternaires  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  et  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  avec  $\text{In}_{s/p/d}$ ,  $\text{Ga}_{s/p/d}$  et  $\text{As}_{s/p/d}$ . La bande d'énergie qui se trouve entre -12.18 et -9.65 eV montre une forte contribution des orbitales  $\text{As}_s$ . La bande intermédiaire se trouve entre -6.25 eV et l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) et divisé en deux sous-bandes, le premier part de -6.25 à -3.7 eV est formé par hybridation entre les états  $\text{In}/\text{Ga}_s$  et  $\text{As}_p$ , tandis que le second se situe entre -3.7 et le  $E_F$  particulièrement dominé par les orbitales des type  $p$  d'atomes In, Ga et As. Près du gap d'énergie, la bande de conduction (CB) allant de 1.32 à 10 eV est composée d'un mélange de Ga/In entre 1.32 et 4 eV, par contre la dernière est essentiellement formée avec des états  $\text{In}/\text{Ga}/\text{As}_p$ .

Les matériaux possèdent plusieurs propriétés qui résultent de leurs interactions électroniques. Ces interactions produisent un bon nombre de liaisons, telles que les liaisons covalentes, métallique et ioniques. La connaissance de ces liaisons nécessite la détermination de la densité de charge électronique, car cette dernière représente un moyen pratique et judicieux pour l'interprétation et l'analyse de leurs caractères. Cette densité permet également d'étudier les structures cristallines et de prédire leurs évolutions sous l'influence d'une perturbation extérieure. Pour un matériau qui se cristallise dans une structure de type Zinc-blende, la densité de charge sera mieux représentée suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  qui contient tous les atomes de la maille.



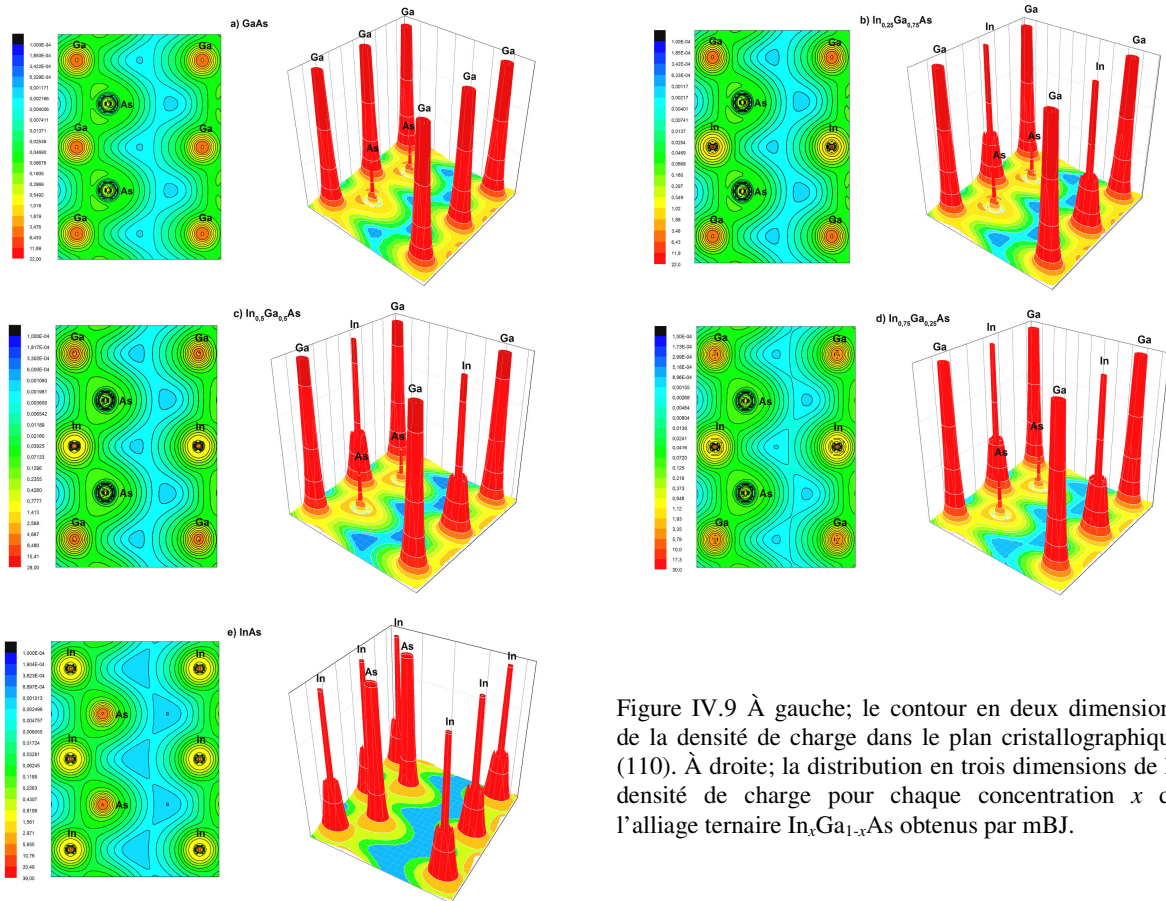


Figure IV.9 À gauche; le contour en deux dimensions de la densité de charge dans le plan cristallographique (110). À droite; la distribution en trois dimensions de la densité de charge pour chaque concentration  $x$  de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  obtenus par mBJ.

Les calculs sont effectués avec l'approximation mBJ sur le plan (110) et les résultats sont représentés sur les Figures IV.9 a-e. Nous avons présenté sur ces figures, la distribution en 2D et 3D des cinq composés semiconducteurs pour; a) (GaAs), b) ( $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ), c) ( $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ) d) ( $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ ) et e) (InAs). Ainsi, Nous avons montré ici, non seulement les liaisons des densités de charges sous forme de contour en deux dimensions (2D), mais pareillement la distribution en trois dimensions (3D), afin de mieux distinguer la contribution des densités électroniques pour chaque atome. De toute certitude, nous pouvons observer que les distributions de charge des atomes Ga, As et In, sont déformées. Nous pouvons observer à partir de ces figures que la distribution des charges est similaire autour des atomes As, car elle interagit avec les atomes Ga et In voisins. Sous l'échelle de Pauling<sup>1</sup>, les atomes de gallium (Ga), d'arsenic (As) et d'indium (In) ont une électronégativité égale à; 1.81, 2.18 et 1.78, respectivement. Il convient de noter que l'interaction de liaison ionique se produit entre les atomes Ga, As et In en raison de la différence d'électronégativité de Pauling. En d'autres termes, la liaison entre les atomes indique un caractère ionique en raison de la distribution des charges le long du rayon des cercles comme représenté sur la Figure IV.9.

<sup>1</sup> Linus Carl Pauling (28 février 1901 à Portland, Oregon, États-Unis – 19 août 1994 à Big-Sur, Californie) était un chimiste et physicien américain. Il fut l'un des premiers chimistes quantiques, et reçut le prix Nobel de chimie en 1954 pour ses travaux décrivant la nature de la liaison chimique.



### IV.3.4 Les propriétés optiques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière a fourni au fil des ans un outil efficace et puissant pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des matériaux condensés. Le développement des matériaux pour l'optoélectronique et des dispositifs de haute efficacité aujourd'hui souligne la nécessité des nouvelles techniques de caractérisation optiques. La compréhension des propriétés optiques des ces matériaux semiconducteurs sont à la base de nombreuses applications importantes, tels que les lasers, les diodes émettrices de lumière et les photodétecteurs. Les méthodes optiques sont très utiles pour la détermination quantitative de la structure de bande électronique de la matière à l'état solide. Ces méthodes ont contribué à donner encore un élan supplémentaire de paramètres optiques pour les matériaux semiconducteurs. Des expériences sur la réflectivité optique, la transmission et la réfraction, fournissent un moyen plus sophistiqué pour déterminer de nombreuses quantités optiques telles que la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de la matière par le biais de la structure de bande.

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la conductivité optique  $\kappa(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ .

Selon le système physique que l'on veut modéliser, les constantes optiques peuvent être obtenues en résolvant les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques propageant dans un solide. Il est bien connu que certains solides sont transparents alors que d'autres sont opaques, et que certaines surfaces solides sont fortement réfléchissantes tandis que d'autres ont une tendance à absorber le rayonnement optique qui tombe sur eux. Par conséquent, afin d'obtenir une meilleure compréhension de ces propriétés optiques dans les semiconducteurs concernés, il est important de calculer les expressions des deux constantes optiques de base, la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ .

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{Réelle}}(\omega) + \epsilon_{\text{Imaginaire}}(\omega) \quad (\text{IV.7})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est dérivée des éléments appropriés de la matrice des moments entre les fonctions d'ondes occupées et inoccupées dans les règles de sélection dans la zone de Brillouin [42, 43], elle est exprimée par la relation suivante:

$$\epsilon_{\text{Imaginaire}}(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi n^2 \omega^2} \sum \int \left[ |M_{c,v}(k)|^2 \delta[\omega_{c,v}(k) - \omega] \right] d^3k \quad (\text{IV.8})$$

A noter que l'intégrale est pour la première zone de Brillouin. Les éléments de la matrice des moments pour des transitions direct entre la bande occupée et la bande inoccupée est donnée par  $M_{c,v}(k)$  et  $\omega_{c,v}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  est l'énergie de transition. La partie réelle  $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$  peut être calculée à partir de la caractéristique de  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  en utilisant la relation de Kramer-Kronig [23, 44]:

$$\epsilon_{\text{réelle}}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV.9})$$

A partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, nous pouvons facilement extraire le reste des propriétés optiques, telles que;  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$  et  $\kappa(\omega)$  [21, 30, 45]:

$$n(\omega) = \sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2]^{1/2} + \varepsilon_{réelle}(\omega)} / 2 \quad (IV.10)$$

$$k(\omega) = \sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2]^{1/2} - \varepsilon_{réelle}(\omega)} / 2 \quad (IV.11)$$

$$R(\omega) = \left[ \sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} - 1 / \sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} + 1 \right]^2 \quad (IV.12)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2] - \varepsilon_{réelle}(\omega)} \right]^{1/2} \quad (IV.13)$$

$$\kappa(\omega) = (-i\omega/4\pi)\varepsilon(\omega) \quad (IV.14)$$

Au même titre que la densité d'états et la densité de charges électroniques, les propriétés optiques des semiconducteurs permettent de fournir une source d'information sur leurs propriétés électroniques. Nous avons besoin d'un calcul très précis des constantes optiques linéaires, pour cela, des mailles plus fines (un maillage dense) sont nécessaires pour la discrétisation de la zone de Brillouin.

Dans cette section, nous avons obtenu les résultats optiques linéaires de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour  $x$  varie entre 0 et 1, dans la phase cubique avec les trois approximations sélectionnées; WC-GGA, EV-GGA et mBJ. Mais nous présentons uniquement les calculs effectués en fonction de l'approximation mBJ en raison des valeurs de bande interdite améliorées. Pour cela, nous avons utilisé un maillage de 436 k-points spéciaux dans la partie irréductible de la zone de Brillouin IBZ (grille de  $12 \times 12 \times 6$  mailles, équivalent à 1000 k-points). L'élargissement de demi-largeur [46]. Il est connu que même avec cette précision, les fonctionnelles DFT commettent des erreurs sur la représentation des constantes optiques. Pour remédier à cette situation, il faudrait inclure l'élargissement lorentzien connu en anglais par "*half-width lorentzian broadening*". Dans notre cas, l'élargissement est pris à 0.2.

Le calcul des variations spectrales effectuées avec mBJ de la partie réelle de la fonction diélectrique optique en fonction de l'énergie photonique pour  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est illustré sur la Figure IV.10-a dans la gamme d'énergie [0-10] eV. Il fallait, pour le bien des études, évaluer le calcul par l'approximation mBJ. A des fins de comparaisons, on présente également les résultats disponibles des expériences faites par Kim [47] et Aspnes [48]. Les courbes de la Figure IV.10-a nous permettent, de constater que les résultats calculés pour les composés considérés sont en parfait accord avec celles trouvées expérimentalement. Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_{réelle}(\omega)$  a des valeurs positives jusqu'à 4.791, 4.694, 4.6732, 4.638 et 4.557 eV pour  $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1.0 respectivement. Après cela, il devient négatif.

A partir de ces courbes nous avons déterminé les pics principaux de la partie réelle des alliages, qui se produisent à 17.284, 16.08, 15.45, 14.586 et 14.44 eV pour les composés GaAs,  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  et InAs, respectivement. Pour toutes les concentrations considérées, les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle  $\varepsilon_{réelle}(0)$  en utilisant les approximations WC-GGA, EV-GGA et mBJ sont regroupées dans le Tableau IV.3 ces résultats sont comparables aux données théoriques et expérimentaux. Il est clair que les valeurs calculées de  $\varepsilon_{réelle}(0)$  statique augmentent avec l'augmentation de la composition d'indium (In).

La Figure IV.10-b montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec mBJ pour les composés sélectionnés en fonction de l'énergie des photons dans la plage de [0-10] eV.

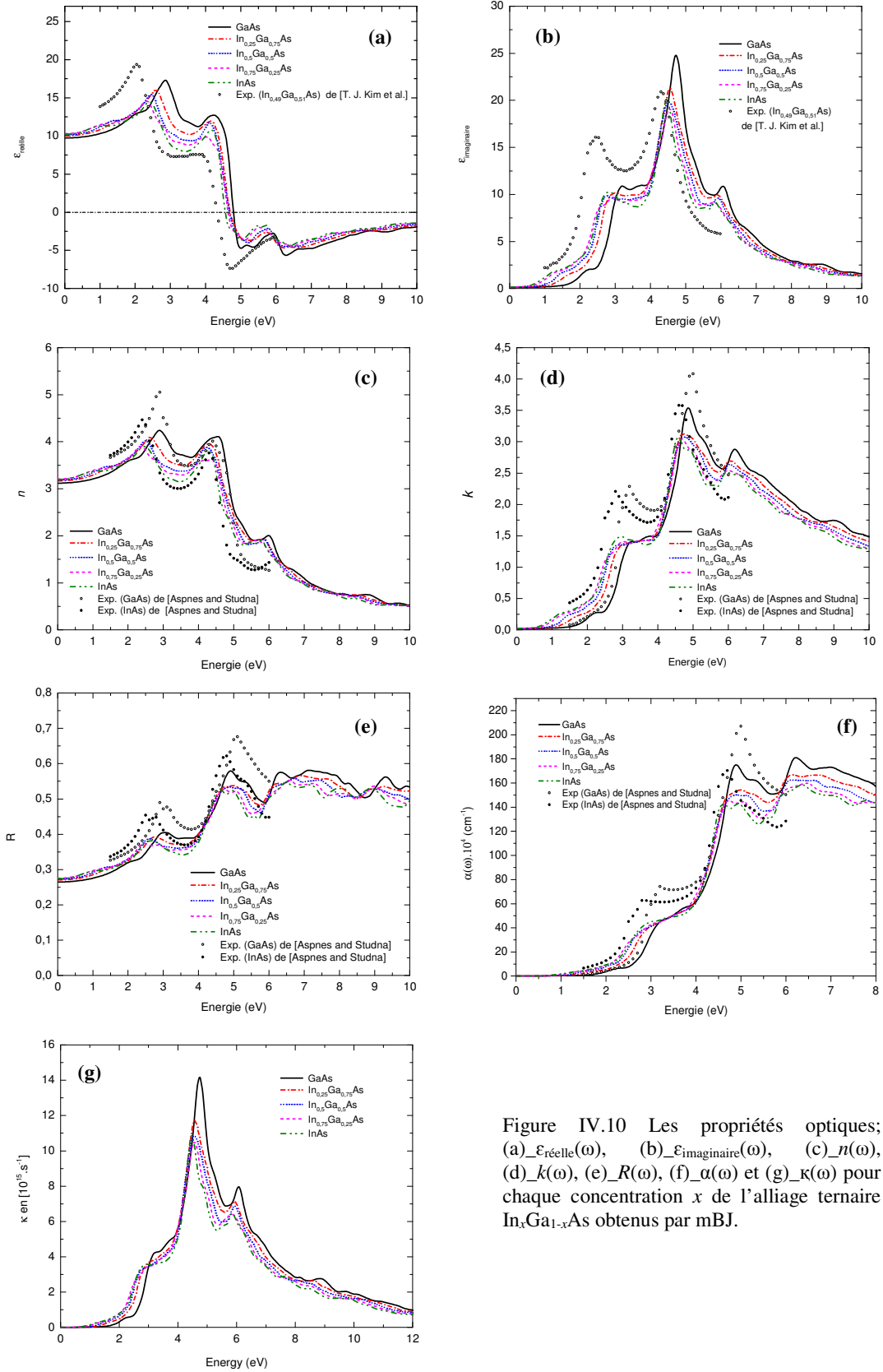


Figure IV.10 Les propriétés optiques; (a)  $\epsilon_{réelle}(\omega)$ , (b)  $\epsilon_{imaginaire}(\omega)$ , (c)  $n(\omega)$ , (d)  $k(\omega)$ , (e)  $R(\omega)$ , (f)  $\alpha(\omega)$  et (g)  $\kappa(\omega)$  pour chaque concentration  $x$  de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}As$  obtenus par mBJ.

Tableau IV.3 Constante diélectrique statique, indice de réfraction statique, la réflectivité statique, les points critiques de  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  et les pics/les largeurs de  $\kappa(\omega)$  pour GaAs, InAs et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  calculés avec WC-GGA, EV-GGA et mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales.

	Approximation	GaAs	$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$	InAs
$\epsilon_{\text{réelle}}(0)$	WC-GGA	14.254	15.141	15.872	16.55	16.244
	EV-GGA	10.645	11.252	11.494	11.885	11.624
	mBJ	9.732	10.030	10.152	10.30	10.227
	Autres études	13.40[21], 9.58[33], 9.85[33], 9.7[49]	-	12.2 [21]	-	9.94[33], 11.26[33] 11.67[49]
$R(0)$	WC-GGA	0.337	0.349	0.358	0.366	0.363
	EV-GGA	0.281	0.292	0.296	0.302	0.298
	mBJ	0.264	0.270	0.272	0.275	0.274
	Autres études	0.3[21], 0.26[33] 0.28 [49]	-	0.325[21]	-	0.27[33], 0.29[33] 0.3 [49]
$n(0)$	WC-GGA	3.775	3.891	3.984	4.068	4.031
	EV-GGA	3.262	3.354	3.390	3.447	3.409
	mBJ	3.119	3.167	3.186	3.209	3.198
	Autres études	3.81[21]	-	3.5[21]	-	3.21 [50]
Points critiques de $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$	$E_0 (\Gamma_{15c} - \Gamma_{1v})$	1.586	1.131	0.863	0.692	0.615
	$E_1 (L_{3c} - L_{1v})$	3.197	2.98	2.762	2.952	2.816
	$E_2 (X_{5c} - X_{3v})$	4.721	4.557	4.503	4.53	4.45
	$E_3 (L_{3c} - L_{3v})$	6.054	5.918	5.918	5.782	5.836
$\kappa(\omega)$	pic	4.748	4.585	4.558	4.557	4.476
	Largeur	9.92	9.64	9.34	9.26	9.09

Comme on peut voir sur la figure de la partie imaginaire  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  les points critiques de seuil (ici marqué  $E_0$ ) de la fonction diélectrique se produisent à 1.586, 1.131, 0.863, 0.692 et 0.615eV, respectivement, pour GaAs,  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$  et InAs. Généralement, ces points critiques ( $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ ) sont généralement liés à la bande électronique interdite des matériaux qui correspondent aux transitions optiques (processus inter-bande) entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, autrement dit, entre les états occupés au-dessous du niveau de Fermi et les états inoccupés dans les bandes les plus élevées (voir Fig. IV.6). Le seuil d'absorption diminue avec l'augmentation des concentrations  $x$ , ce qui est cohérent avec la diminution de la bande interdite directe. Les valeurs numériques correspondantes de ces pics pour les cinq matériaux sont résumées dans le Tableau IV.3.

Pour toutes les concentrations étudiées, les courbes de la Figure IV.10-b présentent trois groupes de pics dans les plages d'énergie comprises entre le seuil d'absorption et 6.5 eV d'énergie photonique. Pour le GaAs, le premier pic est localisé en 3.197eV qui correspond à la transition  $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$ , tandis que le deuxième pic est principalement dû à la transition  $X_{5v} \rightarrow X_{3c}$ ; il est situé à 4.721 eV, ce dernier est suivi par un troisième pic, qui est situé à 6.054 eV et issu par la transition  $L_{3v} \rightarrow L_{3c}$ . Pour le InAs, le premier pic est situé à 2.916 eV; il est associé à la transition  $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$ . Les deux derniers pics sont localisés à 4.45 eV et 5.836 eV; ils sont liés aux transitions  $X_{5v} \rightarrow X_{3c}$  et  $L_{3v} \rightarrow L_{3c}$ , respectivement.

Pour le système  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ), les valeurs numériques correspondantes des points critiques de la fonction diélectrique imaginaire varient en fonction des valeurs du gap

énergique directe. Les points critiques calculés sont résumés dans le Tableau IV.3. L'origine majeure des pics pour tous les composés est attribuée à la transition inter-bande électronique des états In/Ga/As<sub>p</sub> occupés localisés dans BV<sub>max</sub> aux états In/Ga<sub>s</sub> et As<sub>p</sub> inoccupés localisé en BC<sub>min</sub> selon les directions de symétrie R,  $\Gamma$  et X dans le zone de Brillouin.

Une grande partie de la théorie relativement liée à l'optique, lentilles ophtalmiques et optique visuelle est basée sur les lois de la réfraction et de la réflexion. Quand la lumière est incidente à une telle surface, une partie est réfléchiée mais la plupart est réfractée à la surface et traversée dans le nouveau milieu. Physiquement, la valeur de la vitesse du rapport de la lumière dans les deux milieux donne l'indice de réfraction absolu. Dans l'étude des propriétés optiques des matériaux il est très fréquent de discuter de la réfraction de rayonnement en termes de grandeur liée à  $\varepsilon(\omega)$  [42]. Cette quantité appelée indice de réfraction  $n(\omega)$  est donnée par la relation (IV.10)

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique important allié à l'interaction atomique microscopique [51]. Ce paramètre a un impact important sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs, tels que; les guides d'ondes, les détecteurs et les cellules solaires [52]. En fait, ce paramètre permet de mesurer la transparence des matériaux semiconducteurs par rapport au rayonnement spectral. La Figure IV.10-c indique les courbes de l'indice de réfraction pour les alliages ternaires In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As avec mBJ pour  $0 \leq x \leq 1$ , sur une gamme d'énergie des photons allant jusqu'à 10 eV. Le Tableau IV.3 présente les indices de réfraction statiques  $n(0)$  des alliages ternaires calculés pour cinq compositions avec les approximations WC-GGA, EV-GGA et mBJ. Les courbes de l'indice de réfraction indiquent l'apparition des deux pics principaux. Le premier pic le plus élevé survient à 2.9 eV pour le composé binaire GaAs. En augmentant les compositions  $x$ , le premier pic passe à 2.62, 2.49, 2.353 et 2.46 eV pour In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As, In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As, In<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As et InAs, respectivement. Les deuxièmes pics ont été trouvés à 4.558, 4.285, 4.204, 4.367 et 4.285 eV respectivement pour ( $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ ). Par conséquent, pour toutes les compositions considérées, le  $n(\omega)$  atteint une valeur maximale dans la région de la lumière visible.

En utilisant encore à la fois, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on peut aisément déterminer d'autre paramètre optique linéaire important, tel que le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , appelé aussi l'indice d'absorption ou constante d'absorption. Le  $k(\omega)$ , est lié à la décroissance exponentielle de l'onde qui passe dans le milieu. L'équation (IV.11) définit l'expression mathématique du coefficient d'extinction. Les coefficients d'extinction calculés  $k(\omega)$  pour les alliages ternaires In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As avec mBJ sont donnés dans la Figure IV.10-d. Nous remarquons trois pics essentiels provenant du déplacement des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les valeurs maximales de  $k(\omega)$  sont 3.538, 3.125, 3.072, 3.045 et 3.072 à 4.8857, 4.721, 4.748, 4.693 et 4.585 eV pour les cinq compositions ( $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ ) respectivement.

La propagation de la lumière est généralement présentée selon un formalisme optique dans laquelle les propriétés du milieu sont décrites par deux paramètres importants, la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Une connaissance de ces deux dernières quantités est suffisante pour prédire ce qui arrivera à une surface d'un matériau. La réflectivité  $R(\omega)$  d'un milieu isotrope est donnée par la relation (IV.12) est l'un des paramètres les plus importants dans les calculs optiques. Cette dernière, est sensible à la combinaison complexe de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$ , et est généralement décrite en termes de la quantité réfléchiée de l'énergie lumineuse

à la surface d'un matériau semiconducteur. La Figure IV.10-e montre les spectres de réflectivité d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour  $0 \leq x \leq 1$  en fonction de l'énergie des photons en utilisant l'mBJ. Les valeurs des réflectivités statiques à fréquences zéro  $R(0)$  avec les approches WC-GGA, EV-GGA et mBJ sont énumérées dans le Tableau IV.3. Les valeurs maximales (illustrées à la Figure IV.10-e) sont positionnées à 7.14, 6.9, 6.7, 6.57 et 6.46 eV respectivement pour les compositions;  $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ . Ainsi, avec l'augmentation des concentrations d'indium (In), les maximums de la réflectivité se déplacent vers les énergies de plus faible excitation photonique. De ce fait, nous pouvons conclure que la longueur d'onde des maximums de réflectivité  $R(\omega)$  se trouve autour de 0.173  $\mu\text{m}$  (173.64 nm).

L'absorption de la lumière est qualifiée par le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Celui-ci est calculé en fonction de l'énergie des photons, à partir des valeurs moyennes de l'indice d'absorption  $k(\omega)$  par la relation IV.13. Le phénomène d'absorption est produit lorsque l'énergie photonique ( $h\nu$ ) du faisceau incident est supérieure ou égale à la valeur du gap  $E_g$ . La forme des composantes spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en utilisant l'approche mBJ est représentée sur la Figure IV.10-f dans la plage d'énergie allant de zéro à 8 eV pour l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Les courbes de cette figure montrent qu'il y a une quantité considérable d'absorption se produisant entre 0.6 et 6.4 eV correspondant aux deux zones; infrarouge/visible [IR-V]. L'absorption commence à; 1.38, 1.1, 0.9, 0.7 et 0.53 eV pour chaque composition  $x$ , respectivement à 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0, ce qui résulte du bord d'absorption fondamental (*fundamental absorption edge*). Dans notre cas, cette quantité se déplace vers des énergies plus basses, lorsque nous ajoutons plus de quantité d'indium aux matériaux ternaires. Un coefficient d'absorption zéro des alliages est observé pour tous les matériaux pour les photons possédant des énergies inférieures à l'énergie de bande interdite dans la région infrarouge (aux longueurs d'ondes les plus longues  $\sim 1500$  nm). Les spectres de  $\alpha(\omega)$  montrent trois pics principaux correspondant aux énergies 3.28 eV ( $\sim$  transitions  $E_1$ ), 4.9 eV ( $\sim$  transitions  $E_2$ ) et 6.2 eV ( $\sim$  transitions  $E_3$ ). Cependant, l'absorption maximale diminue considérablement lorsque le Ga est remplacé par une augmentation de  $181.02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à  $158.45 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à énergie des photons de 6.2 et 6.35 eV pour GaAs et InAs, respectivement. On distingue clairement que le seuil d'absorption décroît avec l'augmentation de la concentration en  $x$ , cette diminution est due à la variation des valeurs de  $E_g$ . Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la Réf. [48] pour les binaires GaAs et InAs. Les résultats calculés présentés sur la Figure IV.10-f, indiquent l'utilité de ces alliages pour ces cinq compositions à des fins d'absorption dans IR et V du spectre électromagnétique.

Les courbes de la conductivité optique  $\kappa(\omega)$ , utilisant l'mBJ sont montrées sur la Figure IV.10-g dans la plage d'énergie des photons jusqu'à 12 eV, pour les binaires GaAs, InAs et leurs alliages ternaires. Le  $\kappa(\omega)$  est déduit directement de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$ . Plusieurs points critiques existent au niveau des courbes de  $\kappa(\omega)$ , qui sont en bon accord avec les valeurs de la bande interdite d'énergie directe. Les différents pics et leurs largeurs notés sur la Figure IV.10-g sont énumérés dans le Tableau IV.3.

#### IV.4 Propriétés physiques de l'alliage ternaire $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Au cours de ces dernières années, les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de manganèse (MgO) et leur alliage ternaire  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ont

attiré une attention particulière, parce qu'ils sont effectivement devenus une partie importante de notre vie. Ces composés ont des applications polyvalentes en électronique moderne, grâce à leur haute photoconductivité, leur grand coefficient piézoélectrique, leur transparence dans les longueurs d'onde et de leur large bande passante comprise entre 3.4 et 7.8 eV, respectivement pour le ZnO dans la phase wurtzite et l'MgO dans la phase rocksalt [53-55]. Ces matériaux ont été utilisés dans un bon nombre de dispositifs optoélectroniques, fréquemment dans des applications catalytiques [56], la réactivité aveugle solaire des photodétecteurs (*solar-blind responsivity of photodetectors*) [57], la jonction tunnel magnétique pour le stockage de l'information [54], les photoconducteur ultraviolet [58], mémoires optiques de haute densité, affichages visuels électronique, conducteurs transparents, lasers, les dispositifs piézo-électriques, capteurs de gaz et les cellules solaires en couches minces, etc. [59, 60].

Récemment, certains travaux théoriques sur les systèmes d'oxydes métalliques mixtes dans la structure rocksalt, sont trouvés, par Aoumeur et al. [61] et Amrani et al. [62]. Les auteurs ont calculé les propriétés structurales et électroniques de l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  en utilisant La méthode linéaire des orbitales muffin-tin à potentiel complet (FP-LMTO). Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages  $Mg_xZn_{1-x}O$  sont également étudiées par ces chercheurs, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [63] et la forme améliorée par Engel et Vosko (EV-GGA). Enfin, Fritsh et ces collaborateurs [64] ont étudié les propriétés électroniques de  $Mg_xZn_{1-x}O$  via la méthode empirique des pseudopotentiels (EPM).

Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas d'autre étude numérique sur les propriétés électroniques et optiques de système d'oxyde métallique mixte (Mg, Zn)O pour les compositions  $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et 1.0 en utilisant la méthode FP-LAPW, via l'exploitation de potentiel semi-local de Becke-Johnson modifié récemment avec la corrélation de la LDA (mBJ-LDA). À la lumière de l'importance de ces alliages dans diverses applications optoélectroniques, notre objectif dans cette partie était d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de cet alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  dans la structure rocksalt.

Dans ce qui suit, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques linéaire de l'alliage ternaire cubique  $Mg_xZn_{1-x}O$  en utilisant des calculs établis par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation de la densité locale (LDA) a été utilisée pour traiter les termes de corrélation et d'échange. Afin d'explorer les propriétés souhaitées, l'alliage a été modélisé à diverses compositions  $x$  de 0.0 à 1.0 par pas de 0.125. Le potentiel semi-local de Becke-Johnson modifié récemment avec la corrélation de LDA sous forme de mBJ-LDA a été utilisé pour prédire le gap d'énergie, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique de l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$ . Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données expérimentales, ce qui indique que les alliages ternaires sélectionnés sont considérés parmi les matériaux prometteurs pour la fabrication des dispositifs électroniques et leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique.

#### IV.4.1 Détails de calculs

Les calculs d'énergie totale des propriétés fondamentales du cubique  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour  $x$  varie entre 0.0 et 1.0 avec un pas de 0.125, ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes plans augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul numérique Wien2k. La cellule élémentaire de cette méthode est partitionnée en sphères Muffin-Tin non chevauchantes autour des sites atomiques et de la région interstitielle, une utilisation de différents ensembles de base est possible pour ces deux types de régions, l'équation de *Kohn-Sham* basée sur la La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est résolue selon un schéma auto-cohérent. Pour le potentiel de corrélation et d'échange, la LDA a été appliqué uniquement pour le calcul des propriétés structurales.

Pour les calculs des structures des bandes électroniques et les propriétés optiques linéaires, l'approximation modifiée par Becke-Johnson est utilisée en raison de leur amélioration significative des résultats du gap d'énergie. L'mBJ en tant que potentiel de corrélation d'échange semi-local indépendant de l'orbite a prouvé qu'il produisait parfaitement des gaps précises pour les isolateurs à large bande, les semiconducteurs, les oxydes des métaux de transition [7, 65], les demi-métaux [66, 67] et les systèmes semiconducteurs dopés [68-70].

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$  égale à 8, où le  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin et  $K_{\text{MAX}}$  représente la norme du plus grand vecteur d'onde  $K$  utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs de  $R_{\text{MT}}$  ont été choisies; 1.85 unité atomique (a.u) pour le manganèse (Mg), de 2.05 pour le zinc (Zn) et de 1.7 pour l'oxygène (O) pour l'alliage ternaire considéré dans cette section. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en une combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères Muffin-Tin, avec un cutoff  $l_{\text{max}} = 10$  et en ondes planes dans la région interstitielle. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{\text{max}} = 12 \text{ (a.u)}^{-1}$ . Une super-cellule cubique simple de 16 atomes qui correspond à  $1 \times 1 \times 2$  (Figure IV.11) a été utilisée pour simuler les alliages ternaires pour différentes valeurs de concentrations ( $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et 1.0).

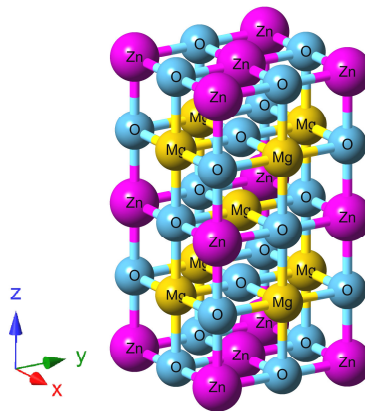


Figure IV.11 Structure cristalline de l'alliage  $\text{Mg}_{0.625}\text{Zn}_{0.375}\text{O}$  (super-cellule).

Les arrangements géométriques des positions atomiques relaxées sont résumés dans le Tableau IV.4 Le nombre de ( $k$ -points) utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin est de



500 points spéciaux dans la zone de Brillouin qui signifient 108 points dans la zone irréductible. Dans la partie des calculs des propriétés optiques, nous avons utilisé des  $k$ -points plus denses, qui sont présentés par 196 points. Nous considérons que les calculs auto-cohérents convergent lorsque l'énergie totale est stable à  $10^{-5}$  Ryd.

#### IV.4.2 Les propriétés structurales

Pour procéder aux calculs des propriétés physiques de l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  avec sa structure cristalline, pour les concentrations  $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et  $1.0$ , nous devons commencer par l'optimisation du volume des composés binaires constitutifs à partir des valeurs expérimentales de paramètre de maille.

Tableau IV.4 Les positions atomiques relaxées de Mg de l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour différentes concentrations  $x$ .

Alliage	Positions atomiques de Mg (x, y, z)
$Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.5)$
$Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.5011), Mg_2(0.5, 0.0, 0.2488)$
$Mg_{0.375}Zn_{0.625}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.5), Mg_2(0.5, 0.0, 0.249), Mg_3(0.5, 0.0, 0.7509)$
$Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.5007), Mg_2(0.5, 0.0, 0.2495), Mg_3(0.5, 0.0, 0.7511), Mg_4(0.0, 0.5, 0.2492)$
$Mg_{0.625}Zn_{0.375}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.5), Mg_2(0.5, 0.0, 0.2494), Mg_3(0.5, 0.0, 0.7505), Mg_4(0.0, 0.5, 0.2494), Mg_5(0.0, 0.5, 0.7505)$
$Mg_{0.75}Zn_{0.25}O$	$Mg_1(0.5, 0.5, 0.0), Mg_2(0.5, 0.5, 0.5), Mg_3(0.5, 0.0, 0.25), Mg_4(0.5, 0.0, 0.75), Mg_5(0.0, 0.5, 0.25), Mg_6(0.0, 0.5, 0.75)$
$Mg_{0.875}Zn_{0.125}O$	$Mg_1(0.0, 0.0, 0.5), Mg_2(0.5, 0.5, 0.0), Mg_3(0.5, 0.5, 0.5), Mg_4(0.5, 0.0, 0.2496), Mg_5(0.5, 0.0, 0.7503), Mg_6(0.0, 0.5, 0.2496), Mg_7(0.0, 0.5, 0.7503)$

Les énergies totales optimisées du système pour les composés binaires et ternaires à l'aide de l'approximation LDA en fonction des volumes ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) pour calculer les constantes structurales; le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$ . Nous résumons dans le Tableau IV.5. Les résultats trouvés comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques utilisant la méthode FP-LMTO et la méthode FP-LAPW. Une simple comparaison montre que les résultats réalisés concordent bien avec ces valeurs expérimentales et théoriques. Néanmoins, nous avons remarqué que la LDA sous-estime les paramètres du réseau d'environ les paramètres du réseau d'environ 1.19% à 1.25% à moins que les données expérimentales. Également, il est clair de noter que les valeurs du module compressibilité diminuent avec l'augmentation du teneur en Mg, comme le montre le Tableau IV.5. Ces résultats représentent le renforcement des liaisons ou l'effet d'affaiblissement induit par le changement des concentrations  $x$ .

#### IV.4.3 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques pour les alliages ternaires sont calculées par l'approximation, mBJ-LDA. Les calculs des structures de bandes électroniques pour les présents alliages ternaires ont été réalisés à la constante de réseau d'équilibre correspondante calculée dans la section précédente.

Tableau IV.5. Propriétés structurales relaxées; constant de réseaux  $a$ , module de compressibilité  $B$  et sa première dérivés de pression  $B'$  selon l'approximation LDA pour ZnO, MgO et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , comparé au résultats théoriques et expérimentales

Matériau	$a(\text{Å})$			$B(\text{GPa})$			$B'$	
	LDA	Exp.	Résultats théo.	LDA	Exp.	Résultats théo.	LDA	Résultats théo.
ZnO	4.22	4.271[71]	4.228[72], 4.223[73], 4.211[59], 4.213[74], 4.22[61], 4.337[62], 4.261[75]	209.00	202.5 [76]	203.3[77], 198.02 [61], 166.649 [62]	4.78	4.23[61]
$Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$	4.21	-	-	204.40	-	-	4.73	-
$Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$	4.21	-	4.208 [61], 4.316 [62]	199.92	-	190.032[61], 161.479 [62]	4.58	4.29[61]
$Mg_{0.375}Zn_{0.625}O$	4.20	-	-	195.36	-	-	4.61	-
$Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$	4.19	-	4.196 [61], 4.298 [62]	190.85	-	186.628 [61], 157.204 [62]	4.48	4.39[61]
$Mg_{0.625}Zn_{0.375}O$	4.19	-	-	186.23	-	-	4.49	-
$Mg_{0.75}Zn_{0.25}O$	4.18	-	4.185 [61], 4.279 [62]	181.73	-	179.08 [61], 153.312 [62]	4.41	4.36[61]
$Mg_{0.875}Zn_{0.125}O$	4.17	-	-	177.05	-	-	4.34	-
MgO	4.16	4.213[78], 4.203[25], 4.212[79]	4.16[72, 80] 4.247[72], 4.259[81], 4.173[61], 4.261[62], 4.237[75]	172.46	168.8 [82], 156[83]	175.06[61], 161.9 [62]	4.28	4.02[61]

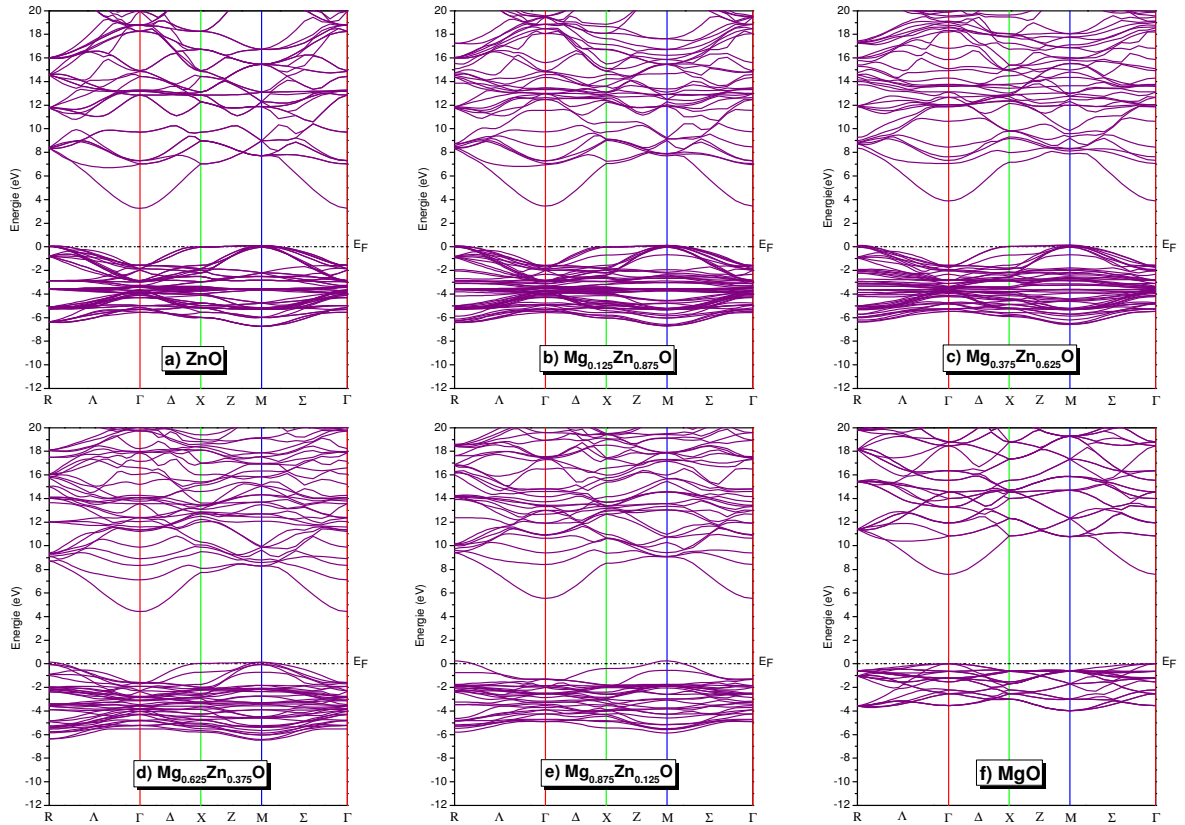


Figure IV. 12 Structures de bande relaxées de l'alliages  $Mg_xZn_{1-x}O$  aux constantes de réseaux d'équilibre, pour  $a(x=0.0)$ ,  $b(x=0.125)$ ,  $c(x=0.375)$ ,  $d(x=0.625)$ ,  $e(x=0.875)$  et  $f(x=1.0)$  en utilisant mBJ-LDA.

La Figure IV.12 montre les structures de bandes calculées par l'approche mBJ-LDA pour l'alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour  $x = 0.0, 0.15, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et  $1.0$  au long de diverses directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point différent de  $\Gamma$ , ce qui indique que ces matériaux possèdent un gap d'énergie indirect ( $\Gamma$ -M) pour  $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$  et  $0.875$ , tandis que pour  $x = 1.0$ , la bande interdite est directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) qui concordent bien avec l'expériences [84, 85] et d'autres calculs théoriques [61]. Le Tableau IV.6 résume les valeurs du gap d'énergie calculées avec et sans effets de relaxation pour toutes les concentrations sélectionnées ( $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$  et  $1.0$ ), afin de comprendre la variabilité entre les valeurs relaxées et non relaxées des structures des alliages étudiés.

Tableau IV.6 Les valeurs du gap d'énergie relaxées (directe et indirecte) avec mBJ-LDA pour ZnO, MgO et leur alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  comparées avec des travaux théoriques et expérimentales.

Matériaux	Eg (eV)			Autres résultats théoriques
	mBJ-LDA		Exp.	
	Non-relaxée	relaxée		
ZnO	3.16 (M- $\Gamma$ )	3.16 (M- $\Gamma$ )	2.7[84]	1.1[73], 1.27[59], 1.196[61], 1.466[62]
Mg <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.875</sub> O	3.34 (M- $\Gamma$ )	3.33 (M- $\Gamma$ )	-	-
Mg <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> O	3.57 (M- $\Gamma$ )	3.55 (M- $\Gamma$ )	-	1.644[61]
Mg <sub>0.375</sub> Zn <sub>0.625</sub> O	3.75 (M- $\Gamma$ )	3.73 (M- $\Gamma$ )	-	-
Mg <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> O	4.08 (M- $\Gamma$ )	4.02 (M- $\Gamma$ )	-	2.069[61]
Mg <sub>0.625</sub> Zn <sub>0.375</sub> O	4.34 (M- $\Gamma$ )	4.29 (M- $\Gamma$ )	-	-
Mg <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> O	4.67 (M- $\Gamma$ )	4.67 (M- $\Gamma$ )	-	2.581[61]
Mg <sub>0.875</sub> Zn <sub>0.125</sub> O	5.25 (M- $\Gamma$ )	5.28 (M- $\Gamma$ )	-	-
MgO	7.58 ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	7.58 ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	7.83[85]	5.05[86], 4.982[87], 4.766[61], 5.409[62]

En plus de ces résultats, le tableau comprend également les résultats expérimentaux et théoriques précédemment publiés par d'autres chercheurs. En outre, nous avons calculé le paramètre d'inclinaison (*upward bowing parameter*)  $b$  en ajustant la variation non linéaire des intervalles de bande calculés en fonction de la concentration en utilisant la fonction semi-empirique quadratique:

$$E_{g(Mg_xZn_{1-x}O)}(x) = xE_{g(MgO)} + (1-x)E_{g(ZnO)} - x(1-x)b \quad (IV.15)$$

Ce paramètre  $b$  a été déterminé à  $5.44 \text{ \AA}$ , selon l'approximation mBJ-LDA pour l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  relaxé représenté sur la Figure IV.13, en ajustant les valeurs calculées des gaps énergiques calculés avec mBJ-LDA à la fonction polynomiale quadratique (IV.15) suivent les équations quadratiques (IV.16):

$$E_{g_{Mg_xZn_{1-x}O}}^{mBJ-LDA} = 3.44 - 1.93x + 5.44x^2 \quad (IV.16)$$

Le comportement non linéaire est remarqué pour les variations des valeurs du gap d'énergies calculées en fonction aux compositions  $x$ . Ce comportement a également été observé par Aoumeur et al. [61] en utilisant les calculs FP-LMTO, et Amrani et al. [62] en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation EV-GGA.

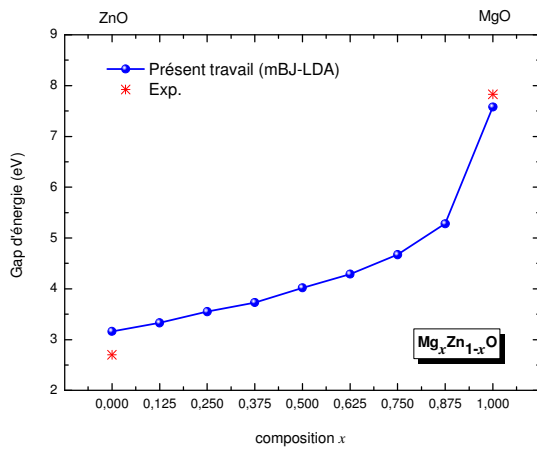


Figure IV.13 Le gap d'énergie en fonction des concentrations Mg pour l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  relaxé, en utilisant le mBJ-LDA, comparés aux données expérimentales [44, 45].

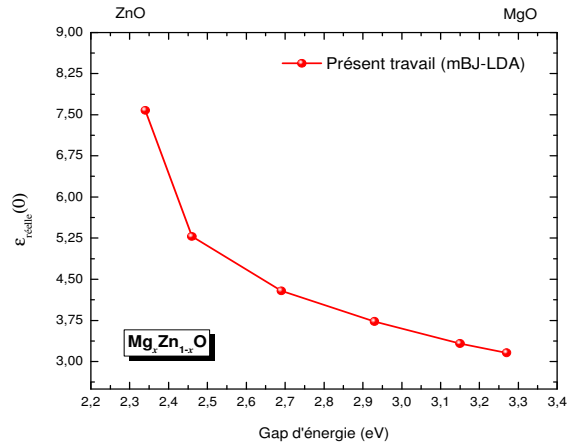


Figure IV.14 Variation des constantes diélectriques statiques en fonction des gaps énergétiques pour l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  relaxé, conformément le modèle de Penn.

#### IV.4.4 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques sont considérées comme une source importante d'informations relatives aux structures de bandes électroniques, elles sont généralement déduites de la fonction diélectrique donnée par l'expression (IV.9). Dans cette partie, nous présentons la fonction diélectrique optique  $\epsilon(\omega)$ , la conductivité optique  $\kappa(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du binaire cubique ZnO, MgO et de leur alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  en utilisant l'approximation mBJ-LDA. Pour calculer les propriétés optiques, un maillage dense de k-points uniformément répartis est nécessaire. Ainsi, l'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée avec 196 k points dans la partie irréductible de la BZ, IBZ (grille de  $12 \times 12 \times 6$  mailles, équivalant à 1000 k-points k). Dans ce cas, nous présentons les résultats obtenus avec l'approximation mBJ-LDA avec un élargissement est pris à 0.2.

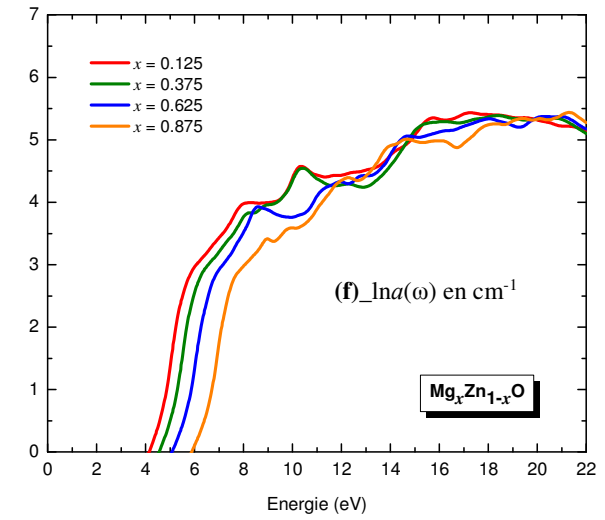
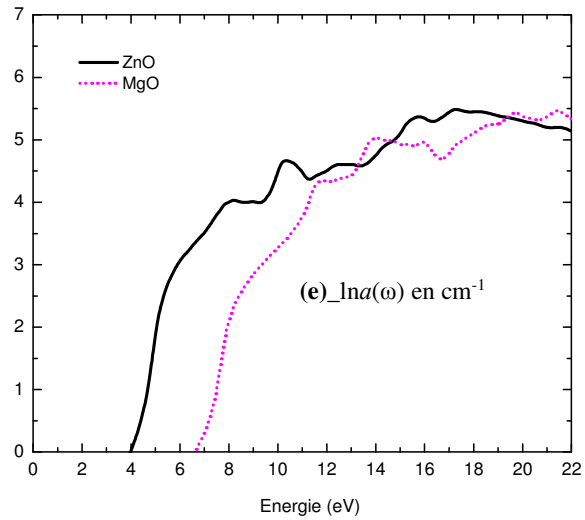
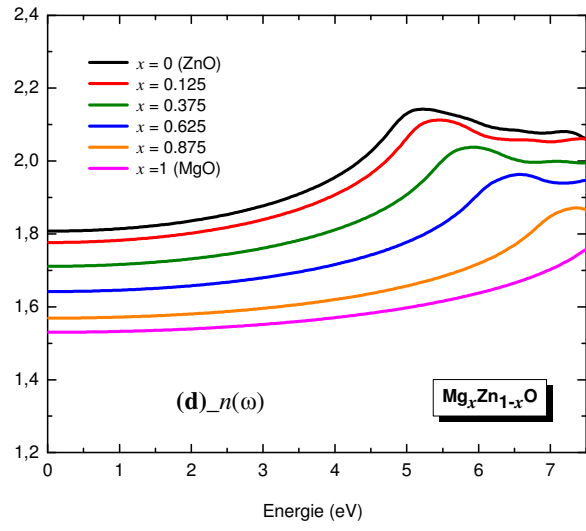
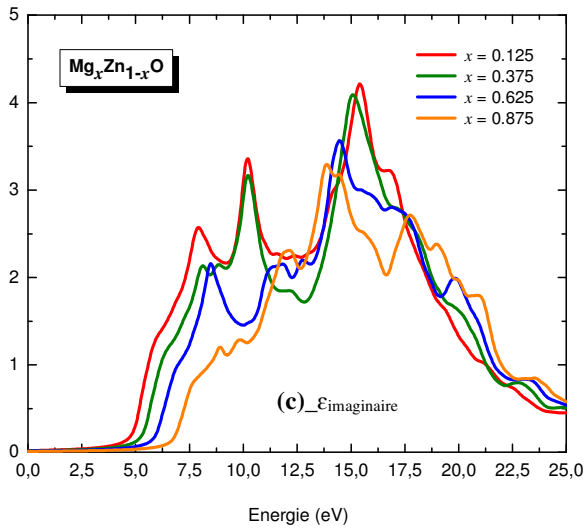
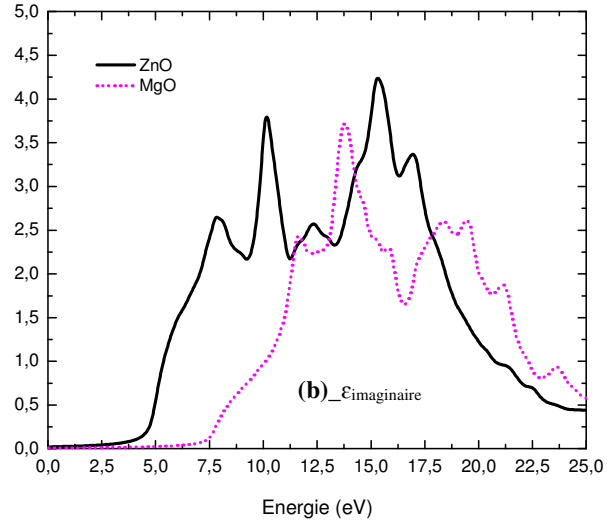
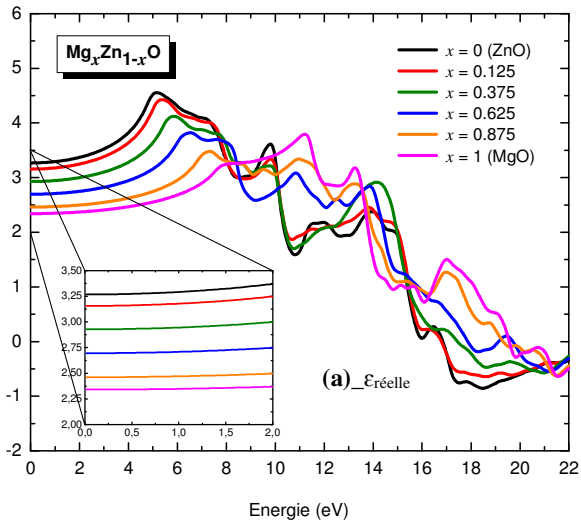
Les parties imaginaires et réelles calculées pour la partie réelle de la fonction diélectrique avec mBJ-LDA pour toutes les concentrations  $x$  de l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  dont l'énergie du photon s'étendant jusqu'à 22 eV sont représentées dans la Figure IV.15-a. Pour le ZnO, la partie réelle de la fonction diélectrique ( $\epsilon_{réelle}(\omega)$ ) est positif jusqu'à une valeur de l'énergie photonique 16.85 eV et présente plusieurs pics situés à différentes valeurs 5.15, 9.81, 13.97 et 16.45 eV. Également pour le MgO, il est positif jusqu'à 19.56 eV et a culminé à trois pics à 11.2, 13.26 et 17.0 eV. Pour  $Mg_xZn_{1-x}O$ , le  $\epsilon_{réelle}(\omega)$  a des valeurs positives allant jusqu'à 16.79 eV, 17.44 eV, 17.87 et 19.31 eV pour  $x = 0.125, 0.375, 0.625$  et  $0.875$ , respectivement. Après cela, La  $\epsilon_{réelle}(\omega)$  devient négatif. Il est clair que l'augmentation des concentrations de Mg provoque le déplacement des pics vers des énergies plus élevées. En outre, les valeurs obtenues de la constante diélectrique statique  $\epsilon_{réelle}(0)$  sont données dans le Tableau IV.7. Il a été constaté que les valeurs calculées de  $\epsilon_{réelle}(0)$  diminuent avec la composition croissante de  $x$ , pour  $(0 \leq x \leq 1)$  et suivent le modèle de Penn [88]. Sachant que Penn a proposé que la  $\epsilon_{réelle}(0)$  soit inversement proportionnel aux valeurs du gap d'énergie (Figure IV.14).

Tableau IV.7 Indice de réfraction statique, réflectivité statique et constante diélectrique statique, pour ZnO, MgO et leurs alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$  calculés avec mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.

Matériau	$n(0)$	$R(0)$	$\epsilon_{réelle}(0)$
ZnO	1.81	0.08, 0.11 [89]	3.27, 4.06 [89]
$Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$	1.77	0.08	3.15
$Mg_{0.375}Zn_{0.625}O$	1.71	0.07	2.93
$Mg_{0.625}Zn_{0.375}O$	1.64	0.06	2.69
$Mg_{0.875}Zn_{0.125}O$	1.57	0.05	2.46
MgO	1.53	0.04	2.34, 2.94 [90], 3.12 [91]

La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe est une quantité importante; il présente les différentes transitions inter-bandes entre les bandes de valence et les bandes de conduction. D'après les caractéristiques de la partie imaginaire  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  visualisée sur la Figure IV.15-b, il existe cinq groupes de pics, pour ZnO et MgO, sur une gamme d'énergies de photons allant jusqu'à 25 eV. Pour ZnO, qui présente un gap d'énergie indirect, le premier pic se situe à 3.16 eV, ce qui est principalement dû à la transition optique ( $M_V-\Gamma_C$ ). Le premier pic est suivi par quatre autres pics correspondant à d'autres transitions inter-bandes; ceux-ci sont situés à 4.77, 7.85, 10.16 et 15.33 eV. Par contre, et pour MgO, le premier pic est situé à 7.47 eV provient de la transition optique directe ( $\Gamma_V-\Gamma_C$ ), suivi par quatre autres pics, sont situés à 11.63, 13.75, 18.35 et 19.44 eV. Pour les alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$  compris entre  $0.125 \leq x \leq 0.875$ , le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  est représenté sur la Figure IV.15-c. Pour  $x = 0.125$   $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  est principalement dominé par les pics de ZnO, mais pour  $x = 0.375$  est subjugué par un faible pic de ZnO. Pour  $x = 0.625$ , on note la présence des pics de MgO, sauf si le troisième pic est dérivé du troisième pic de ZnO. Enfin, pour  $x = 0.875$ , les pics sont généralement conquis par les pics de MgO.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique essentiel lié à l'interaction atomique microscopique [51]. Il mesure la transparence des matériaux semiconducteurs par rapport aux rayonnements spectraux et joue également un rôle important dans l'étude des propriétés optoélectroniques. De plus, ce paramètre a un impact indispensable pour les dispositifs optoélectroniques, tels que; les photodétecteurs, les cellules solaires et les guides d'ondes [52]. A partir des parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique complexe, l'expression de l'indice de réfraction est donnée par la relation (IV.10). L'indice de réfraction calculé des alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$  dans la gamme  $0 \leq x \leq 1$ , en fonction de l'énergie des photons, présenté sur la Figure IV.15-d indique qu'il y a un déplacement vers des valeurs plus basses en augmentant la teneur en Mg. L'indice de réfraction statique pour les basses fréquences décrit par la relation  $n(0) = \sqrt{\epsilon_{réelle}(0)}$ . Ces valeurs sont présentées dans le Tableau IV.7.



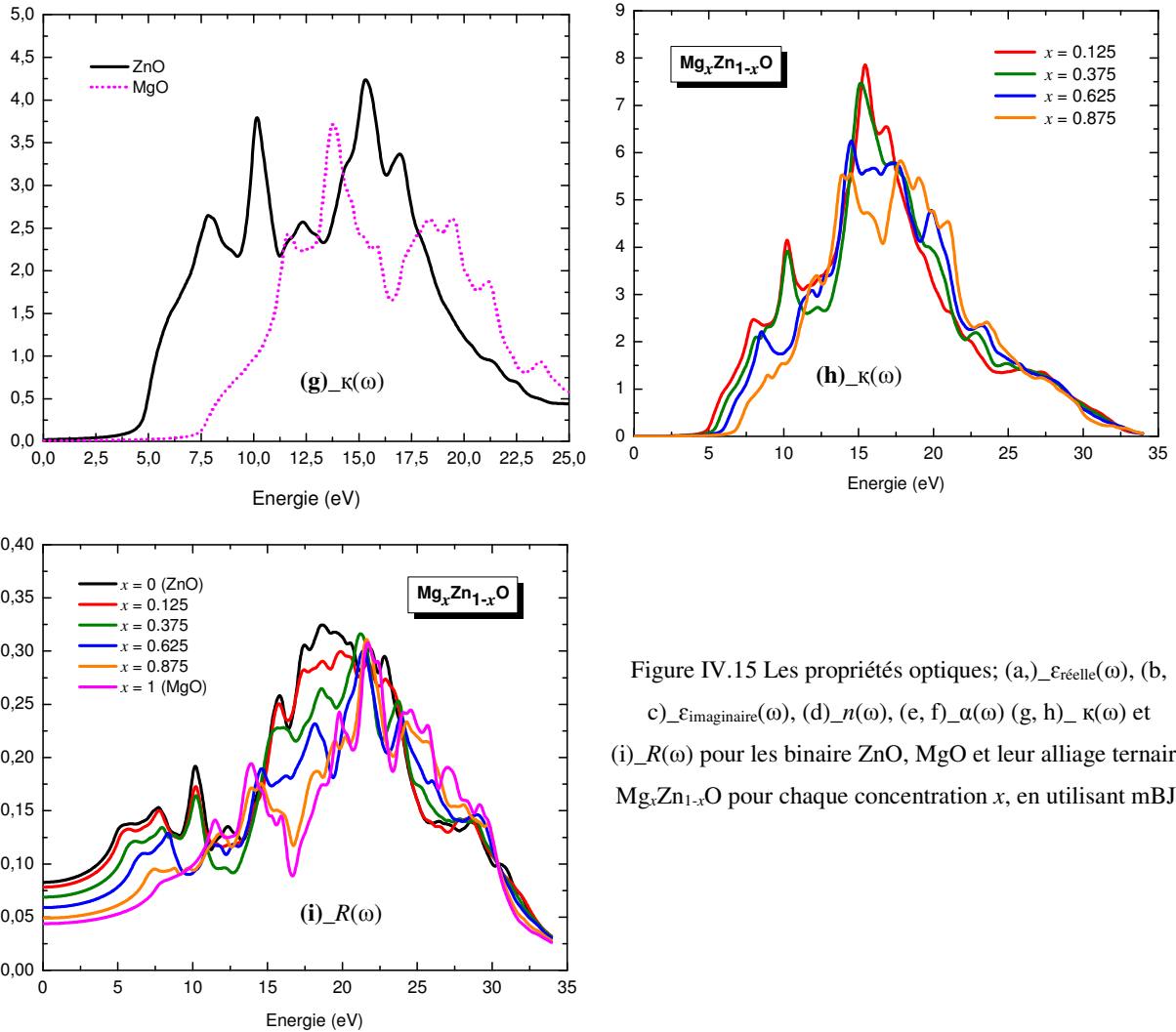


Figure IV.15 Les propriétés optiques; (a,)  $\epsilon'_{réelle}(\omega)$ , (b, c)  $\epsilon''_{imaginaire}(\omega)$ , (d)  $n(\omega)$ , (e, f)  $\alpha(\omega)$  (g, h)  $\kappa(\omega)$  et (i)  $R(\omega)$  pour les binaire ZnO, MgO et leur alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour chaque concentration  $x$ , en utilisant mBJ.

Il est clair que Les composés binaires ont une excellente absorption optique dans une large plage d'énergie (3.97-17.29) eV et (6.6-21.4) eV, ce qui correspond respectivement, à la longueur d'onde (71.7-312.3) nm et (57.93-187.85) nm pour ZnO et MgO. A partir des caractéristiques des spectres d'absorption optique (Figure IV.15-e) les bords d'absorption de ZnO et MgO sont situés à 3.97 eV et 6.60 eV, respectivement. Tandis que les bords d'absorption de  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour les compositions  $x = 0.125, 0.375, 0.625$  et  $0.875$  sont respectivement situés à 4.14, 4.54, 5.07 et 5.88 eV (Figure IV.15-f), le gap d'énergie pour cet alliage se situe dans la gamme [3.97-6.6] eV. Il est évident, d'après les calculs, l'utilité de ces alliages binaires et ternaires à des fins d'absorption dans la région ultraviolette (UV) du spectre électromagnétique.

Les tracés spectraux de la conductivité optique  $\kappa(\omega)$ , avec l'approche mBJ-LDA sont visualisés sur les Figures IV.15 (g, h) sur une gamme d'énergie des photons jusqu'à 35 eV, pour ZnO, MgO et leurs alliages ternaires. Le  $\kappa(\omega)$  est déduit directement de la fonction diélectrique complexe (équation IV.7), qui est donnée par l'équation IV.14. Plusieurs pics sont présentés dans la caractéristique des courbes  $\kappa(\omega)$ , qui varient en concordance avec les valeurs du gap d'énergie.

La réflectivité  $R(\omega)$  est l'un des paramètres essentiels dans les calculs optiques. En effet, la réflectivité est sensible à la combinaison des deux parties de la fonction diélectrique. La Figure IV.15-i montre les spectres de réflectivité de l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour  $0 \leq x \leq 1$  en fonction de

l'énergie des photons en utilisant l'approximation mBJ-LDA. Les réflectivités de fréquence zéro  $R(0)$  sont énumérées dans le Tableau IV.7. Il est clair qu'il y a une augmentation de la teneur en Mg conduit à une diminution de la réflectivité à la limite statique. Les valeurs maximales exposées sur la Figure IV.15-i sont situées à 18.65, 19.87, 21.21, 21.4, 21.61 et 21.7eV pour ( $x = 0.0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875, 1.0$ ), respectivement. La longueur d'onde de la réflectivité maximale est obtenue autour de  $0.057 \mu\text{m}$  (57.13 nm).

## IV.5 Propriétés physiques de quaternaire chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Dans cette dernière section, nous présentons les principaux résultats obtenus, concernant; les propriétés structurales (paramètres de réseau, le paramètre interne, le module de compressibilité et sa première dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes et densité d'états électronique) et les propriétés optiques (le constante diélectrique, la réflectivité, la conductivité optique, l'absorption et l'indice de réfraction) des alliages  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  pour  $x = 0.0$  et  $1.0$  dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé les résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

### IV.5.1 Détails de calculs

$\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont des composés ternaires de la famille I-III-IV<sub>2</sub> qui peuvent se cristalliser souvent dans la structure chalcopyrite (voir la Figure IV.16 a-b) avec un caractère de liaison tétraédrique [92, 93]. Le group d'espace associé à cette structure est I42d.

Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul Wien2K utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à l'équilibre thermodynamique. L'approche LDA paramétrisée par Perdew et Wang et la version modifiée récemment par Becke et Johnson, (*modified Becke-Johnson*; mBJ) sont utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Les calculs sont semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Avant de lancer des calculs longs et coûteux, il est indispensable d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le  $R_{\text{MT}}$  et le  $K_{\text{MAX}}$  ( $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$ ), où  $R_{\text{MT}}$  est le rayon minimum de la sphère atomique et  $K_{\text{MAX}}$  est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque. Ce produit représente le plus grand vecteur dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle. Le deuxième paramètre est le nombre de point spéciaux (k-point) utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent.

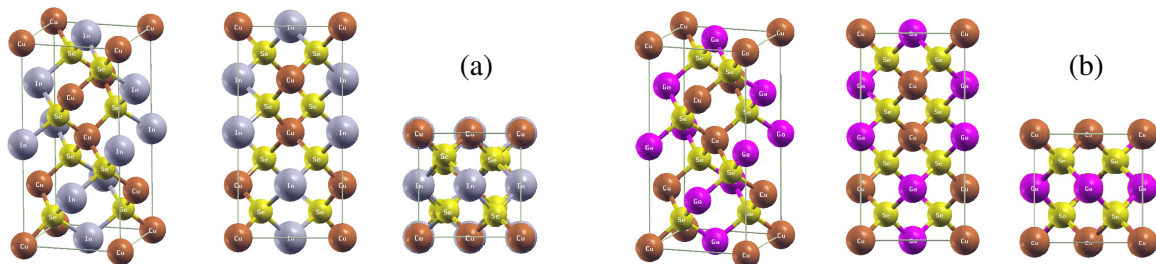


Figure IV.16 Représentation graphique des structures chalcopyrites du (a)  $\text{CuInSe}_2$ , (b)  $\text{CuGaSe}_2$  en 2D et 3D.



Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un  $l_{\text{max}} = 6$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Dans ces calculs, on a utilisé un rayon  $R_{\text{MT}}$  pour le cuivre (Cu), l'indium (In), le gallium (Ga) et le sélénium (Se) égal à 2.0, 2.2, 2.05 et 2.1 [a.u.], respectivement. On a choisi les états 1s 2s 2p 3s comme étant des états du cœur pour le Cu, et les états 3p 3d 4s comme étant des états de valence. Pour l'In et le Ga, on a choisi les états 1s 2s 2p 3s 3p 4s 4p comme étant les états du cœur et les états 4d 5s 5p comme étant les états de valence. Ainsi, on a choisi les états 1s 2s 2p 3s 3p comme étant des états du cœur pour le Se, et les états 3d 4s 4p comme étant des états de valence. On a pris le paramètre  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 8$ , les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitiels, avec un paramètre de coupure des ondes planes  $G_{\text{max}} = 14$ . Tandis qu'on a estimé le nombre total des points spéciaux  $k$  dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) en répétant le calcul avec différents points. Pour cela, nous avons utilisé un maillage de 102  $k$ -points spéciaux dans la partie irréductible de la zone de Brillouin IBZ pour l'optimisation des paramètres structuraux (grille de  $10 \times 10 \times 10$  mailles, équivalant à 1000  $k$ -points).

#### IV.5.2 L'optimisation géométrique et structurale

L'étape essentielle dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques,...). Les composés ternaires  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  se cristallisent dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure chalcopyrite [94, 95], cette dernière appartient au groupe d'espace  $I24d$  ( $D_{2d}^{12}$ ) avec huit (8) atomes par maille primitive.

Les positions des atomes dans la structure chalcopyrite sont données par :

Cu (0, 0, 0)	Cu (0, 1/2, 1/4)
In ((0, 0, 1/2)	In (0, 1/2, 3/4)
Se ( $u$ , 1/4, 1/8)	Se ( $-u$ , 3/4, 1/8)
Se (3/4, $u$ , 7/8)	Se (1/4, $-u$ , 7/8)

L'optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman qui est basée sur la procédure *mini* et qui fait partie de la norme de code de calcul Wien2K. Dans le cadre d'une tâche *mini*, Wien2K détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2 mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable [96]. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs de volume  $V$  et du facteur  $c/a$ , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules unitaires. Neuf à dix valeurs de  $c/a$ , sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via une équation polynomiale du 4<sup>ème</sup> degré pour déterminer le meilleur facteur  $c/a$  (voir la Figure IV.17). Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre versus le volume cellulaire:  $E(V) = \min_{c/a, u} E(V, c/a, u)$ . La géométrie structurale d'équilibre (constantes de réseaux  $a$  et  $c$ , module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$ ) sont acquis avec LDA en fournissant les

courbes  $E(V)$  de la Figure IV.18 par une extrapolation de l'énergie totale obtenue  $E_{\text{tot}}$  par l'équation d'état de Murnaghan donnée par la formule (IV.1).

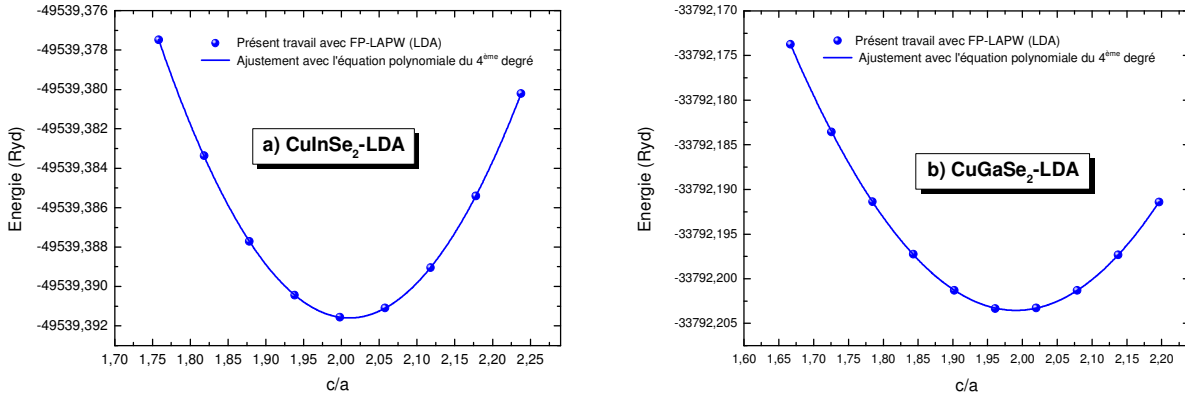


Figure IV.17 Variation de l'énergie totale en fonction du  $c/a$  des chalcopyrites; a)  $\text{CuInSe}_2$  et b)  $\text{CuGaSe}_2$ .

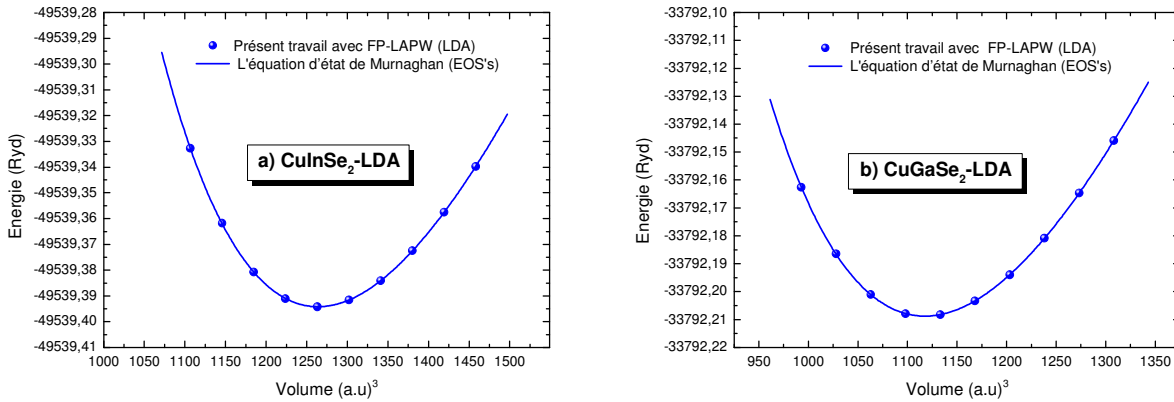


Figure IV.18 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les chalcopyrites; a)  $\text{CuInSe}_2$  et b)  $\text{CuGaSe}_2$ .

Le Tableau IV.8 résume les paramètres structuraux de la géométrie d'équilibre; constante du réseau  $a$ , rapport  $c/a$ , paramètres internes  $u$ , module de compressibilité  $B$  et la première dérivée du module compressibilité  $B'$  calculées pour les chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ . Les deux cristaux sont prédits plutôt assez proches de deux fois la structure idéale Zinc-blende  $c/a = 2$  et  $u = 0.25$ . Les résultats obtenus des paramètres structuraux sont en bon accord avec d'autres données théoriques et expérimentales existantes dans la littérature. On peut constater également que l'approximation LDA utilisée pour calculer ces constantes structurales conduit à sous-estimer les données calculées par rapport aux expériences comme illustré dans le Tableau IV.8.

### IV.5.3 Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états totales. En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci.

De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites selon la façon dont ces bandes sont réparties.

Tableau IV.8 Propriétés d'équilibre: constantes du réseau  $a$  et  $c$ , rapport  $c/a$ , paramètres internes  $u$ , module de compressibilité  $B$  et première dérivée du module compressibilité  $B'$ . Ces résultats calculés par la LDA sont comparés avec des données expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Paramètres structuraux	$a(\text{Å})$	$c/a$	$c(\text{Å})$	$u$	$B(\text{GPa})$	$B'$
Matériaux						
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>						
Présent travail; (LDA)	<b>5.71</b>	<b>2.011</b>	<b>11.484</b>	<b>0.215</b>	<b>70.562</b>	<b>4.978</b>
Exp. Réf. [97]	5.78	1.998	11.55	-	-	
Exp. Réf. [98]	5.873	1.972	11.583	-	-	
Théo. Réf. [99]	5.862	2.012	11.792	0.22	64.01 [102]	
Théo. Réf. [100]	5.91	1.96	11.583	0.244	-	
Théo. Réf. [101]	5.733	1.988	11.40	0.25	53.22	
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>						
Présent travail; (LDA)	<b>5.5</b>	<b>1.99</b>	<b>10.946</b>	<b>0.241</b>	<b>76.754</b>	<b>4.941</b>
Exp. Réf. [97]	5.61	1.961	11.00	-	-	
Exp. Réf. [98]	5.604	1.978	11.089	-	-	
Théo. Réf. [99]	5.665	1.983	10.60	0.247	69.31 [102]	
Théo. Réf. [100]	5.709	1.946	11.112	0.244	-	
Théo. Réf. [101]	5.542	1.957	10.84	0.25	57.84	

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Les structures de bandes électroniques avec les densités d'états totales, en contribution des orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  calculées le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin avec l'approximation mBJ, pour les deux composés considérés dans cette section sont présentées par la Figure IV.19 (a et b). On remarque que pour les composés étudiés que le maximum de la bande de valence ( $VB_{\max}$ ) et le minimum de la bande de conduction ( $CB_{\min}$ ) se trouvent au même point, ce qui entraîne à dire qu'il appartient aux semiconducteurs à gap directe, leur gaps  $E_g$  calculé par l'approche de l'mBJ est de 0.55 et 1.27 eV pour le CuInSe<sub>2</sub> et le CuGaSe<sub>2</sub> respectivement. Toutes les valeurs du gap énergétique rapportées avec mBJ par rapport la LDA sont en bon accord avec les travaux théoriques précédents (voir Tableau IV.9); mais inférieures aux valeurs expérimentales. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semiconducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

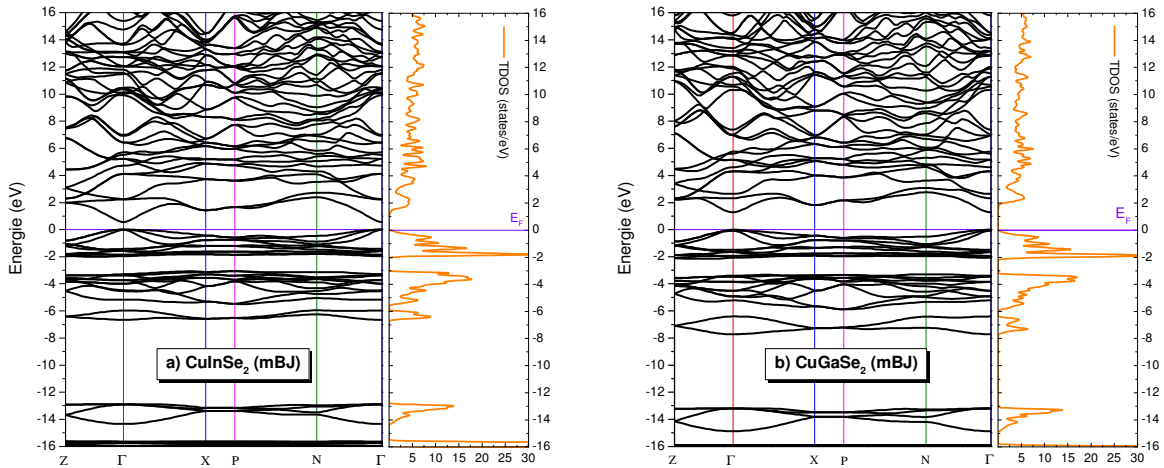


Figure IV. 19 Structure de bande et la densité d'état totale (TDOS) pour les chalcopyrites; a) CuInSe<sub>2</sub> et b) CuGaSe<sub>2</sub> obtenus par l'approximation mBJ

Le niveau de Fermi ( $E_F$ ; qui est l'énergie de l'état électronique occupée le plus élevé) est mis à zéro et il est indiqué par une ligne bleu horizontale continue. Une simple observation de Figures IV.19 (a et b), c'est que la DOS pour les deux composés est nul à l'énergie de Fermi.

Tableau IV.9 Les valeurs du gap d'énergie directe avec LDA et mBJ pour les chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  comparées avec des travaux théoriques et expérimentales.

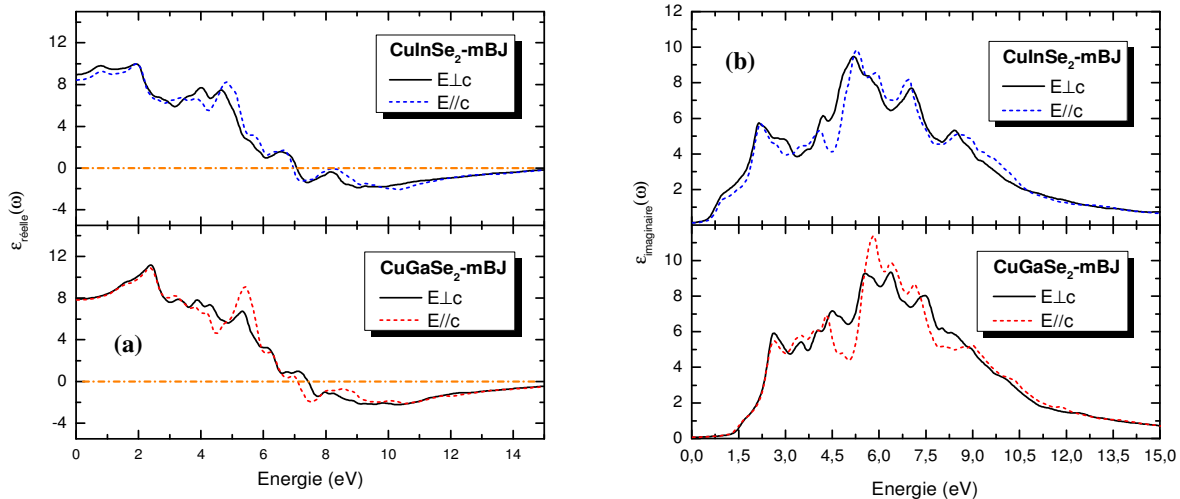
Matériau	Eg [eV]			
	Présent travail		Exp. / théo.	
	LDA	mBJ	Exp.	Théo.
$\text{CuInSe}_2$	<b>0.00</b>	<b>0.55</b>	0.98 [103]	0.31 [99], 0.41 [99], 0.26 [101]
$\text{CuGaSe}_2$	<b>0.20</b>	<b>1.27</b>	1.68 [103]	0.82 [99], 2.58 [99], 0.83 [101]

#### IV.5.4 Les propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil pour la compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité des ternaires chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  ont été élaborés numériquement et calculés avec l'approche mBJ.

Dans ce qui suit, nous présentons uniquement les calculs numériques effectués avec l'approximation mBJ concernant les propriétés optiques, en raison des valeurs de bande interdite optimisées. En effet, nous avons utilisé un maillage équivalent à 163 k-points spéciaux dans la IBZ (grille de  $12 \times 12 \times 12$  mailles, équivalent à 2000 k-points).

A l'aide de deux parties de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  des matériaux semi-conducteurs qui peut être donnée par la l'expression (IV.7), les quantités optiques restantes, telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  seront réalisées et données par les relations mentionnées dans; (IV.10, IV.12 et IV.13).



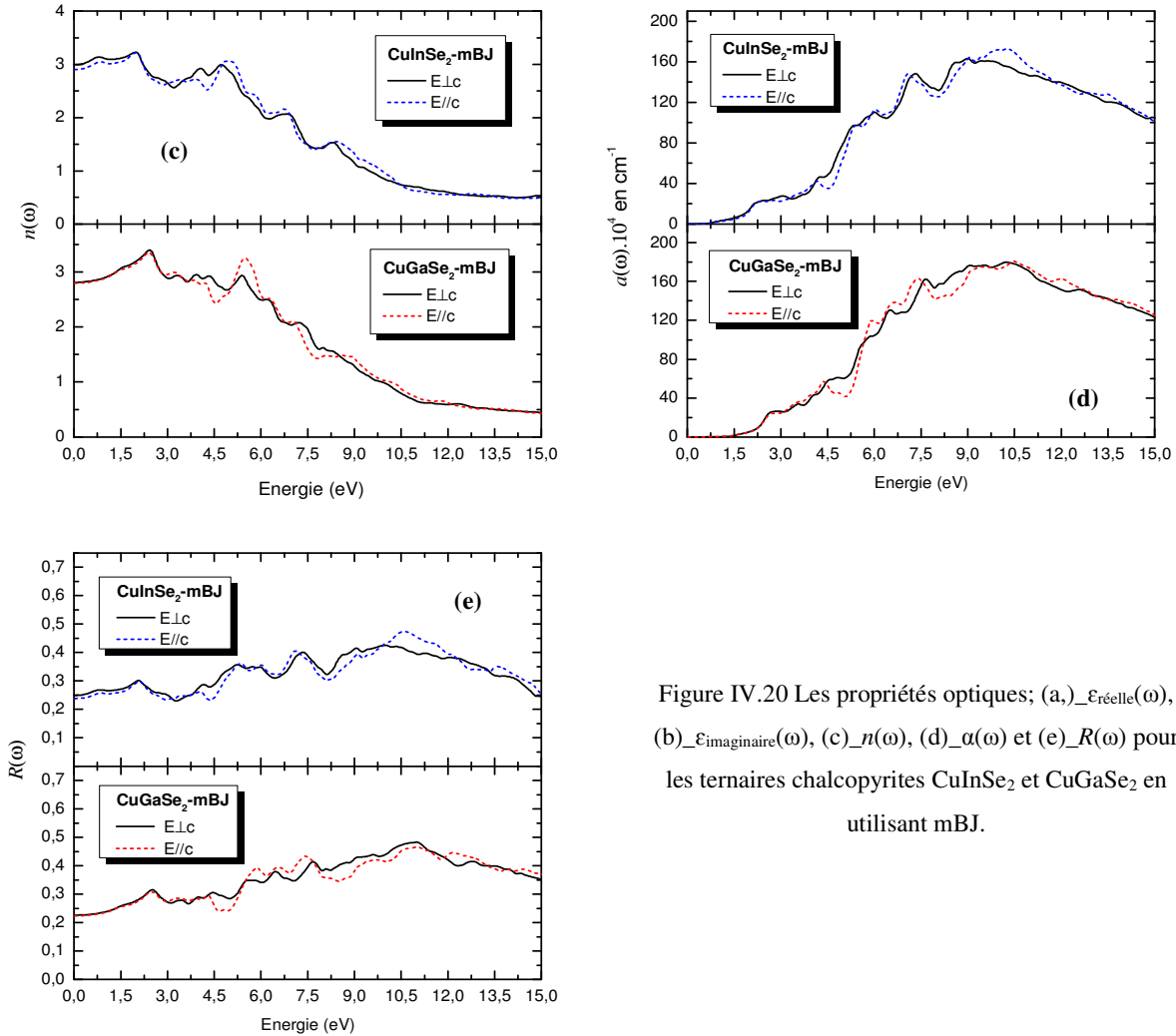


Figure IV.20 Les propriétés optiques; (a)  $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$ , (b)  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$ , (c)  $n(\omega)$ , (d)  $\alpha(\omega)$  et (e)  $R(\omega)$  pour les ternaires chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  en utilisant mBJ.

Dans cette section, toutes les propriétés optiques linéaires sont étudiées sous deux types de polarisations, la première est ordinaire dans les directions  $x$  et  $y$  ( $E_{\perp c}$ ) et la seconde est une polarisation extraordinaire suivant la direction  $z$  ( $E_{\parallel c}$ ).

Les résultats obtenus de la partie réelle de la fonction diélectrique optique  $\epsilon_{\text{réelle}}(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons pour les deux composés chalcopyrites sont montrés sur la Figure IV.20-a dans la gamme [0-15] eV. La quantité principale et significative de la partie réelle est sa valeur limite à la fréquence zéro  $\epsilon_{\text{réelle}}(0)$ , c'est la partie électronique de la constant diélectrique statique qui dépend fortement de la valeur du gap énergétique  $E_g$ . Les valeurs calculées de  $\epsilon_{\text{réelle}}(0)$  en utilisant l'approximation mBJ sont listées dans le Tableau IV.10. Les résultats sont comparés aux mesures théoriques et expérimentales sous une polarisation ordinaire selon les axes  $x$  et  $y$  et extraordinaire selon l'axe  $z$ , pour les deux matériaux étudiés.

Les caractéristiques de la fonction diélectrique imaginaire  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  sont représentées dans la Figure IV.20-b avec mBJ. Cette dernière illustre les différentes transitions inter-bandes entre la bande de valence et la bande de conduction. L'analyse des résultats de  $\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  montre que leurs seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent aux énergies 0.5 et 1.2 eV pour le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ , respectivement. Ces points représentent le fractionnement  $\Gamma_v - \Gamma_c$  qui donne le seuil des transitions optiques directes entre le plus haut de la

bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

Tableau IV.10 Constante diélectrique statique, réflectivité statique et indice de réfraction statique pour les ternaires chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  calculés avec mBJ et comparés avec des travaux théoriques et expérimentales publiés dans la littérature.

Paramètres statiques Polarisation Materials	$\epsilon_{\text{réelle}}(0)$		R(0)		n(0)	
	E $\perp$ c	E // c	E $\perp$ c	E // c	E $\perp$ c	E // c
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>						
<b>Présent travail (mBJ)</b>	<b>8.95</b>	<b>8.44</b>	<b>0.25</b>	<b>2.90</b>	<b>2.99</b>	<b>0.24</b>
Théo. Réf. [99]	-	-	0.26	-	-	-
Théo. Réf. [100]	10.55	-	-	-	3.25	-
Théo. Réf. [101]	8.15	-	-	-	4.04	-
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>						
<b>Présent travail (mBJ)</b>	<b>7.90</b>	<b>7.82</b>	<b>0.22</b>	<b>2.8</b>	<b>2.81</b>	<b>0.22</b>
Théo. Réf. [100]	9.72	-	-	-	3.12	-
Théo. Réf. [101]	7.64	-	-	-	3.91	-

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique essentiel lié à l'interaction atomique et microscopique. Ce facteur a un impact nécessaire sur les propriétés optiques, pour les dispositifs optoélectroniques, tels que; les cellules solaires à couches minces [104]. En fait, ce paramètre permet d'évaluer la transparence des matériaux semi-conducteurs par rapport aux rayonnements spectraux.

La Figure IV.20-c montre les courbes de l'indice de réfraction optique pour les deux composés ternaires avec l'approche mBJ, sur une gamme d'énergies de photons jusqu'à 16 eV. Le Tableau IV.10 résume également les indices de réfraction statiques calculés  $n(0)$  des composés chalcopyrites. Les courbes d'indice de réfraction indiquent que le  $n(\omega)$  pour  $\text{CuInSe}_2$  atteint une valeur maximale d'environ 1.97 eV pour  $n_{//}(\omega)$  et  $n_{\perp}(\omega)$ , en outre pour  $\text{CuGaSe}_2$  toucher une valeur maximale d'environ 2.38 et 2.43 eV pour  $n_{//}(\omega)$  et  $n_{\perp}(\omega)$  respectivement. Ces valeurs maximales sont introduites dans la région de la lumière visible.

Les spectres du coefficient d'absorption selon les deux directions;  $a_{//}(\omega)$  et  $a_{\perp}(\omega)$ , ont été reporté sur la Figure IV.20-d avec l'mBJ dans la plage d'énergie [0-15] eV. A partir de ces caractéristiques des spectres d'absorption optique, on observe l'existence de quelques pics situés en fonction des transitions inter-bandes au niveau des matériaux étudiés. La Figure IV.20-d montre qu'il y a une forte absorption entre 0.5 et 10.27 eV pour le ternaire chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  et entre 1.3 à 10.46 eV pour  $\text{CuGaSe}_2$ . Ces intervalles sont liés à des longueurs d'onde de (2480 nm  $\rightarrow$  120 nm /  $\text{CuInSe}_2$ ) et (954 nm  $\rightarrow$  119 nm /  $\text{CuGaSe}_2$ ). Les résultats de calcul, montrent l'utilité de ces matériaux à des fins d'absorption dans la région visible.

En fin, la réflectivité de la lumière est l'un des paramètres fondamentaux dans les calculs optiques linéaires. Cette dernière, est très sensible à la combinaison complexe de deux parties de la fonction diélectrique, et est généralement décrite en termes de la quantité réfléchie de l'énergie lumineuse à la surface d'un matériau semiconducteur. Nous traçons les réflectivités  $R_{//}(\omega)$  et  $R_{\perp}(\omega)$  calculée en fonction de l'énergie des photons jusqu'à 15 eV (Figure IV.20-e), en deux direction de polarisation avec mBJ. Les réflectivités statiques à fréquences zéro sont données dans le Tableau IV.10 pour les chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Il est assez clair, d'après les courbes de la Figure IV.20-e que les valeurs maximales de la réflectivité optique présentées sont

47.4% et 48.3% localisées à l'énergie des photons de 10.6 eV et 10.98 eV. De ce fait, nous pouvons conclure que la longueur d'onde des maximums de réflectivité se trouve autour de 113 nm et 117 nm pour  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement.

## IV.6 Conclusion

Les résultats de calculs dans ce chapitre visent à étudier les propriétés structurales; (volume d'équilibre, paramètres de réseaux, module de compressibilité et sa première dérivée), électroniques (structure de bandes, densité d'états totale / partielles et densité de charge) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption, réflectivité et conductivité optique) des alliages massifs ternaires tels que;  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ainsi que l'alliage quaternaire chalcopyrite  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  pour des compositions  $x$  bien sélectionnées. Ces calculs ont été réalisés par le biais de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code de calcul Wien2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation; la LDA, la WC-GGA la EV-GGA et la forme proposée par Tran et Blaha et modifiée récemment par Becke-Johnson (mBJ) ont été utilisées. Les résultats des propriétés structurales obtenus pour les composés binaires, ternaires et quaternaires sont en très bon accord avec les données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques obtenus précédemment. Par ailleurs, à travers les résultats obtenus des propriétés électroniques et optiques montrent que ces alliages présentent ont des gaps directs qui conviennent aux applications électroniques et optiques. Ces propriétés physiques fondamentales ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques et que ces alliages jouent un rôle très important en tant que matériaux de choix pour la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs photovoltaïques.

## IV.7 Références bibliographiques du Chapitre IV

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1138.
- [3] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [4] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [6] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [7] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [8] D. Steigerwald, S. Rudaz, H.Liu, R. S. Kern, W. Götz, R. Fletcher, *JOM*, 49, N° 9, (1997) 18–23.
- [9] J. Brouckaert, G. Roelkens, D. V. Thourhout, R. Baets, *J. Lightwave Technol.*, 25 N° 4, (2007) 1053–1060.
- [10] F. Dimroth, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3 N° 3, (2006) 373–379.
- [11] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, N. Karam, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 174–192.
- [12] H. K. Choi, C. A. Wang, S. J. Eglash, *The Lincoln Laboratory Journal*, 3 N° 3 (1990) 395–412.
- [13] A. Lee, H. Liu, A. Seeds, *Semicond. Sci. Technol.*, 28 (2013) 015027.
- [14] K. Wu, C. E. Tong, R. Vahldieck, *J. Lightwave Technol.*, 9 N° 10, (1991) 1295–1304.
- [15] D. Remiens, P. Pribetich, P. Kennis, C. Seguinot, *Appl. Optics*, 26 N° 1, (1987) 117–120.
- [16] H. Li, Ju Wu, Z. Wang, J. Liang, B. Xu, C. Jiang, Q. Gong, F. Liu, W. Zhou, *J. Cryst. Growth*, 186 (1998) 309–314.
- [17] N. Nguyen, Z. Jiang, K. Forgie, W. J. Nam, J. Xu, S. J. Fonash *IEEE T. Electron Dev.*, 60 N° 1, (2013) 235–240.
- [18] S. Kumar, T. K. Maurya, S. Auluck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 N° 7 (2008) 5417–5419.
- [19] C. Ghidoni, R. Magri, S. Ossicini, *Surf. Sci.*, 489 (2001) 59–71.
- [20] M. T. Hussien, A. H. Taha, T. Kasim, *Int. J. Appl. Innov. Eng. Manag.*, 2 N° 5 (2013) 418–424.
- [21] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, *J. Alloy. Compd.*, 496 (2010) 226–233.
- [22] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Aced. Sci.*, 30 (1944) 244–247.
- [23] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group IV, III–V and II–VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009.
- [24] K. H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt-Bornstein, Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Alloys, New Series, Group III*, 1982.
- [25] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, England, 2005.
- [26] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton, 1981.
- [27] S. E. Gulebaglan, E. K. Dogan, M. Aycibin, M. N. Secuk, B. Erdinc, H. Akkus, *Cent. Eur. J. Phys.*, 11 N° 12 (2013) 1680–1685.
- [28] S. Q. Wang, H. Q. Ye, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 9579–9587.
- [29] M. I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, H. Bennacer, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 30 (2015) 181–196.
- [30] F. E-H. Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès, *J. Alloy. Compd.*, 499 (2010) 80–89.
- [31] S. Zh. Karazhanov, L. C. Lew Yan Voon, *Semiconductors*, 39 N° 2 (2005) 161–173.
- [32] Y. M. Gu, T. Pang, C. Chen, E. G. Wang, C. S. Ting, D. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, 54 N° 19 (1996) 13784–13790.
- [33] M. I. Ziane, Z. Bensaad, B. Labdelli, H. Bennacer, *Sensors & Transducers*, 27 (2014) 374–384.
- [34] S. Massidda, A. Continenza, A. J. Freeman, T. M. de Pascale, F. Meloni, M. Serra, *Phys. Rev. B*, 41 N° 17 (1990) 12078–12085.
- [35] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti, *Phys. Rev. B*, 43 N° 14 (1991) 11937–11943.
- [36] R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, *Comp. Mater. Sci.*, 39 N° 3 (2007) 580–586.
- [37] M. Aslan, B. G. Yalcin, M. Ustundag, *J. Alloy. Compd.*, 519 (2012) 55–59.
- [38] K. H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glinskii, M. Razeghi, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 4543–4552.
- [39] D. Oertel, D. Bimberg, R. K. Bauer, K. W. Carey, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 140.



- [40] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5815–5875.
- [41] Z. Feng, H. Hu, S. Cui, W. Wang, C. Lu, *Cent. Eur. J. Phys.*, 7 N°4 (2009) 786–790.
- [42] M. I. Ziane, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015.
- [43] N. A. Noor, S. Ali, G. Murtaza, M. Sajjad, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Z. A. Alahmed, A. H. Reshak, *Comp. Mater. Sci.*, 93 (2014) 151–159.
- [44] C. F. Klingshörn, *Semiconductor Optics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [45] A. Assali, M. Bouslama, H. Abid, S. Zerroug, M. Ghaffour, F. Saidi, L. Bouzaiene, K. Boulenouar, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 36 (2015) 192–203.
- [46] A. Delin, *Opt. Commun.*, 167 (1999) 105–109.
- [47] T. J. Kim, T. H. Ghong, Y. D. Kim, S. J. Kim, D. E. Aspnes, T. Mori, T. Yao, B. H. Koo, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 115323.
- [48] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, 27 N° 2 (1983) 985–1009.
- [49] H. R. Philipp, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, 129 N° 4 (1963) 1550–1560.
- [50] S. H. Rhim, M. Kim, A. J. Freeman, R. Asahi, *Phys. Rev. B*, 71 N° 4 (2005) 045202.
- [51] H. Bennacer, S. Berrah, A. Boukortt, M. I. Ziane, *Indian J. Pure Ap. Phys.*, 53 (2015) 181–189.
- [52] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, *Infrared Phys. Techn.*, 50 (2007) 21–29.
- [53] W. Wei, C. Jin, J. Narayan, R. J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 013510.
- [54] D. L. Li, Q. L. Ma, S. G. Wang, R. C. C. Ward, T. Hesjedal, X. G. Zhang, A. Kohn, E. Amsellem, G. Yang, J. L. Liu, J. Jiang, H. X. Wei, X. F. Han, *Sci. Rep.*, 4 (2014) 7277.
- [55] I. V. Maznichenko, A. Ernst, M. Bouhassoune, J. Henk, M. Däne, M. Lüders, P. Bruno, W. Hergert, I. Mertig, Z. Szotek, W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 144101.
- [56] E. Diler, S. Rioual, B. Lescop, D. Thierry, B. Rouvellou, *Thin Solid Films*, 520 N° 7 (2012) 2819–2823.
- [57] X. Xie, Z. Zhang, B. Li, S. Wang, M. Jiang, C. Shan, D. Zhao, H. Chen, D. Shen, *Opt. Express*, 22 (2014) 246–253.
- [58] W. Yang, R. D. Vispute, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 2787.
- [59] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, *J. Alloy Compd.*, 476 (2009) 306–310.
- [60] A. Janotti, C. G. Van-de-Walle, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 126501.
- [61] F. Z. Aoumeur-Benkabou, M. Ameri, A. Kadoun, K. Benkabou, *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.*, 2 (2012) 60–66.
- [62] B. Amrani, R. Ahmed, F. E-H. Hassan, *Comp. Mater. Sci.*, 40 (2007) 66–72.
- [63] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [64] D. Fritsch, H. Schmidt, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 134104.
- [65] H. Jiang, *J. Chem. Phys.*, 138 (2013) 134115.
- [66] S. D. Guo, B. G. Liu, *Europhys. Lett.*, 93 (2011) 47006.
- [67] S. W. Fan, L. J. Ding, Z. L. Wang, K. L. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) 022404-5.
- [68] B. G. Yalcin, *Appl. Phys. A* 122, 456 (2016) 1–17.
- [69] S. Bagci, B. G. Yalcin, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 48 (2015) 475304.
- [70] B. G. Yalcin, *Phys. B*, 462 (2015) 64-69.
- [71] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 11425–11438.
- [72] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 1660–1665.
- [73] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, *Solid State Commun.*, 137 (2006) 395–399.
- [74] S. Limpijumnong, S. Jungthawan, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 054104.
- [75] R. S. Koster, C. M. Fang, M. Dijkstra, A. Van-Blaaderen, M. A. van-Huis, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 5648–5656.
- [76] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 14102–14105.
- [77] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 7903.
- [78] Y. Fei, *Am. Mineral.*, 84 (1999) 272–276.
- [79] S. Spezial, C. S. Zha, T. S. Duffy, R. J. Hemley, H. K. Mao, *J. Geophys. Res. B1*, 106 (2001) 515–528.
- [80] M. P. Habas, R. Dovesi, A. Lichanot, *J. Phys. Condens. Mat.*, 10 (1998) 6897–6909.
- [81] T. Tsuchiya, K. Kawamura, *J. Chem. Phys.*, 114 N° 22 (2001) 10086–10093.
- [82] A. J. Cohen, R. G. Gordon, *Phys. Rev. B*, 14 (1976) 4593–4605.
- [83] H. K. Mao, P. M. Bell, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 84 (1979) 4533-4536.

- [84] J. A. Sans, A. Segura, F. J. Manjón, B. Mari, A. Muñoz, M. J. Herrera-Cabrera, *Microelectr. J.*, 36 (2005) 928–932.
- [85] R. C. Whited, C. J. Flaten, W. C. Walker, *Solid State Commun.*, 13 (1973) 1903–1905.
- [86] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B*, 344 (2004) 334–342.
- [87] V. S. Stypanyuk, A. Szasz, B. L. Grigorenko, O. V. Farberovich, A. A. Kastnelson, *Phys. Stat. Sol. B*, 155 (1989) 179–184.
- [88] D. R. Penn, *Phys. Rev.*, 128 (1962) 2093–2097.
- [89] Z. Charifi, H. Baaziz, A. H. Reshak, *Phys. Stat. Sol. B*, 244 N° 9 (2007) 3154–3167.
- [90] W. Martienssen, H. Warlimont, *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [91] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 035112.
- [92] J. Parkes, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, *J. Appl. Crystallogr.*, 6 (1973) 414 – 416
- [93] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 61 N° 3 (1974) 1140–1146.
- [94] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67 (2001) 159.
- [95] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C-L. Perkins, S. Asher, S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 11 (2003) 225.
- [96] T. Ouahrani, thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Bel-Kaïd –Tlemcen– Algérie, 2011.
- [97] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, *Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III*, Landolt-Börnstein, in *Condensed Matter*, Vol. 41E, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [98] C. Rincón, F. J. Ramírez, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 4321–4323.
- [99] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 205201.
- [100] M. Ouled Ali, B. Amrani, *Revue des Energies Renouvelables ICESD'11–Adrar, Algeria*, 2011.
- [101] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. B*, 241 N° 11 (2004) 2516–2528.
- [102] R. Asokamani, R. M. Amirthakumari, R. Rita, C. Ravi, *Phys. Stat. Sol.*, 213 N° 2 (1999) 349–363.
- [103] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 25 (1983) 5835.
- [104] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A. H. Reshak, *Mater. Chem. Phys.* 182 (2016) 182–189.

# Chapitre V

## Simulation numérique des cellules photovoltaïques en couches minces à base des semiconducteurs

### V.1 Introduction

La 1<sup>ère</sup> génération de la technologie de fabrication de cellules solaires utilise le Si (silicium) cristallin comme absorbeur dont la cellule est une homojonction faite du même matériau Si (n-Si/p-Si). Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par 80 % de ce type de cellules [1]. Parmi les inconvénients de cette technologie est qu'elle nécessite l'exploitation d'un Si très pur et dont l'épaisseur est d'environ 200  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne des coûts de matière première et procédés technologiques relativement élevés [2].

Pour réduire ces coûts matière et ouvrir de nouvelles applications électroniques et optoélectroniques, une seconde génération de technologie de cellules photovoltaïques, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Le principe de cette filière est basé sur l'élaboration d'une couche mince d'un matériau ayant une absorption optique élevée par rapport au Si cristallin sur un substrat de faible coût. Dans ce contexte, des matériaux à gap direct sont usuellement utilisés (le Si ayant un gap indirect). Parmi les semiconducteurs les plus couramment exploités comme absorbeurs en couches minces sont le Si amorphe (a-Si), le Si micro-cristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), le CdTe, le (CIGS)  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  et le (CZTS)  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ .

Dernièrement, les matériaux chalcopyrites de type CIGS sont devenus des matériaux prometteurs pour l'élaboration et la fabrication des cellules photovoltaïques à rendement élevé, en raison de leurs propriétés électroniques et optiques optimales et leur faible coût de fabrication [3]. Des rendements record de 19.9% [4] et 20.3% [5] ont été atteints au Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) [4], aux États-Unis, et au Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène (ZSW) [5] en Allemagne, respectivement.

### V.2 État de l'art et objectifs

Quelques résultats théoriques des cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont réalisés numériquement par Heriche et al. [6], Arbouz et al. [7], Benmir [8], Parisi et al. [9], Bhuiyan et al. [10] et Chen et al. [11]. Ces équipes de recherche ont rapporté des efficacités (rendement de conversion énergétique) de 16.39% [6], 19.13% [7], 20.87% [8], 21.0% [9], 21.6% [10] et 22.3% [11], respectivement, pour les cellules photovoltaïques à hétérojonction de

ZnO/CdS/CIGS utilisant le logiciel de simulation numérique AMPS-1D<sup>1</sup>. Pareillement, Mostefaoui et al. [12], Asaduzzaman et al. [13], Bauer et al. [14] et Bouchama [15] ont étudié et optimisé différentes couches tampons, telles que; CdS, ZnS, ZnSe,  $\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_y$ , ZnO et  $\text{In}_2\text{Se}_3$  dans des applications photovoltaïques basées sur le CIGS flexibles avec une épaisseur d'absorbeur améliorée, en utilisant les simulateurs SCAPS-1D<sup>2</sup>, ADEPT 2.1<sup>3</sup> et AMPS-1D. En outre, Pettersson et al. [16], a également étudié un modèle de base de cellules solaires CIGS à absorbeur gradué avec des couches tampons  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour une concentration  $x = 0.17$  en utilisant le logiciel SCAPS-1D.

Au meilleurs de nos connaissances, il n'y a pas d'autre étude théorique basée sur  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour  $x = 0.125$  en tant que couches tampons utilisant le wxAMPS-1D. À la lumière de l'importance de ces alliages tampons dans diverses applications photovoltaïques, notre objectif dans ce chapitre de thèse est de présenter une étude comparative des caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonction en couches minces (n-ZnO/n-CdS/p-CIGS) et (n-ZnO/n- $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ /p-CIGS). Où le semiconducteur de type p, le CIGS, est l'absorbeur de la cellule (c'est-à-dire la zone où les paires électrons trous sont générées sous l'effet de l'illumination).

D'un point de vue technologique, les dispositifs photovoltaïques standards basés sur l'exploitation du CIGS comme une couche absorbante ont été élaborés avec des couches tampons de sulfure de cadmium (CdS). Cependant, le CdS présente de nombreux inconvénients électriques, optiques et environnementaux [17]. Le système d'oxyde métallique mixte  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  est un alliage prometteur qui s'est révélé utile dans les applications de cellules solaires en couche mince en tant que couche tampon [18, 19]. Parmi les raisons d'utiliser le  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  comme une couche tampon, est que ce dernier présente une transmission optique supérieure à celle de CdS. En outre, le MgZnO est beaucoup plus écologique, et le traitement par dépôt de couche atomique produit une quantité limitée de déchets. Par contre, le Cd est très toxique et le dépôt par bain chimique produit beaucoup de déchets chimiques nocifs [15]. En incorporant le Mg dans le ZnO, l'énergie de la bande interdite sera augmentée, résultant en un meilleur alignement entre les bandes de la couche absorbante de CIGS et celles des couches fenêtre de ZnO au niveau de leur diagramme énergétique [18].

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle cellule photovoltaïque basée sur CIGS comme absorbeur, l'alliage ternaire  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  comme couche tampon et le ZnO en tant qu'une couche fenêtre, (n-ZnO/n- $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ /p-CIGS). Dans ce contexte, nous étudions l'influence de l'épaisseur et de la concentration de dopage de la couche absorbante  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  et les couches tampons n-CdS et n- $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  sur les performances des cellules solaires telles que; les caractéristiques J-V et P-V, particulièrement; {rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ), facteur de forme (FF), tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et la densité de courant de court circuit ( $J_{sc}$ )} en plus de l'efficacité quantique externe (*External Quantum Efficiency* en Anglais) (EQE) pour les deux types de structures en couches minces, par analyse, modélisation et simulations

<sup>1</sup> AMPS-1D est une abréviation de la phrase anglaise: Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-One Dimensional (analyse unidimensionnelle des structures microélectroniques et photoniques) développé à l'université de Pennsylvanie USA. [20].

<sup>2</sup> SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator) est un programme de simulation de cellules solaires unidimensionnelles développé au «Département de l'électronique et des systèmes d'information (ELIS) de l'université de Gand» Belgique [21].

<sup>3</sup> ADEPT 2.1 est un simulateur numérique des dispositifs à usage général pour la modélisation de cellules solaires en une, deux et trois dimensions (1D, 2D et 3D) [22].

numériques des cellules solaires ZnO/n-CdS/p-CIGS et ZnO/n-Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/p-CIGS, en utilisant le logiciel de simulation wxAMPS-1D.

## V.3 Présentation du logiciel de simulation AMPS-1D

### V.3.1 Définition du logiciel

La simulation numérique est devenue incontournable pour les recherches sur les cellules photovoltaïques, les logiciels de simulation nous donnent la possibilité d'étudier et d'interpréter les résultats obtenus, afin d'améliorer la structure et les différents composants des cellules pour optimiser leurs performances. Parmi les logiciels disponibles, notre choix c'est porté sur l'AMPS-1D [20]. L'interface principale de ce logiciel est illustrée dans la Figure V.1, Ce dernier provient de l'acronyme désignant: "**A**nalysis of **M**icroelectronic and **P**hotonic **S**tructures **O**ne **D**imensional"; (analyse unidimensionnelle des structures micro-électroniques et photoniques). Il a été conçu pour être un outil informatique très général et polyvalent pour la conception, la simulation et l'analyse physique unidimensionnelle applicable à tout dispositif à deux bornes comme; les diodes, les photodétecteurs et les cellules photovoltaïques.

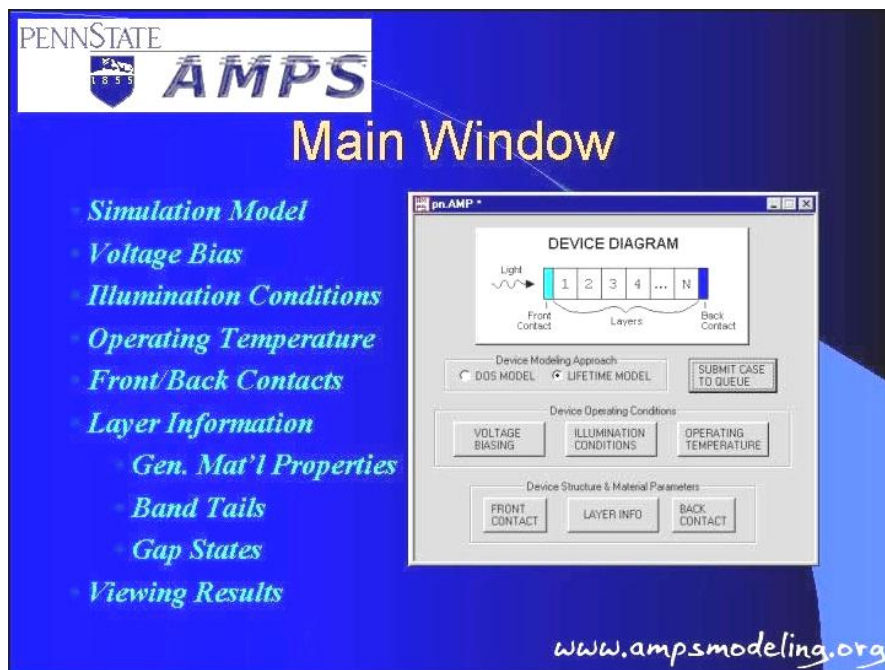


Figure V.1 Fenêtre principale du logiciel AMPS-1D

### V.3.2 Bref historique

Le logiciel de simulation des structures de composants microélectroniques et photoniques, AMPS-1D a été développé par le professeur Stephen J. Fonash et son équipe de ses étudiants (post-doctorants); J. Arch, J. Cuiffi, J. Hou, W. Howland, P. McElheny, A. Moquin, M. Rogosky, T. Tran H. Zhu et F. Rubinelli à l'institut "Electric Power Research Institute (EPRI)" de l'université de Pennsylvanie (USA). Sous le parrainage de l'EPRI, le projet AMPS-1D a été lancé et développé pour le système d'exploitation UNIX. Quelques années plus tard, il y avait

une demande de AMPS-1D pour devrais être destiné à un PC<sup>1</sup> sous le système d'exploitation Windows. Par conséquent, une version PC a été développée pour le système d'exploitation OS/2<sup>2</sup>. À l'origine, les versions PC étaient des programmes sous l'UNIX et OS/2 avec des interfaces textuelles. Avec la popularité croissante de Windows 95, 98, XP, 7 et 8, la version AMPS-1D a été développée et actualisée sous le nom wxAMPS-1D (Voir la Figure V.2). Ce dernier, nous pouvons le considérer comme étant la version mise à jour du programme AMPS-1D.

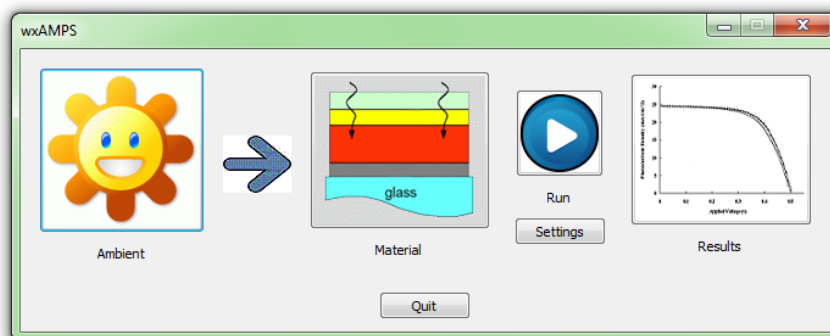


Figure V.2 Fenêtre principale du logiciel wxAMPS-1D

### V.3.3 L'objectif de l'AMPS-1D

L'objectif de l'AMPS est de définir les propriétés des matériaux (par exemple; la largeur de la bande interdite, l'affinité électronique, le dopage, les mobilités et la répartition des défauts aux interfaces, etc.); ainsi que, le contrôle physique de l'ensemble conception/structure du dispositif et sa réponse à la lumière, à la tension appliquée et à la température. L'utilisation d'AMPS-1D permet d'obtenir les caractéristiques du dispositif à une situation donnée. Ainsi que l'exploration des changements que subissent les paramètres internes du dispositif tels que le diagramme de bande, la composante du courant, le taux de recombinaison et le champ électrique en fonction de la position, de l'intensité lumineuse, de la tension électrique et de la température. Ceci nous permet d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs [20].

### V.3.4. Capacité d'AMPS-1D [20].

- Générer les caractéristiques (J-V) des dispositifs sous illumination et à l'obscurité.
- Générer le rendement quantique externe ( $EQE$ ) des cellules solaires et des photodiodes sous tension de polarisation et lumière.
- Traitement et analyse des dispositifs constitués de matériau monocristallin, polycristallin, amorphe, ou toute une combinaison de ceux-ci.

<sup>1</sup> Un compatible PC (PC pour *Personal Computer*, littéralement "ordinateur individuel") est un ordinateur compatible avec la gamme d'ordinateurs personnels issue de l'IBM-PC, apparu en 1981. En 2012, presque tous les ordinateurs personnels à clavier physique et/ou de bureau sont des compatibles PC. Ils sont basés sur les micro-processeurs de la famille x86 inventée par Intel.

<sup>2</sup> OS/2 est un système d'exploitation créé par Microsoft et IBM, qui ensuite a été développé par IBM seul. Le nom OS/2 signifie Operating System/2 (*Operating System* signifie système d'exploitation en anglais).

## V.4 Structure de cellules photovoltaïques à base de CIGS

Les structures de cellules solaires en couche mince à base de CIGS sont constituées de plusieurs couches. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la Figure V.3 (a et b). Ces structures contiennent des substrats, des couches tampons, des absorbeurs et des contacts avant et arrière.

### a) Le substrat

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques millimètres d'épaisseur. Il existe trois catégories de substrat: le verre, les métaux et les polymères. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques, qui le rendent apte à suivre toutes les étapes de fabrication de la cellule, sans détériorer sa qualité, tout en ayant un coût limité. Parmi les critères retenus, on citera particulièrement les suivants: sa rigidité, son coefficient de dilatation (qui doit être proche de celui du CIGS), sa température maximale d'utilisation (qui doit être adaptée au procédé), son inertie-chimique, son état de surface qui doit être parfaitement lisse. Le substrat le plus habituellement utilisé est le verre sodo-calcique<sup>1</sup>, qui montre toutes les propriétés désirées, il contient notamment du sodium, qui diffuse vers le CIGS lors de l'étape de recuit. Son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cellule a été démontré par de nombreux auteurs [23, 24].

### b) Le contact métallique arrière

Le contact métallique arrière doit, comme le substrat, répondre aux différents critères mécaniques, chimiques et économiques, il nécessite une bonne conductivité électrique et une grande résistance aux hautes températures d'élaboration du CIGS, ainsi que, il ne doit pas être réactif avec le CIGS durant le procédé de fabrication. De nombreux métaux ont été étudiés et exploités, comme le tungstène W, l'aluminium Al, le chrome Cr, le tantale Ta, le molybdène Mo, le niobium Nb, le vanadium V, le manganèse Mn, l'or Au, l'argent Ag et le cuivre Cu [25, 26].

Les éléments métalliques, tels que; V, Mn, Cr et Ti réagissent très fortement avec le sélénium, tandis que l'Ag diffuse dans le CIGS, le Cu réagit partiellement avec le CIGS et ne produit pas un contact ohmique [25, 26]. L'or produit un contact satisfaisant [26], mais n'est pas économiquement intéressant. Les piles incluant des contacts d'arrière en Mo, W, Ta, Nb ont donné des rendements comparables et ces métaux pourraient être utilisées comme contact arrière. Finalement, le matériau communément utilisé par les laboratoires de recherche et en industrie est le molybdène Mo.

### c) II.2.3. L'absorbeur

L'absorbeur est la partie essentielle de la cellule photovoltaïque dans laquelle les photons vont être convertis en paires *électrons-trous*. Dans le cas présent, il s'agit d'un semiconducteur de type *p* de la famille I-III-VI<sub>2</sub>. Dans le chapitre IV, on a étudié et analysé ce matériau, par la méthode FP-LAPW basée sur la DFT, le résultat obtenu nous conduit à la formule générale. La substitution de l'In par le Ga, permet de modifier les propriétés de l'alliage, comme sa largeur de bande interdite et son coefficient d'absorption.

---

<sup>1</sup> (en anglais *Soda-lime glass*) regroupe des verres à base de silice SiO<sub>2</sub>, de calcium et de sodium introduits en général à la fabrication sous forme de CaO et Na<sub>2</sub>O.

#### d) La couche tampon

Généralement, la couche tampon est un matériau semiconducteur de type  $n$ , sa valeur du gap énergétique doit être plus grande ou supérieure à celle de l'absorbeur. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'améliorer l'alignement des bandes entre la couche absorbante de CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur durant le dépôt de la couche ZnO, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface du CIGS. Plusieurs semiconducteurs de type  $n$  ont été considérés comme couche tampon, mais le plus habituellement utilisé est le CdS déposé par bain chimique, qui a conduit, d'après la littérature, aux meilleures performances. Cependant, sa faible largeur de bande interdite, engendre des pertes optiques pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm. Pour cette raison, et en plus des contraintes liées à son exploitation (le Cd est un métal très polluant, lourd, toxique et dont l'utilisation est très réglementée), de nombreuses études ont été menées pour substituer le CdS par d'autres matériaux. Parmi lesquelles, on peut citer  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH},\text{S})$ ,  $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})$ , ZnS, ou ZnSe [27-30]. Dans notre cas, on a remplacé le CdS par l'alliage  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour une concentration,  $x = 0.125$ .

#### e) La couche fenêtre

La couche fenêtre doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Cette couche est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO). Le TCO généralement usité est l'oxyde de zinc (ZnO), mais l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) peut également être rencontré [31]. Cette couche fenêtre est constituée de deux couches, l'une fine et très résistive, l'autre épaisse et peu résistive. La première couche est le plus souvent constituée de ZnO intrinsèque, dont la haute résistivité permettrait de réduire les courants de courts-circuits entre les deux électrodes de la cellule (le Mo et la couche de TCO de faible résistivité) [32].

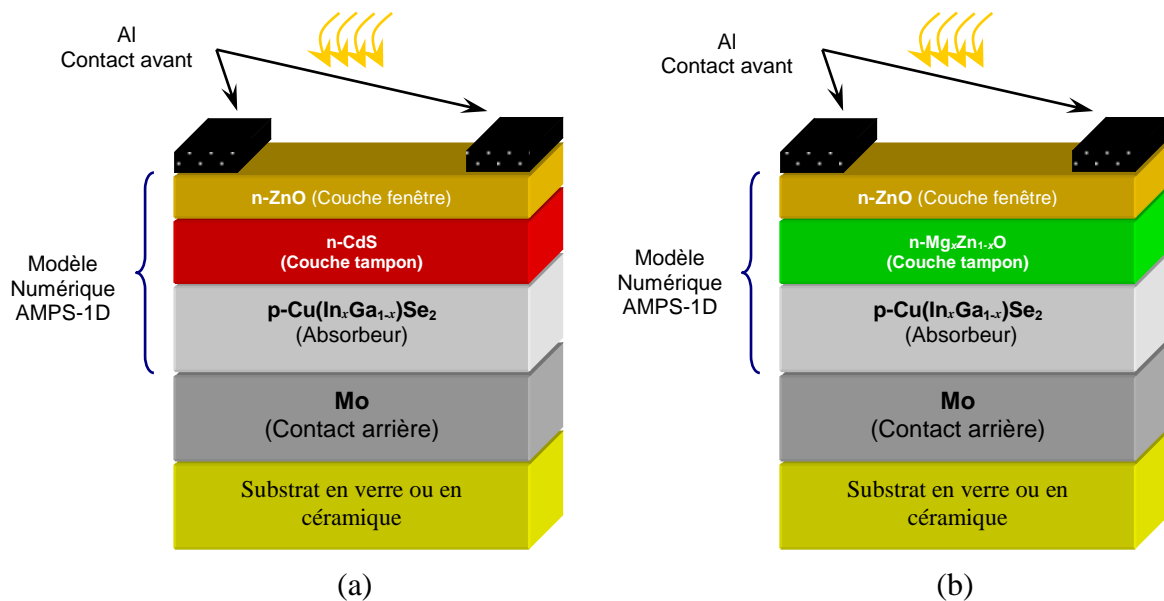


Figure V.3 Structures schématiques de cellules solaires en couches minces basées sur CIGS: (a) avec une couche tampon de CdS; (b) avec une couche tampon de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$



La couche conductrice est fréquemment constitué de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al), mais d'autres dopants comme le bore (ZnO:B) [33] ou le gallium (ZnO:Ga) [34] existent aussi. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner la transparence et conductivité.

Dans le présent travail, nous avons étudié les deux structures de cellules photovoltaïques à hétérojonction sont les suivantes: (a)-contact avant Al/couche fenêtre ZnO/couche tampon n-CdS/absorbeur p-CIGS/contact arrière Mo; (b)-Contact avant Al/couche fenêtre ZnO/couche tampon n-Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/absorbeur p-CIGS/contact arrière Mo. Ces structures (n-ZnO/n-CdS/p-CIGS et (n-ZnO/n-Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/p-CIGS) sont représentées schématiquement dans la Figure V.3. La lumière pénètre dans la cellule à travers le contact avant en Al et traverse la structure cellulaire entière. Les éléments clés des deux structures cellulaires sont l'absorbeur CIGS et les deux différentes couches tampons (CdS et Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O). De plus, le n-ZnO déposé au-dessus des couches tampons, est formée de TCO, en raison de sa large bande interdite qui le rend transparent à la plupart des parties du spectre solaire (Air Mass 1.5) [35].

## V.5 Méthodologie, modèle théorique et détails de simulation

Le programme de simulation de cellules solaire unidimensionnel *wxAMPS-1D*, qui est une version améliorée du programme original *AMPS-1D*, a été utilisé pour les simulations numériques des cellules photovoltaïques. Il a été développé par l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign (UIUC, USA), en collaboration avec l'université Nankai de Chine par Liu et al. [36] selon les principes physiques de l'*AMPS-1D* développé à l'université de Pennsylvanie (USA) par S. Fonash et al. [20]. Ce programme est basé sur l'essentiel de théories et des modèles de transport à savoir ; le modèle de dérive-diffusion qui tiens comptes du mouvement des porteurs de charge dû aux champs effectifs résultants de l'écart de bandes, l'affinité électronique et les gradients des densités d'états, ainsi que le modèle de transport des porteurs de charges par effet tunnel. L'algorithme modifié est résolu par une nouvelle méthode combinant les approximations de Newton et de Gummel, qui fournit une meilleure stabilité, vitesse et efficacité. *wxAMPS-1D* offre une plus grande capacité à modéliser des matériaux présentant des densités de défauts élevées, des queues de bande et d'autres caractéristiques typiques des structures photovoltaïques en couche mince, par rapport à d'autres outils de simulation tels que *SCAPS* [37]. De plus, *wxAMPS-1D* offre toutes les capacités nécessaires pour réaliser des simulations stables et rapides pour la modélisation de cellules solaires en couches minces. En utilisant ce nouvel outil de simulation, il est possible de concevoir et d'analyser la cellule solaire et, en outre, d'optimiser avec précision les paramètres d'entrée pour étudier les caractéristiques électro-optiques des cellules solaires étudiées [38].

La simulation unidimensionnelle effectuée par le simulateur du logiciel *wxAMPS-1D* est basée sur la résolution numérique du système d'équations, formé de l'équation de Poisson et ainsi que les équations de continuité, dans chaque point du maillage du dispositif étudié, en employant la méthode des différences finies et en prenant en compte les conditions aux limites appropriés. La résolution numérique du système discrétisé et normalisé est effectuée à travers l'algorithme de Newton-Raphson. Dans ce programme, un modèle de la densité d'états (DOS) est requis dans la simulation numérique. Les équations principales utilisées par *wxAMPS-1D* pour décrire le dispositif à l'état solide sont données par:

$$\frac{d}{dx} \left( -\varepsilon(x) \frac{d(\varphi)}{dx} \right) = q\rho \quad (\text{V.1})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = R_n(x) - G(x) \quad (\text{V.2})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G(x) - R_p(x) \quad (\text{V.3})$$

$$J_n(x) = q\mu_n n \left( \frac{dE_{fn}}{dx} \right) \quad (\text{V.4})$$

$$J_p(x) = q\mu_p p \left( \frac{dE_{fp}}{dx} \right) \quad (\text{V.5})$$

L'expression (V.1) est l'équation de Poisson, où;  $x$  est la position (longueur du dispositif),  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $\varphi$  est le potentiel électrostatique local, ainsi que  $q$  est la charge élémentaire et  $\rho$  représente la densité de charge additionnée. Les équations (V.2) et (V.3) représentent les équations de continuité des électrons et des trous libres, respectivement. Les termes  $J_n$  et  $J_p$  (respectivement) correspondent aux densités de courant des électrons et des trous.  $R_n(x)$ ,  $R_p(x)$  sont les vitesses de recombinaison des électrons et des trous.  $G(x)$  est le taux de génération optique de porteurs en fonction de  $x$  en raison de l'illumination du dispositif imposée à l'extérieur.

Il est nécessaire de noter que les équations (V.4) et (V.5) sont des formulations très générales qui incluent la diffusion, la dérive et le mouvement dus aux champs efficaces résultant de l'écart des bandes énergétiques, de l'affinité électronique et des gradients de densité d'états. Dans les équations (4) et (5),  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont respectivement, la mobilité d'électrons et de trous [39].

Les paramètres de simulation numérique par *wxAMPS-1D* sont donnés dans le Tableau V.1. Les valeurs des énergies de gap de la couche absorbante CIGS et la couche tampon  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  ont été obtenus à partir de nos calculs *d'ab initio* en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linéarized Augmented Plane Wave) basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. (DFT) [18].

Les paramètres des couches ZnO, CdS,  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  et CIGS ainsi que les propriétés de leurs défauts sont prises en compte pour le calcul et l'optimisation numérique des performances de cellules photovoltaïques considérées dans ce travail, selon le modèle d'AMPS-1D.

Les contacts avant et arrière sont exclusivement définis par les travaux de sortie et les réflectivités aux interfaces contact/semiconducteur:  $\Phi_{b0} = 0$  eV à  $x = 0$   $\mu\text{m}$  (le contact avant) aligne le minimum de la bande de conduction  $E_c$  au niveau de Fermi  $E_F$ .  $\Phi_{bL} = 1.2$  eV à  $x = L$  (le contact arrière) aligne  $E_c$  à 1.2 eV au dessus du niveau de Fermi  $E_F$ . Ces valeurs créent un contact ohmique idéal au front du dispositif, et une barrière de Schottky négligeable à l'arrière.

Les épaisseurs des différentes couches (ZnO, CdS et  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ) considérées dans la simulation sont optimisées et fixées aux valeurs illustrées toujours dans le Tableau V.1.

Dans ce tableau,  $W$  représente l'épaisseur de chaque couche,  $\varepsilon_r$  la permittivité relative,  $\chi$  l'affinité électronique,  $E_g$  le gap d'énergie,  $N_c$  et  $N_v$  les densités des états effectives,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les

mobilités des électrons et trous respectivement.  $N_D$  et  $N_A$  représentent les concentrations des dopants donneurs et accepteurs respectivement.

## V.6 Résultats de simulation et discussions

Dans le but d'optimiser une conception spécifique des structures d'hétérojonctions ZnO/CdS/CIGS et ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/CIGS, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif tels que le dopage et l'épaisseur.

Dans le travail qui suit nous allons faire une étude comparative entre les deux structures des cellules photovoltaïques d'hétérojonction. Nous remplaçons la couche tampon de CdS avec celle de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, et avoir -via les caractéristiques électriques obtenues par la simulation numérique- comment la performance est affectée en évaluant les principaux paramètres photovoltaïques qui sont; le rendement de conversion électrique, le facteur de forme, la densité de courant de court circuit et la tension de circuit ouvert.

Tableau V.1 Paramètres définis pour la simulation avec wxAMPS-1D.

Couches	<i>n</i> -ZnO	<i>n</i> -CdS	<i>n</i> -Mg <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.875</sub> O	<i>p</i> -CIGS
Paramètres				
W[nm]	200	50	30	variable
$\epsilon_r$	9	10	10.5	13.6
$\chi$ [eV]	4.4	4.2	4.05	4.5
Eg [eV]	3.7	2.4	3.33	1.27
$\mu_n$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	100	100	300	100
$\mu_p$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	25	25	20	25
Nc [cm <sup>-3</sup> ]	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
Nv [cm <sup>-3</sup> ]	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$
Concentrations des dopants N <sub>A</sub> , N <sub>D</sub> [cm <sup>-3</sup> ]	N <sub>D</sub> = $1.0 \times 10^{18}$	N <sub>D</sub> = $1.1 \times 10^{18}$	N <sub>D</sub> = $2.0 \times 10^{18}$	N <sub>A</sub> : variable

Pour cela, dans notre simulation, nous avons fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches. Les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans la section qui suit. Dans toutes nos simulations nous avons pris une surface d'attaque bien précise avec un rayonnement d'intensité 1000W/m<sup>2</sup>. Par ailleurs les dimensions de notre cellule de référence [40] sont celles qui ont été données dans le Tableau V.1

### V.6.1 Diagrammes énergétiques

Les diagrammes de bandes énergétiques de bandes des deux types de cellules photovoltaïques ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS à l'obscurité et sous illumination sont illustrés dans la Figure V.4 (a et b). Les photons ayant une énergie  $h\nu$  inférieure à 3.7 eV vont

passer à travers la couche fenêtre de ZnO. Certains photons ayant une énergie entre 2.4-3.7 eV et 2.4-3.33 seront absorbés dans la couche tampon de CdS et  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ , respectivement, qui sont introduite dans ces dispositifs pour des raisons technologiques, mais la plupart des photons atteignent la couche CIGS sont fortement absorbés dans la région de charge d'espace (SCR). Le CIGS, est un semiconducteurs à gap direct avec de très forte absorption, de telle sorte que la longueur d'absorption est très courte [41]. On constate que les pics aux interfaces CdS/CIGS et  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}/\text{CIGS}$  diminuent et finissent par devenir une falaise sous l'influence des radiations solaires.

Par conséquent, à l'obscurité, la plupart des cellules solaires sont des diodes ordinaires *pn* (diodes redresseurs de courant), et peuvent être décrites par la physique correspondante. Grâce à la fixation de la couche tampon CdS ou  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ , la discontinuité de la bande de conduction entre les couches tampons et la couche absorbante va d'une grande pointe à une grande falaise pour les interfaces CIGS/CdS et CIGS/ $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ .

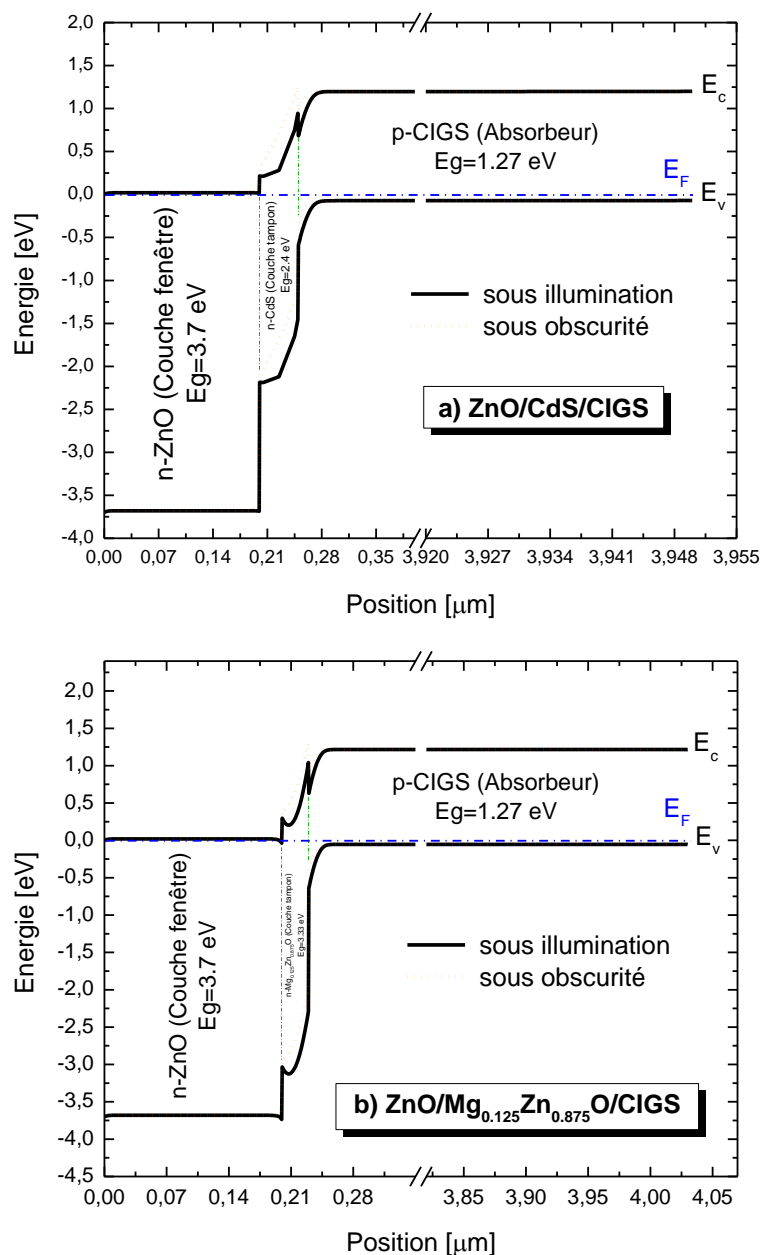


Figure V.4 Diagramme énergétique des deux cellules solaires en couches minces ZnO/CdS/CIGS et ZnO/ $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ /CIGS.

Puisque les grandes pointes ont des propriétés de blocage du courant et que les falaises ont tendance à augmenter la recombinaison d'interfaces, aucune n'est souhaitée dans les applications de cellules solaires. Par suite, les meilleurs dispositifs sont obtenus pour des compositions n'entraînant pas de discontinuités ou en petites pointes.

### V.6.2 Influence de dopage de l'absorbeur CIGS ( $N_A$ /CIGS)

La Figure V.5 montre les résultats de simulation de l'effet de variation des concentrations des dopants accepteurs dans le matériau absorbant,  $N_A$  (CIGS) sur les performances des deux structures des cellules solaires en couches minces {rendement de conversion  $\eta$ , facteur de forme FF, densité de courant de court circuit  $J_{sc}$  et la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ }.

Dans nos calculs, le dopage  $N_A$  (CIGS) est varié pour une gamme de  $5 \times 10^{15}$  jusqu'à  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Il ressort de la Figure V.5 que le dopage  $N_A$  (CIGS) a une influence significative sur les caractéristiques électriques des deux structures de cellules photovoltaïques, pour une épaisseur de 50 nm pour le CdS et 30 nm pour le MgZnO. Les meilleures performances ( $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ ) sont obtenues avec  $N_A$  (CIGS) égal à  $1.1 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  pour ZnO/CdS/CIGS et  $2.3 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  pour ZnO/Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/CIGS. Ces concentrations optimales de dopage sont en bon accord avec celles réalisées par Kumar Pandey et Mukherjee [42].

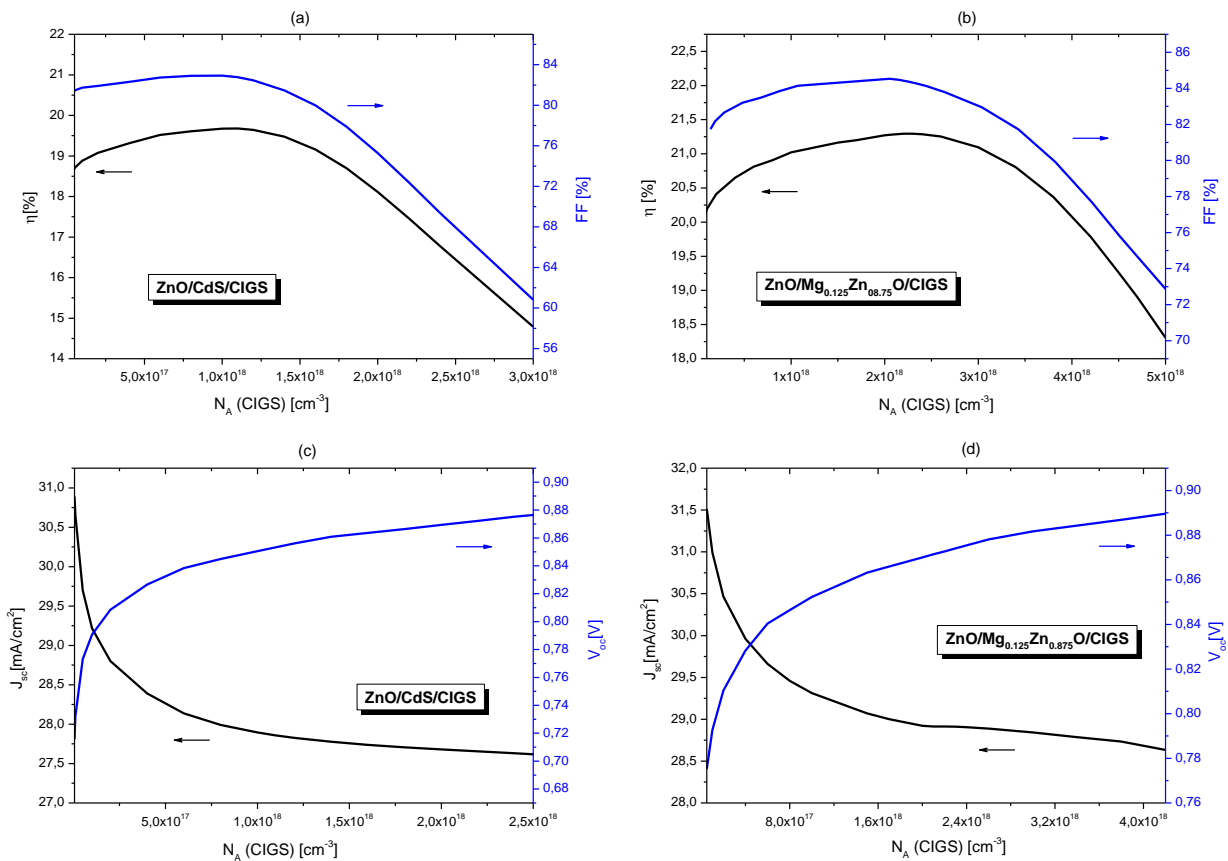


Figure V.5 Les performances simulées; (a, b)  $\eta$  et FF, (c, d)  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ , des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS en fonction des variations de dopage de la couche absorbante  $N_A$  (CIGS).

### V.6.3 Influence de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS (W/CIGS)

Dans cette section, l'effet de la variation de l'épaisseur (W) de la couche absorbante CIGS sur les paramètres de sortie des cellules photovoltaïques a été étudié. L'épaisseur de la couche CIGS est variée entre les valeurs de 0.2 et 4.5  $\mu\text{m}$  pour un dopage optimal de  $N_A$  (CIGS) égal à

$1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour ZnO/CdS/CIGS et  $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour ZnO/Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/CIGS. La dépendance des performances des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS à  $N_A(\text{CIGS})$  optimal est présentée dans la Figure V.6. On remarque clairement qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS, le rendement de conversion des cellules solaires augmente rapidement, puis il sature lentement. Il existe une épaisseur optimale théorique pour la couche absorbante p-CIGS qui donne les meilleures performances des cellules solaires ( $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ ). Les résultats révèlent que pour des épaisseurs supérieures à 1.5  $\mu\text{m}$ , la variation des performances devient faible et presque saturée. Il semble y avoir un bon compromis entre épaisseur et performance pour une épaisseur de 1.5  $\mu\text{m}$ . Une analyse plus approfondie d'un point de vue pratique est souhaitable. Le rendement de conversion de chaque cellule solaire a été calculé numériquement. Comme on peut le voir, le rendement passe de 13.61% à 19.67% et de 14.73% à 21.3%, pour les deux cellules solaires étudiées ZnO/CdS/CIGS et ZnO/Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/CIGS respectivement en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante. Les meilleures performances ont été obtenues dans les cas où l'épaisseur de la couche absorbante est d'environ 3.7 et 3.8  $\mu\text{m}$  (voir la Figure V.6 (a)). Cependant, d'un point de vue pratique, à partir de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la performance est déjà assez proche de la valeur optimale. Le même comportement est observé pour tous les paramètres des cellules solaires, le facteur de forme (FF), la densité de courant de court circuit ( $J_{sc}$ ) et la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) sous nos conditions de simulation (voir Figure V.6 (b, c et d)).

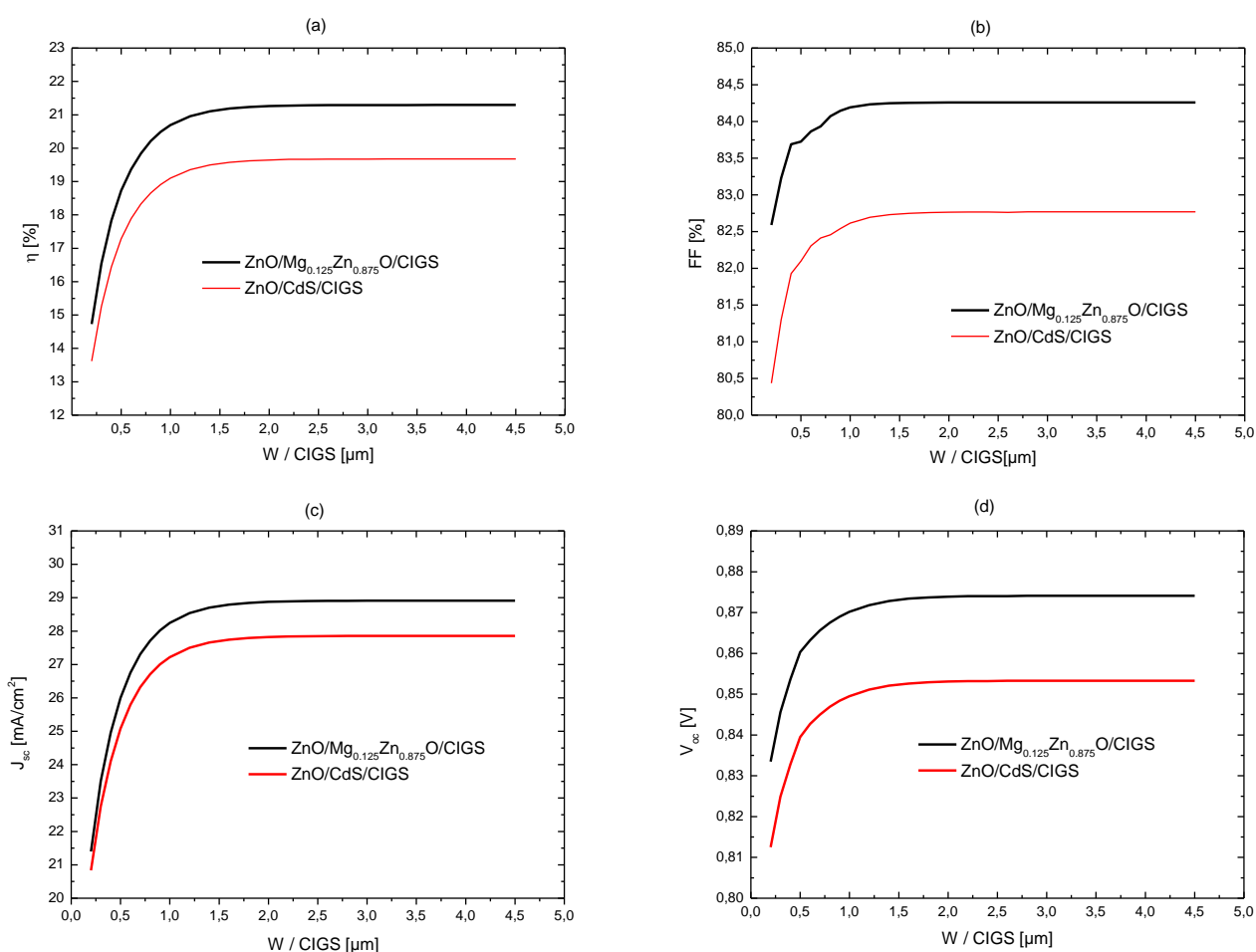


Figure V.6 Les performances simulées; (a)  $\eta$ , (b) FF, (c)  $J_{sc}$  et (d)  $V_{oc}$ , des cellules solaires ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS en fonction des variations de l'épaisseur de la couche absorbante W (CIGS) sous illumination.

On peut voir sur les Figures V.5 et V.6 que la structure qui contient la couche  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  comme couche tampon, donne des meilleures performances, avec un rendement de 21.3%, un facteur de forme de 84.26%, une densité de courant de court-circuit de  $28.9 \text{ mA/cm}^2$  et une tension de circuit ouvert de  $0.874 \text{ V}$ , par rapport à la cellule solaire dont la couche tampon est celle de CdS, qui présente les paramètres;  $\eta = 19.7\%$ ,  $\text{FF} = 82.8\%$ ,  $J_{\text{sc}} = 27.9 \text{ mA/cm}^2$  et  $V_{\text{oc}} = 0.853 \text{ V}$ . Ces résultats montrent que le  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  peut servir de substitut viable à la couche tampon CdS.

#### V.6.4 calcul de l'efficacité quantique externe *EQE*

En outre, nous avons calculé l'efficacité quantique externe *EQE*, également appelée la réponse spectrale, SR [20], défini comme le rapport du photocourant produit par une cellule solaire sous illumination monochromatique d'une longueur d'onde donnée, à la valeur de l'irradiation spectrale à la même longueur d'onde, c-à-d le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents.

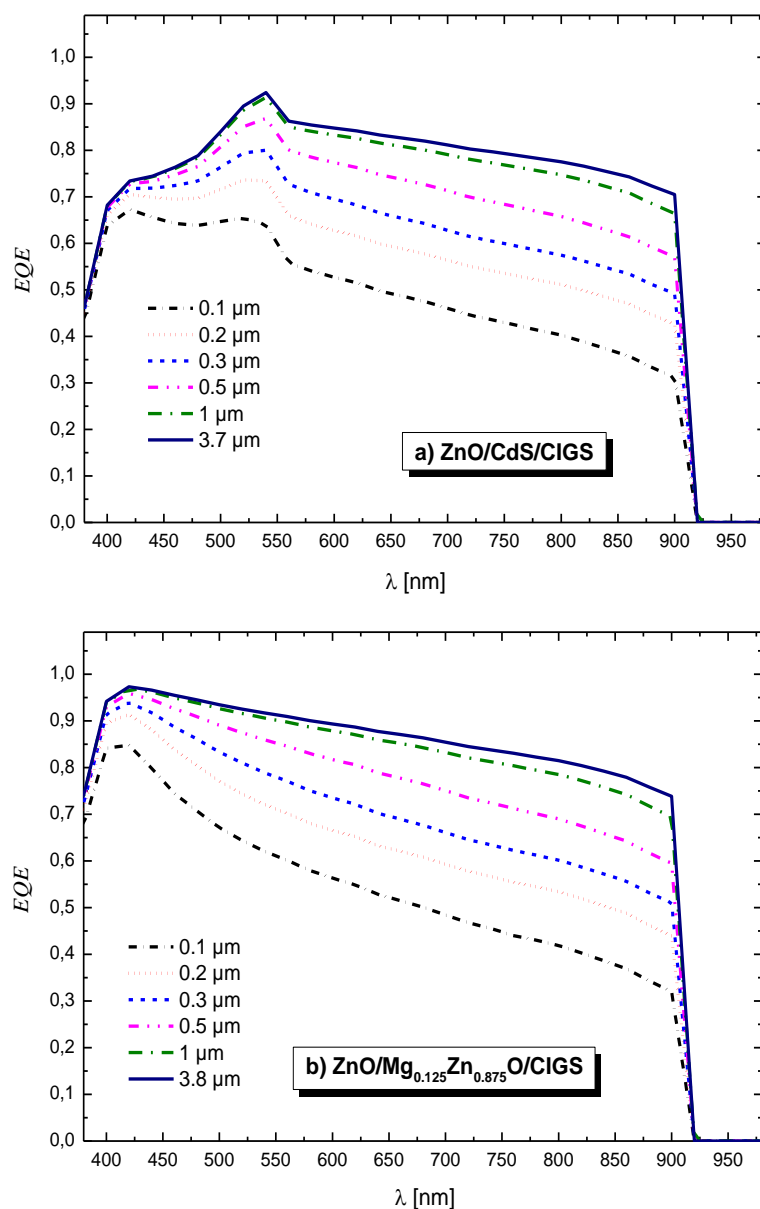


Figure V.7 Spectre de l'efficacité quantique externe des deux types de cellules solaires en fonction des longueurs d'ondes pour différentes épaisseurs de la couche absorbante  $W$  (CIGS) sous illumination.

Par contre, l'efficacité quantique interne *IQE* (*Internal Quantum Efficiency* en anglais), qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents et absorbés.

Dans la Figure V.7, on a tracé les caractéristiques de l'efficacité quantique externe *EQE* des deux cellules pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. Dans cette figure, les réponses observées à des longueurs d'ondes inférieures à 520 nm et 380 nm, sont provoquées par l'absorption des photons dans les couches tampons CdS et  $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ . La chute aux longueurs d'onde supérieures ( $\sim 980$  nm) correspond à une valeur de l'énergie du gap de la couche CIGS ( $E_g = 1.27$  eV). Par conséquent, Les courbes de l'*EQE* possèdent des valeurs maximales de 92.4% à 540 nm (pour une valeur de  $3.7 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour la couche CIGS) et de 97.3% à 420 nm (pour une valeur de  $3.8 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour la couche CIGS) pour  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$  et  $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}/\text{CIGS}$ , respectivement.

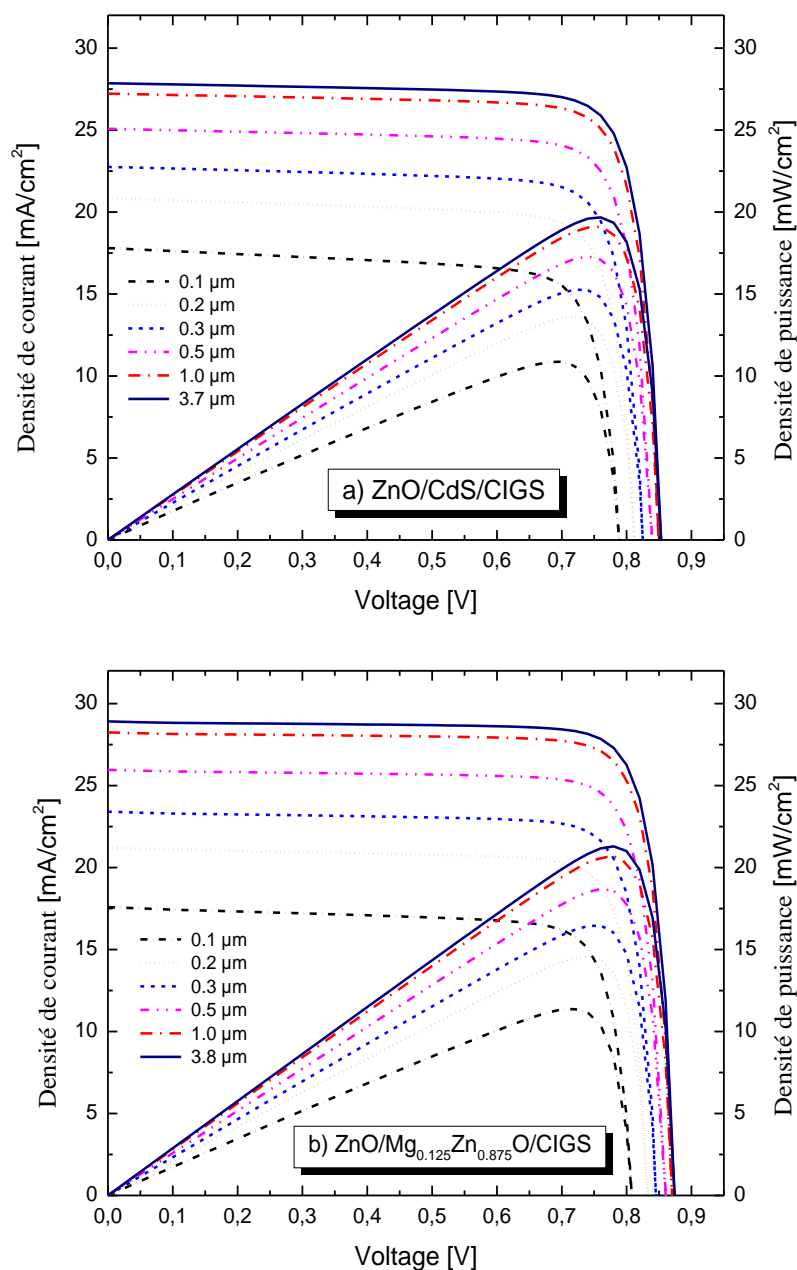


Figure V.8 Les caractéristiques électriques J-V et P-V, pour différentes épaisseurs d'absorbeur p-CIGS pour les deux cellules solaires en couches minces; (a)  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$  et (b)  $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}/\text{CIGS}$ .



### V.6.5 Calcul des caractéristiques J-V et P-V

La Figure V.8 (a et b) présente respectivement les résultats de simulation des caractéristiques électriques des densités de courant-tension  $J(V)$  en  $[mA/cm^2]$  et densités de puissance-tension  $[mW/cm^2]$  des deux cellules solaires en couches minces étudiées, pour différentes épaisseurs de la couche absorbante CIGS  $[0.1-3.8] \mu m$ . Il a été constaté sur la Figure V.8 que la densité de courant augmente avec l'épaisseur de la couche absorbante avec des proportions de performance variables.

Les résultats révèlent que l'épaisseur d'absorbeur varier entre  $0.1$  et  $4 \mu m$ , conduit à une augmentation significative de;  $81.01$ ,  $6.92$ ,  $56.46$  et  $8.19$  % de  $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$  respectivement, pour la structure basée sur la couche tampon CdS. Néanmoins, pour la deuxième structure de cellule qui est basée sur la couche tampon  $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ , les proportions d'augmentation de  $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$  sont respectivement trouvées à;  $87$ ,  $5.16$ ,  $64.4$  et  $8.16$  %. L'accroissement des caractéristiques des cellules solaires avec l'expansion de l'épaisseur de la couche absorbante est expliqué par l'augmentation de la quantité de photons absorbés en profitant de plus en plus des longueurs d'ondes les plus longues du spectre incident. Par conséquent, des plus grandes quantités de porteurs photo-générés vont être collectées.

Il est à noter également qu'une amélioration considérable est constatée de la densité de puissance électrique maximale de  $8.8\%$ , c-à-d, de  $10.87 mW/cm^2$  pour une épaisseur de  $0.1 \mu m$ , et de  $19.67 mW/cm^2$  pour  $4 \mu m$  pour la structure solaire ZnO/CdS/CIGS. Cependant, pour la seconde cellule solaire, la densité de puissance électrique maximale est optimisée à  $11.39 mW/cm^2$  pour une épaisseur  $0.1 \mu m$ , et à  $21.3 mW/cm^2$  pour  $4 \mu m$  avec un pourcentage de  $9.9\%$ .

La superposition des courbes J-V et P-V sous éclaircissement pour les deux types de cellules photovoltaïques en fonction de la tension, sont présentés dans la Figure V.9 (a et b). D'après ces courbes nous observons une valeur expérimentale de tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  égale à  $0.69 V$ , alors que dans notre travail de simulation; les valeurs de  $V_{oc}$  obtenues sont trouvées à  $0.85 V$  et  $0.87 eV$  pour les deux cellules; ZnO/CdS/CIGS et ZnO/MgZnO/CIGS respectivement. En ce qui concerne la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , la valeur expérimentale est de  $29.37 mA/cm^2$  et nos valeurs de simulation sont de  $27.86 mA/cm^2$  et  $28.9 mA/cm^2$  respectivement pour les deux structures des cellules solaires. Ainsi, nos résultats sont en bon accord avec des travaux théoriques [7] et expérimentaux [43] d'après la littérature. Ces résultats présentent une excellente performance par rapport aux travaux publiés.

Tableau V.2 Comparaison entre les résultats de simulation pour les deux types de cellules solaires, en utilisant le wxAMPS-1D

Cellules	ZnO/CdS/CIGS	ZnO/Mg <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.875</sub> O/CIGS
Paramètres		
Rendement, $\eta$ [%]	19.67	21.30
Facteur de forme, FF [%]	82.77	84.26
Densité de courant de court circuit, $J_{sc}$ [ $mA/m^2$ ]	27.86	28.90
Tension de circuit ouvert, $V_{oc}$ [V]	0.853	0.874

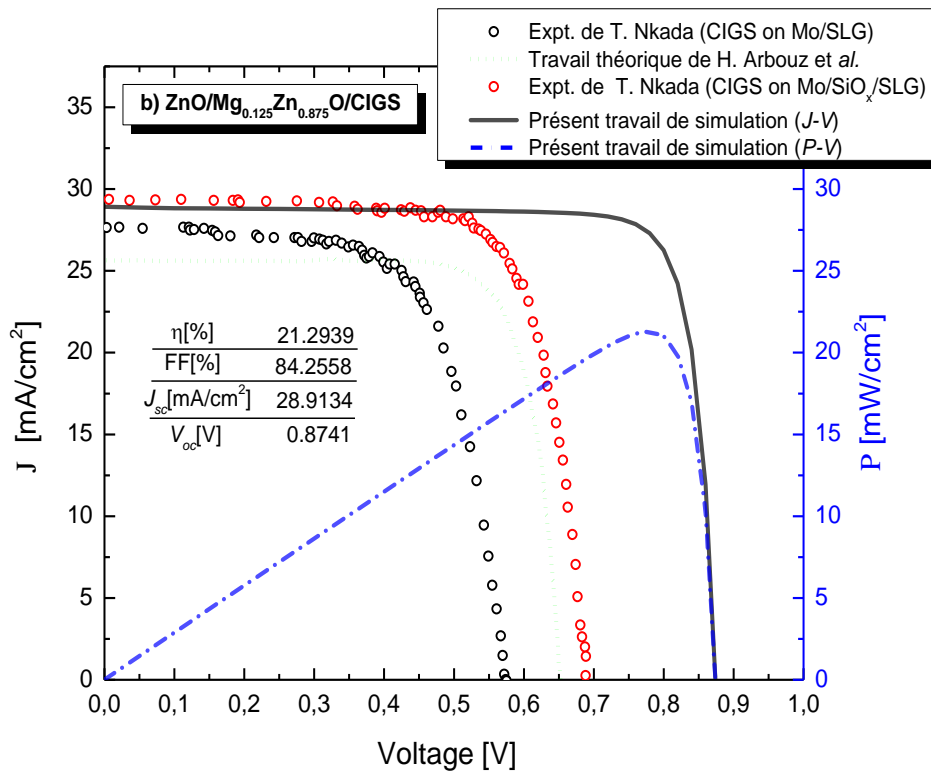
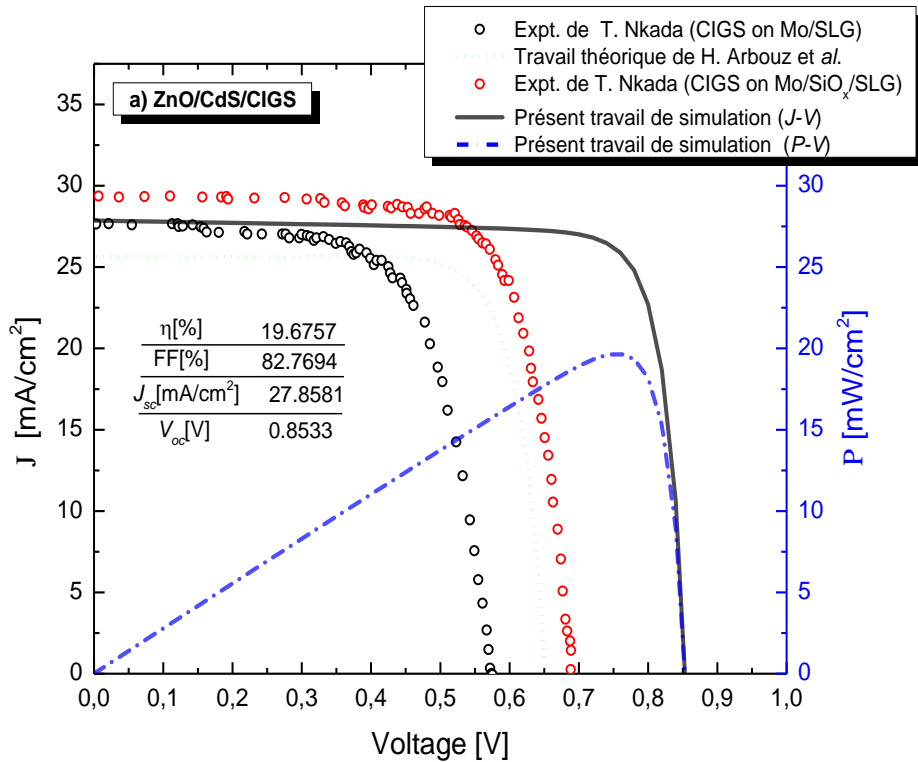


Figure V.9 Les caractéristiques électriques J-V et P-V optimisées et comparées avec des travaux théoriques [7] et expérimentaux [43] pour les deux types de cellules solaires, sous illumination, en utilisant le wxAMPS-1D

Le Tableau V.2 résume également nos résultats de simulation numérique concernant le rendement ( $\eta$ ), le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ). On remarque que les performances optimales se retrouvent au niveau de la seconde cellule à base de couche tampon  $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ ,  $\eta = 21.3\%$ ,  $FF = 84.26\%$ ,

$J_{sc} = 28.9 \text{ mA/cm}^2$  et  $V_{oc} = 0.874 \text{ V}$ . cette dernière cellule présente des bonnes performances par rapport à la cellule basé sur l'utilisation de CdS comme couche tampon (ZnO/CdS/CIGS) avec:  $\eta = 19.67\%$ ,  $FF = 82.77\%$ ,  $J_{sc} = 27.86 \text{ mA/cm}^2$  et  $V_{oc} = 0.853 \text{ V}$ . Les erreurs relatives calculées entre ces structures solaires sont: 8.28%, 1.8%, 3.73% et 2.46% pour  $\eta$ ,  $FF$ ,  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ , respectivement

## V.7 Conclusion

Nous avons utilisé comme outil de simulation pour mener notre étude paramétrique, le simulateur *wxAMPS-1D*. C'est la version actualisée du logiciel original *AMPS-1D*; un logiciel dont la manipulation est relativement simple et sa base de données est conforme aux résultats expérimentaux. Les résultats sont générés pour des cellules solaires en couches minces à hétérojonction de structures (n-ZnO/n-CdS/p-CIGS et n-ZnO/n-Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O/p-CIGS). Nous avons étudié l'effet du dopage de la couche absorbante des deux structures de cellules solaires en couche mince basées sur le CIGS pour différentes couches tampons. Par la suite nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de l'absorbant sur les caractéristique électriques J-V et P-V d'une part, et sur l'efficacité quantique externe d'autre part. D'après les résultats obtenus, on distingue que la structure basée sur l'exploitation de la couche tampon n-Mg<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O présente les meilleurs performances ( $\eta = 21.3\%$ ,  $FF = 84.26\%$ ,  $J_{sc} = 28,9 \text{ mA/cm}^2$  et  $V_{oc} = 0.874 \text{ V}$ ). Par conséquent, l'alliage Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (pour  $x = 0.125$ ) peut bien servir comme remplaçant viable de la couche tampon standard de CdS dans les cellules solaires en couches minces basées sur le CIGS. En fin, nous croyons bien que nos résultats pourraient être très utiles pour ceux qui travaillent sur l'optimisation des cellules solaires de la filière CIGS. Les résultats sont d'une grande importance pour permettre l'amélioration technologique lors de futurs travaux expérimentaux.

## V.8 Références bibliographiques du Chapitre V

- [1] G. Masson, M. Latour, M. Reking, I-T. Theologitis M. Papoutsis, Global Market Outlook for photovoltaics, Rapport technique, EPIA, 2013.
- [2] C. Roger, thèse de Doctorat, université de Grenoble, France, 2013.
- [3] H. Arbouz, A. Aissat, J. P. Vilcot, Int. J. Hydrogen Energ., 42 N° 13 (2017) 8827–8832.
- [4] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B. E. McCandless, R. Noufi, 33<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, 1127 (2008) 11–16.
- [5] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19 (2011) 894–897.
- [6] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, Int. J. Hydrogen Energ., 42 N° 15 (2017) 9524–9532.
- [7] H. Arbouz, A. Aissat, J. P. Vilcot, Int. J. Hydrogen Energy, 41 N° 45 (2016) 20987–20992.
- [8] A. Benmir, M.-S. Aida, Energy Procedia, 36 (2013) 618 – 627.
- [9] A. Parisi, R. Pernice, V. Rocca, L. Curcio, S. Stivala, A. C. Cino, G. Cipriani, V. D. Dio, G. R. Galluzzo, R. Miceli, A. C. Busacca, Int. J. Photoenergy, 410549 (2015) 1–9.
- [10] M. A-M. Bhuiyan, M. S. Islam, A. J. Datta, Int. J. Comput. Appl., 57 N° 16 (2012) 26–30.
- [11] W. Chen, X. Huang, Q. Cheng, C. Chen, D. Yun, F. Zhang, Optik, 127 (2016) 182–187.
- [12] M. Mostefaoui, H. Mazari, S. Khelifi, A. Bouraiou, R. Dabou, Energy Procedia 74 (2015) 736–744.
- [13] Md. Asaduzzaman, Md. Billal Hosen, Md. Karamot Ali, A. Newaz Bahar, Int. J. Photoenergy, 4561208 (2017) 1– 8.
- [14] A. Bauer, S. Sharbati, M. Powalla, Sol.Energ. Mat. Sol. C., 165 (2017) 119–127.
- [15] I. Bouchama, S. Boudour, N. Bouarissa, Z. Rouabhi, Opt. Mater., 72 (2017) 177–182.
- [16] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, U. Zimmermann, M. Edoff, Thin Solid Films, 519 (2011) 7476–7480.
- [17] J. C. Armstrong, J. B. Cui, T. P. Chenl, 40<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, Colorado, USA (2014) 304–307.
- [18] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A. H. Reshak, Mater. Chem. Phys., 182 (2016) 182–189.
- [19] C. S. Lee, L. Larina, Y. M. Shin, E. A. Al-Ammar, B. T. Ahn, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 4789–4795.
- [20] S. J. Fonash, J. Arch, J. Cuiffi, J. Hou, W. Howland, P. McElheny, A. Moquin, M. Rogosky, T. Tran, H. Zhu, F. Rubinelli, *A manual for AMPS-1D A one-dimensional device simulation program for the analysis of microelectronic and photonic structures*, The Center for Nanotechnology Education and Utilization, The Pennsylvania State University, USA (1997) Voir aussi <http://www.ampsmodeling.org> (dernier accès 18/01/2018).
- [21] <http://scaps.elis.ugent.be/> (dernier accès 19/01/2018).
- [22] J. Gray, X. Wang, R. Vamsi, K. Chavali, X. Sun, A. Kanti, J. R. Wilcox, ADEPT 2.1, <https://nanohub.org/resources/adeptnpt>, 2015 (dernier accès 19/01/2018).
- [23] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, Thin Solid Films, 480 (2005) 491–498.
- [24] K. Granath, M. Bodegård, L. Stolt, Sol. Energ. Mater. Sol. C., 60 N° 3 (2000) 279–293.
- [25] K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 387–391.
- [26] R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, R. K. Ahrenkiel, Solar cells, 11 N° 3 (1984) 301–305.
- [27] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, Crit. Rev. Solid State, 30 N° 1 (2005) 1–31.
- [28] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, et autres, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 18 N° 6 (2010) 411– 433.
- [29] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, Progress in Photovoltaics, 12 N° 2-3 (2004) 93–112.
- [30] C. H. Fischer, M. Bär, T. Glatzel, I. Lauer mann, M. C. Lux-Steiner, Sol. Energy. Mater.Sol. C., 90 N° 10 (2006) 1471–1485.
- [31] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Sol. Energy, 77 N° 6 (2004) 739–747.
- [32] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, et autres, Sol. Energy. Mater. Sol. C., 87 N° 1 (2005) 541– 548.
- [33] Y. Hagiwara, T. Nakada, A. Kunioka, Sol. Energ. Mater. Sol. C., 67 N° 1-4 (2001) 267–271.

- [34] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, O. Yamase, *Sol.Energ. Mater. Sol. C.*, 67 N° 1-4 (2001) 237–245.
- [35] S. Ouedraogo, R. Sam, F. Ouedraogo, M. B. Kebe, J. M. Ndjaka, F. Zougmore, *J. Ovonic Res.*, 9 No. 4 (2013) 95–103.
- [36] Y. Liu, Y. Sun, A. Rockett, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, 98 (2012) 124–128.
- [37] S. Degraeve, M. Burgelman, P. Nollet, 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003) 487–490.
- [38] S. Yaşar, S. Kahraman, S. Çetinkayaa, Ş. Apaydınc, İ. Bilicand, İ. Uluere, *Optik*, 127 N° 20 (2016) 8827–8835.
- [39] B. M. Omer, A. Khogali, A. Pivrikas, 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, Washington, USA, 2 (2011) 734–743.
- [40] M. Gloeckler, thèse de Doctorat, université de Colorado, USA, 2003.
- [41] T. Yoshida, K. Tabuchi, A. Takano, M. Tanda, T. Sasaki, H. Sato, S. Fujikake, Y. Ichikawa, K. Harashima, 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, AK, USA (2000) 762–765.
- [42] S. Kumar Pandey, S. Mukherjee, 5<sup>th</sup> IEEE International Nanoelectronics Conference, Singapore (2013) 353–356.
- [43] T. Nakara, *Electronic Materials Letters*, 8 N° 2 (2012) 179–185.

# Conclusion générale

L'objectif de notre travail était l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ainsi que l'alliage quaternaire chalcopyrite  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  pour des compositions  $x$  bien sélectionnés afin de concevoir de nouvelles cellules solaires.

Les calculs ont été réalisés par le biais de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code de calcul Wien2K. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé quatre approximations : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (WC-GGA), l'approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko (EV-GGA) et la forme proposée par Tran et Blaha et modifiée par Becke-Johnson (mBJ)

Concernant l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de la famille II-VI, nous avons tout d'abord étudié les paramètres structuraux des composés binaires GaAs, InAs. Les résultats des propriétés structurales obtenus pour ces deux binaires sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec d'autres données théoriques publiées précédemment. De plus, nous avons optimisé les volumes d'équilibre et le module de compressibilité des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , les constantes obtenues correspondent à une équation quadratique. Les paramètres de maille calculés augmentent avec la concentration d'indium, observant un léger écart par rapport à la loi de Vegard. Tandis que, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation des compositions  $x$  montrant un écart considérable par rapport à la dépendance de la composition linéaire. Ainsi, les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électroniques ont été étudiées et discutées en détails. L'énergie de gap ( $E_g$ ) a été obtenue avec l'utilisation des trois approximations d'échange et de corrélation LDA, WC-GGA et mBJ. En augmentant les concentrations  $x$ , nous avons remarqué une diminution du gap dans les alliages ternaires, ceci étant dû à l'incorporation de l'indium In dans le binaire GaAs. Les résultats du gap  $E_g$  par la méthode mBJ sont en bon accord avec le modèle de Goetz. L'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  présente une bande interdite directe, proportionnelle aux transitions optiques. L'incorporation de l'indium In a un effet sur les paramètres optiques des alliages ternaires étudiés pour  $x$  variant entre 0.0 et 1.0 par pas de 0.25. Il y a une petite augmentation de la constante diélectrique optique, de la réflectivité statique et de l'indice de réfraction statique lorsque la quantité de In augmente pour des concentrations intermédiaires  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ . L'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  présente une bande interdite directe, proportionnelle aux transitions optiques. L'incorporation de l'In a un effet sur les paramètres optiques des alliages ternaires étudiés pour  $x$  variant entre 0.0 et 1.0 par pas de 0.25. Enfin, il est attendu que ces alliages présentent un intérêt particulier pour les dispositifs optoélectroniques en tant que cellules solaires dans la région infrarouge (IR).

Pour l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  de la famille III-V, Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques d'oxydes métalliques mixtes dans la structure rocksalt  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour  $x$  varie entre 0.0 et 1.0 par pas de 0.125. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW avec l'approximation LDA pour optimiser les constantes de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données théoriques et expérimentales. Pour calculer la bande interdite énergétique, nous avons utilisé le potentiel semi-local de Becke-Johnson récemment modifié (mBJ-LDA), nous avons constaté que cette approche rapproche les écarts d'énergie calculés à des valeurs rapportées expérimentalement et beaucoup mieux que les précédents calculs théoriques publiés. Sur la base de ce bon accord, les propriétés optiques ont été calculées et discutées en détail en utilisant la mBJ-LDA. Les résultats signifient que nos systèmes ternaires étudiés sont des matériaux attractifs dans le domaine des dispositifs optoélectroniques et l'application de cellules solaires dans la région Ultraviolet (UV).

Par la suite, nous avons étudié les propriétés fondamentales de l'alliage quaternaire  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  pour  $x = 0$  et 1, dans la phase chalcopyrite, telles que; les paramètres de maille, Le facteur de compressibilité, sa première dérivée et le paramètre interne ( $u$ ) utilisant l'approche LDA. Nos paramètres optimisés sont en bon accord aux valeurs théoriques et expérimentales. Les structures de bandes et les densités d'états totales aussi sont calculées pour nos composés indiquant la présence d'un gap direct au point de haute symétrie. Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation mBJ concernant les paramètres optiques. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que nos ternaires chalcopyrites  $CuInSe_2$   $CuGaSe_2$  présentent un intérêt particulier dans des applications des cellules solaires photovoltaïques en couches minces.

En fin, on a réalisé une étude de conception, d'analyse et de simulation numérique d'une nouvelle cellule photovoltaïque hétérojonction à base des matériaux élaborés numériquement. On va investir les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires, ternaires et quaternaires obtenues précédemment pour la conception des structures des cellules photovoltaïques en couches minces basées sur les matériaux ZnO, CdS, MgZnO et CIGS. Les résultats sont générés pour les deux types de cellules solaires à hétérojonction ; n-ZnO/n-CdS/p-CIGS et n-ZnO/n- $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ /p-CIGS, nous avons simulé et analysé les variations de la densité des concentrations des dopants accepteurs de la couche absorbante de deux structures de cellules solaires en couche mince pour différentes couches tampons. Par la suite nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur sur les caractéristique électriques J-V et P-V d'une part, et sur l'efficacité quantique externe d'autre part. D'après les résultats obtenus, on distingue que les meilleurs paramètres des performances sont trouvés au niveau de la structure basée sur l'exploitation de la couche tampon n- $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$  ( $\eta = 21.3\%$ ,  $FF = 84.26\%$ ,  $J_{sc} = 28.9 \text{ mA/cm}^2$  et  $V_{oc} = 0.874 \text{ V}$ ). Par conséquent, l'alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  (pour  $x = 0.125$ ) peut bien servir de substitution viable du couche tampon standard de CdS dans les cellules solaires en couche mince basées sur le chalcopyrite CIGS. Finalement, nos résultats sont d'une grande importance pour permettre l'amélioration technologique lors de futurs travaux expérimentaux.

# Liste des publications et des conférences

## I. Liste des publications

- [1] **Moufdi Hadjab**, Smail Berrah, Hamza Abid, Mohamed Issam Ziane, Ali H. Reshak, First-principles investigation of the optical properties for rocksalt mixed metal oxide  $Mg_xZn_{1-x}O$ , *Materials Chemistry and Physics*, Vol.182 (2016) 182-189.
- [2] **Moufdi Hadjab**, Smail Berrah, Hamza Abid, Mohamed Issam Ziane, Battal Gazi Yalcin, Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 127, Issue 20 (2016) 9280-9294.
- [3] **Moufdi Hadjab**, Smail Berrah, Hamza Abid, Neural network for modeling solar panel, *International journal of energy*, Issue 1, Vol. 6 (2012) 9-16.
- [4] **Moufdi Hadjab**, Bendida Medjahed, Comparison and statistical validation of a model of a photovoltaic module, *International journal of energy*, Vol. 6, Issue 4 (2012) 133-140.
- [5] Mohamed Issam Ziane, Meftah Tablaoui, Amar Khelfane, **Moufdi Hadjab**, Hamza Bennacer, Optoelectronic properties of the new quaternary chalcogenides  $Zn_2CuInTe_4$  and  $Cd_2CuInTe_4$ : Ab-initio study, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 157 (2018) 248-258.
- [6] Hamza Bennacer, Abdelkader Boukourt, Said Meskine, **Moufdi Hadjab**, Mohamed Issam Ziane, First principles investigation of optoelectronic properties of  $ZnXP_2$  (X=Si, Ge) lattice matched with silicon for tandem solar cells applications using the mBJ exchange potential, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 159 (2018) 229-244.
- [7] A. Hadj Larbi, S. Hiadsi, **Moufdi Hadjab**, M. S. Alam, " Optical study of cubic, and orthorhombic structures of  $XCuCl_3$  (X=K, Rb) compounds: Comparative ab initio calculations", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 166, 169-176, 2018.
- [8] **Moufdi Hadjab**, S. Berrah, H. Abid, M. S. Alam, " Structural, electronic and optical properties for chalcopyrite semiconducting materials: ab-initio computational study", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 169, 69-76, 2018.
- [9] F. Bouzid, L. Dehimi, F. Pezzimenti, **Moufdi Hadjab**, A. Hadj Larbi, "Numerical simulation study of a high efficient AlGaN-based ultraviolet photodetector", *Superlattices and microstructures- Elsevier*, 122, 57-73, 2018.



## II. Liste des conférences

### i. Les conférences nationales

- [1] **Moufdi Hadjab**, Amina Benzina, Asma Djellid, Smail Berrah, Hamza Abid L'intelligence artificielle pour la poursuite du point de puissance maximum d'un générateur photovoltaïque, Séminaire sur l'énergie (SEN2012) 25-27 Mai 2012, USTHB, Alger.
- [2] **Moufdi Hadjab**, Djellid Asma, New approach for modeling photovoltaic panel, IV<sup>ème</sup> Séminaire National sur Matériaux, Procédés et Environnement (SNMPE) 15-16 Mai 2012, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.
- [3] **Moufdi Hadjab**, Smail Berrah, Hamza Abid, Fundamental properties of the rocksalt ZnO and MgO: An ab-initio prediction, Le 1<sup>er</sup> Séminaire National sur la Simulation Numérique dans les Sciences Appliquées (SNSAI'2016) 15 Décembre 2016, Guelma.
- [4] Fayçal Bouzid, **Moufdi Hadjab**, Abderrahim Hadj Larbi, Simulation des propriétés électriques d'une cellule solaire en hétérojonction à base de InGaP/GaAs, Le 1<sup>er</sup> Séminaire National sur la Simulation Numérique dans les Sciences Appliquées (SNSAI'2016) 15 Décembre 2016, Guelma.
- [5] Samah Boudour, **Moufdi Hadjab**, Idris Bouchama, Siham Aziez, Numerical Simulation of CdTe thin films solar cells using AMPS, Le 1<sup>er</sup> Séminaire National sur la Simulation Numérique dans les Sciences Appliquées (SNSAI'2016) 15 Décembre 2016, Guelma.
- [6] **Moufdi Hadjab**, Smail Berrah, Mohammed Issam Ziane, Hamza Bennacer, Hamza Abid, Theoretical investigation of optical properties of zincblende III-Antimony materials, Premier Congrès de Physique et Chimie Quantique (CPCQ'2015) 31 Mars/ 2 Avril 2015, Tizi-Ouzou.

### ii. Les conférences internationales

- [1] **Moufdi Hadjab**, Amina Benzina, Asma Djellid, Smail Berrah, Hamza Abid, Development of performance of a photovoltaic system, 4<sup>th</sup> International Congress on Renewable Energy and Environment (CERE'2012) 19-21 Mars 2012, Hammamet – Tunisie.
- [2] **Moufdi Hadjab**, Amina Benzina, Asma Djellid, Smail Berrah, Hamza Abid, Modeling of photovoltaic module (ATERSA75) based on artificial neural network, 4<sup>th</sup> International Conference On Electrical Engineering (ICEE'12) 7-9 Mai 2012, USTHB, Algiers – Algeria.
- [3] Asma Djellid, **Moufdi Hadjab**, Maximum power point tracker (MPPT) for PV systems using neural network and fuzzy logic control, First International Conference on Renewable Energies and Nanotechnology impact on Medicine and Ecology, 16-17 Février 2013, Constantine – Algeria.
- [4] **Moufdi Hadjab**, Mourad Zergoug, Smail Berrah, Hamza Abid, Asma Djellid, Hamza Bennacer, Photovoltaic array modeling and MPPT using artificial neural network, International Conference on Electrical Engineering (CIGE'2013) 17-19 Novembre 2013, Béchar – Algeria.
- [5] **Moufdi Hadjab**, Halima Mazouz, Abderrahman Belghachi, Hassane Oubouchou, Mourad Zergoug, Effect of solar cell structure on the radiation resistance of InP solar module, 4<sup>th</sup>

- International Conference on Welding, NDT, Materials Industry and Alloys (IC-WNDT-MI'14) 09-11 Novembre 2014, Annaba – Algeria.
- [6] Hamza Bennacer, Smail Berrah, Abdelkader Boukortt, Mohammed Issam Ziane, **Moufdi Hadjab**, First Principal Study of electronic and optical properties of InGaN<sub>2</sub> via mBJ-LDA approach, 5<sup>th</sup> International Advances In Applied Physics And Materials Science, (APMAS-2015) 16-19 Avril 2015, Mugla – Turkey.
- [7] Boudour Samah, Idris Bouchama, **Moufdi Hadjab**, Optimization of CdTe solar cell performances using Ga-doped Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O buffer layers, 6<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 2016) 09-13 October 2016, Platanias-Chania, Crète – Grèce.
- [8] **Moufdi Hadjab**, Hassene Nezzari, Smail Berrah, Hamza Abid, First Principles Calculations of Optoelectronic Properties of In<sub>0.125</sub>Ga<sub>0.875</sub>As and In<sub>0.875</sub>Ga<sub>0.125</sub>As Alloys, 8<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials-Research & Application (NANOCON'2016) 19-21 October 2016, Hotel Voronez I, Brno – République Tchèque.
- [9] Abderrahim Hadj Larbi, **Moufdi Hadjab**, Bouzid Fayçal, Abderrahmane Naas, Said Hiadsi, The variation of the gap hydrostatic pressure of the fluoropersvkite RbZnF<sub>3</sub> compound, 7<sup>th</sup> African Conference on Non Destructive Testing ACNDT'2016, 26-28 Novembre 2016, Oran – Algérie.
- [10] Samah Boudour, Idris Bouchama, **Moufdi Hadjab**, Samiha Laidoudi, "Numerical modeling of metal oxide heterojunction AZO/Cu<sub>2</sub>O solar cells", 3<sup>rd</sup> International conference on power electronics and their applications (ICPEA'2017), 16-17 Septembre 2017, Djelfa – Algérie.
- [11] **Moufdi Hadjab**, Hamza Bennacer, Miloud Ibrir, Fayçal Bouzid, Abderrahim Hadj Larbi, Samah Boudour, Hassene Nezzari, First principle prediction of the optical properties of wide band gap of ZnO for photovoltaic applications, International Conference on Electronics and New Technologies (ICENT-2017) 14-15 Novembre 2017, M'Sila – Algeria.
- [12] **Moufdi Hadjab**, Samah Boudour, Fayçal Bouzid, Abderrahim Hadj Larbi, Hassene Nezzari, Computational study of the fundamental properties of chalcopyrite semiconductors, for photovoltaic applications: Density Functional Theory, International Congress Engineering of Advanced Materials (ICEAM'2017) 10-12 Octobre 2017, Erlangen – Allemagne.
- [13] Hassene Nezzari, Yacine Bouachiba, Adel Taabouche, **Moufdi Hadjab**, Meriem Messaoudi, Optoelectronics properties of oxidized tin sulphide thin films prepared by spray ultrasonic method, International Congress Engineering of Advanced Materials (ICEAM'2017) 10-12 Octobre 2017, Erlangen – Allemagne.
- [14] Hamza Bennacer, Abdelkader Boukortt, **Moufdi Hadjab**, Mohamed Issam Ziane, Smail Berrah, Ab-initio investigation of optoelectronic properties of CuXTe<sub>2</sub> (X=Al, Ga, In) based solar cells applications, 1<sup>st</sup> International workshop on multifunctional materials (IW2M-2017) 10-12 Octobre 2017, Mostaganem – Algérie.
- [15] **Moufdi Hadjab**, Hamza Bennacer, Miloud Ibrir, Fayçal Bouzid, Abderrahim Hadj Larbi, Samah Boudour, Hassene Nezzari, First principle prediction of the optical properties of wide band gap of ZnO for photovoltaic applications, International Conference on Electronics and New Technologies (ICENT-2017) 14-15 Novembre 2017, M'sila – Algérie.

- [16] Hamza Bennacer, Abdelkader Boukortt, **Moufdi Hadjab**, Mohamed Issam Ziane, Smail Berrah, "Optoelectronic properties of CuInTe<sub>2</sub> based solar cell: First-principles investigation via mBJ approach", International Conference on Electronics and New Technologies (ICENT-2017) 14-15 Novembre 2017, M'sila – Algérie.
- [17] Miloud Ibrir, **Moufdi Hadjab**, Said Lakel, Nafissa Meggag, "Structural, electronic, optical and thermoelectric properties of the intermetallic materials based on Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn): DFT calculations", International Conference on Mechanics and Energy (ICME'2017) 18-20 Décembre 2017, Sousse – Tunisie.
- [18] **Moufdi Hadjab**, "International Conference on recent Advances in Electrical Systems, 22-24 December 2017, Hammamet – Tunisie.

**ملخص** – رغم الجهود الحثيثة والمبذولة من طرف الباحثين العلميين المتخصصين في مجال الطاقات المتجددة عامّة والطاقة الشمسية بشكل خاص، فإن الكفاءة الضوئية (المردودية) لا تزال منخفضة تراوح مكانها، و هذا بسبب استخدام مادة السيلكون Si في إعداد وصناعة الخلايا الشمسية. الهدف من عملنا هذا هو المساهمة في دراسة الخصائص البنيوية (حجم البنية الهيكلية عند التوازن، ثوابت الشبكة، معامل الانضغاطة وكذا مشتقه الأول)، الإلكترونية (بنية الفرقة الالكترونية، كثافة الحالة الكلية والجزئية وكذلك الكثافة الشحنية الإلكترونية)، و الضوئية (الدالة المركبة العازلة، معامل الامتصاص، معامل الانكسار، معامل التلاشي، معامل التوصيلية و أيضا الانعكاسية) للمركبات الثنائية: GaAs, InAs, ZnO و MgO. الثلاثية  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  /  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  كذلك المركب الرباعي  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  باستخدام طريقة الأمواج المستوية و المتزايدة خطيًا ذات الكمون الكليّ FP-LAPW المستندة إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT و المدمجة في برنامج الحساب الشهير Wien2k. كل هذا من أجل دراسة مبنية على التحليل، التصميم، النمذجة و كذا المحاكاة الرقمية لخلايا شمسية جديدة عالية الأداء قائمة على تكنولوجيا الطبقات الرقيقة. **الكلمات المفتاحية:** DFT ، خلائط أشباه النواقل، معامل الامتصاص، معامل الانكسار، الخلايا الشمسية، المردودية الطاقوية.

**Abstract** – Despite numerous works done by researchers in the field of renewable energies and more purposely the field of solar energy, the yield (conversion efficiency) of solar cells is still low, because of the use of silicon in the manufacture of photovoltaic cells.

Our aim in this work is to provide a contribution to study of structural {equilibrium volume, lattice parameters, bulk modulus and its first derivative}, electronic {band structures, total and partial densities of states and electronic charge density} and optical properties (dielectric function, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, reflectivity and optical conductivity) of the binary compounds; GaAs, InAs, ZnO and MgO and its ternary alloys;  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  as well as the quaternary alloy based on  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  by the use of the Full-potential, linearized augmented plane wave method [FP-LAPW] based on density functional theory [DFT] as implemented in the Wien2k computation package, to perform a simulation and design study of a new thin-film photovoltaic cell based on materials elaborated numerically with high-performance.

**Key-words:** DFT, Semiconducteur alloys, Absorption coefficient, Refraction indexe, Solar cells, Efficiency.

**Résumé** – Malgré les nombreux travaux effectués par les chercheurs dans le domaine des énergies renouvelables et plus précisément le domaine de l'énergie solaire, le rendement de conversion des cellules solaires reste encore faible et cela, à cause de l'utilisation du Silicium dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

Notre objectif vise à fournir une contribution à l'étude des propriétés structurales {volume d'équilibre, paramètres de réseaux, module de compressibilité et sa première dérivée}, électroniques {structure de bandes, densité d'états totale et partielle et densité de charge électronique} et optiques {fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption, réflectivité et conductivité optique} des composés binaires; GaAs, InAs, ZnO et MgO et ses alliages ternaires;  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ainsi que l'alliage quaternaire;  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [FP-LAPW] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul numérique Wien2k, afin d'effectuer une étude de simulation et de conception d'une nouvelle cellule photovoltaïque en couches minces basée sur les composés élaborés numériquement à rendement élevé.

**Mots-clés:** DFT, Alliage semiconducteur, Coefficient d'absorption, Indice de réfraction, Cellule photovoltaïque, Rendement.