

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par* MEHDAOUI Lakhdar

*Spécialité : Sciences Physiques*

*Option : Sciences des Matériaux*

*Intitulée*

*Étude théorique de nouveaux matériaux absorbeurs  
destinés à la conversion photovoltaïque.*

*Soutenue le 13 / 01 / 2022*

*Devant le jury composé de :*

<i>Président :</i>	<i>BOUKABRINE Fouzia</i>	<i>MCA</i>	<i>U. Sidi Bel Abbès</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>BEKHTI-SIAD Amaria</i>	<i>MCA</i>	<i>U. Mascara</i>
	<i>BENOUAR Ali</i>	<i>MCA</i>	<i>ESGEE - Oran</i>
	<i>MEDLES Mourad</i>	<i>Pr.</i>	<i>U. Sidi Bel Abbès</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>MILOUA Redouane</i>	<i>Pr.</i>	<i>U. Tiaret</i>
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	<i>CHIKER Fafa</i>	<i>Pr.</i>	<i>U. Sidi Bel Abbès</i>

*Année universitaire 2021-2022*



## REMERCIEMENTS

# REMERCIEMENTS

Avant tout, je tiens à remercier tous les membres du jury de soutenance de cette thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Commençons tout d'abord par Mme Boukabrine Fouzia, maître de conférences A à l'université de Sidi Bel Abbes, que je tiens à remercier pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse. Merci à Mme Bekhti-Siad Amaria, maître de conférences A à l'université de Mascara, M. Benouar Ali, maître de conférences A à l'École Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran, et M. Medles Mourad, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepté d'en être les examinateurs.

Les quelques années de thèse que j'ai eu la chance et la joie de passer au Laboratoire d'Élaboration et de Caractérisation des Matériaux (*LECM*) au département d'électronique de l'université Djillali Liabes SBA ont été pour moi source de savoirs fondamentaux dans le domaine du photovoltaïque et sur le monde de la recherche, mais ne se résument pas seulement à cela. Elles m'ont également permis de rencontrer des personnes avec lesquelles j'ai eu grand plaisir à travailler, à tisser des liens d'amitié et sans lesquelles ce travail serait certainement très différent. J'aimerais leur dédier ces quelques lignes.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier mon directeur de thèse, le professeur Miloua Redouane, qui m'a accordé toute sa confiance et a toujours su se montrer disponible. Si les travaux de cette thèse ont pu voir le jour c'est surtout grâce à lui en acceptant de m'accueillir dans l'équipe photovoltaïque du Laboratoire d'Élaboration et de Caractérisation des Matériaux (*LECM*). Sa disponibilité, sa curiosité et sa vivacité d'esprit m'ont permis de cerner et de structurer ce travail. Je tiens à remercier tout particulièrement ma codirectrice de thèse, la professeure Chiker Fafa, qui a accepté de codiriger ce travail. Pendant les années qu'a duré ce travail, elle a toujours su m'accompagner par ses encouragements et sa disponibilité.

Je ne voudrais pas oublier tous les membres du laboratoire et particulièrement deux personnes de grande qualité. La première est M. Kebbab Zoubir, qui dirigeait le *LECM* jusqu'à il n'y a pas longtemps et qui savoure aujourd'hui une retraite bien méritée. La deuxième est M. Khadraoui Mohamed, qui dirige actuellement le laboratoire et que je remercie énormément pour l'intérêt et le soutien qu'il a toujours porté à notre travail.

***DONC UN GRAND MERCI A EUX.***

## RÉSUMÉ EN ARABE

### دراسة نظرية لمواد ماصة جديدة مخصصة للتحويل الكهروضوئي

#### ملخص

تركز هذه الرسالة على الدراسة النظرية لمواد ماصة جديدة لاستخدامها في مجال الخلايا الكهروضوئية. اخترنا في هذه الأطروحة دراسة مواد من النوع المتكونة من العناصر  $I - V - VI_2$  و انتقينا على وجه الخصوص مادة ثنائي كبريت الفضة و البزموت  $AgBiS_2$ . دفعنا الاهتمام المتجدد لمثل هذه المواد في استخدامها في مجال الخلايا الكهروضوئية إلى تناول عملنا البحثي هذا من أجل تحديد المفعول الكهروضوئي لمادة  $AgBiS_2$  في أشكالها المتعددة.

من أجل تحقيق هذا الهدف، كان من الضروري استخدام أدوات نظرية قوية مثل نظرية دالة الكثافة و التي تسمى بالغة الفرنسية (théorie de la fonctionnelle densité). سمح لنا هذا بتحديد خواص بنية المادة، الخواص الإلكترونية و الخواص الضوئية لكل أشكال  $AgBiS_2$  المدروسة في بحثنا هذا.

سمحت لنا النتائج الأولية هذه لاستنباط و حساب الخواص الكهروضوئية و الكهرو حرارية لمادة  $AgBiS_2$  باستعمال أدوات نظرية أخرى مثل ( SLME أي spectroscopic limited maximum efficiency بالإنجليزية ) و التي استعملت في تحديد المفعول الكهروضوئي لمادة  $AgBiS_2$ . استعملنا كذلك معادلة بولتزمان في نظريته الشبه كلاسيكية لتحديد الخواص الكهروحرارية لمادة  $AgBiS_2$ .

استعملنا أيضا قاعدة الأشرطة الإلكترونية المتجاورة (alignement des bandes) في تركيب المواد غير المتجانسة (dans les hétérostructures) من أجل دراسة إمكانية تركيب  $AgBiS_2$  مع بعض المواد المستعملة كموافذ في الخلايا الكهروضوئية.

#### الكلمات المفتاحية

مصاص نصف ناقل، الكهروضوئية، الكهروحرارية، هيكل غير متجانس، المرودود

# RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

## Étude théorique de nouveaux matériaux absorbeurs destinés à la conversion photovoltaïque

### Résumé

Le présent travail de thèse porte sur l'étude théorique de nouveaux matériaux absorbeurs pour une utilisation dans le domaine du photovoltaïque. Notre choix s'est porté sur les chalcogénures de type  $I - V - VI_2$  et plus précisément sur le disulfure de bismuth et d'argent ( $AgBiS_2$ ). Le regain d'intérêt pour ces matériaux dans le domaine du photovoltaïque nous a poussé à aborder le présent travail de recherche pour déterminer le pouvoir photovoltaïque et par ricochet thermoélectrique de ce matériaux sous ses différentes phases polymorphiques.

Pour se faire, il a fallu utiliser des outils théoriques très performants comme la théorie de la fonctionnelle densité. Ce qui nous a permis de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées dans notre travail.

Ces résultats de premiers principes nous ont permis par la suite d'accéder aux propriétés photovoltaïques et thermoélectriques de  $AgBiS_2$  en utilisant d'autres outils théoriques tels la *SLME* (*spectroscopic limited maximum efficiency*, métrique qui détermine l'efficacité maximale d'un matériau absorbeur à partir de données spectroscopiques) et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann (dont la résolution de l'équation de transport permet d'accéder aux propriétés thermoélectriques d'un matériau).

L'alignement des bandes entre matériaux, domaine fondamental pour l'étude d'hétérostructures, nous a permis d'explorer la possibilité de mettre en contact  $AgBiS_2$  avec certains matériaux utilisés comme fenêtre dans les cellules photovoltaïque.

### Mots Clés :

Absorbeur Semi-Conducteur, Photovoltaïque, Thermoélectrique, Hétérostructure, Rendement

# RÉSUMÉ EN ANGLAIS

## Theoretical study of new absorber materials for photovoltaic conversion

### Abstract

This thesis work focuses on the theoretical study of new absorber materials for use in the field of photovoltaics. Our choice fell on  $I - V - VI_2$  chalcogenides type and more specifically on the silver bismuth disulfide ( $AgBiS_2$ ) composite. The renewed interest for these materials in the field of photovoltaics has prompted us to tackle the present research work to determine the photovoltaic efficiency and in turns thermoelectric properties of this material under its different polymorphic phases.

To do this, it was necessary to use very powerful theoretical tools such as the density functional theory. This allowed us to determine the structural, electronic and optical properties of the different  $AgBiS_2$  structures studied in this work.

These first-principle results then allowed us to access the photovoltaic and thermoelectric properties of  $AgBiS_2$  using other theoretical tools such as *SLME* (spectroscopic limited maximum efficiency, a metric which determine the maximum efficiency of an absorber material from spectroscopic data) and Boltzmann's semi-classical transport theory (whose resolution of the transport equation provides access to the thermoelectric properties of a material).

The band alignment between materials, a fundamental area for the study of heterostructures, allowed us to explore the possibility of the use of some oxides and sulfides (used as windows in photovoltaic cells) as a contact material with  $AgBiS_2$ .

### Key Words

Semi-Conducting Absorber, Photovoltaic, Thermoelectric, Heterostructure, Yield.

## TABLE DES MATIÈRES

# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ EN ARABE .....	iv
RÉSUMÉ EN FRANÇAIS .....	v
RÉSUMÉ EN ANGLAIS .....	vi
TABLE DES MATIÈRES .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	9
LISTE DES TABLEAUX .....	14
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	16
CHAPITRE I LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE .....	20
I.1 L'ÉNERGIE SOLAIRE.....	21
I.2 L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE .....	23
I.3 LA TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAÏQUE .....	27
I.3.1 LES CELLULES DE 1 <sup>ère</sup> GÉNÉRATION .....	27
I.3.2 LES CELLULES DE 2 <sup>ème</sup> GÉNÉRATION.....	28
I.3.3 LES CELLULES DE 3 <sup>ème</sup> GÉNÉRATION.....	29
I.4 LES COUCHES MINCES.....	29
CHAPITRE II THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ .....	34
II.1 PROBLÈME À N CORPS .....	35
II.2 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHAIMER .....	36
II.3 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITÉ ( <i>DFT</i> ).....	38
II.3.1 LES THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN .....	38
II.3.2 LES ÉQUATIONS DE KOHN-SHAM.....	39
II.3.3 LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE ET CORRÉLATION.....	43
II.3.3.1 APPROXIMATION DE LA DENSITÉ LOCALE .....	43
II.3.3.2 APPROXIMATION DU GRADIENT GÉNÉRALISÉ .....	44
II.3.3.3 FONCTIONNELLES HYBRIDES .....	45
CHAPITRE III PROPRIÉTÉS <i>AB INITIO</i> DE AgBiS <sub>2</sub> .....	46
III.1 ORDRE ATOMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE.....	47
III.2 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉNERGÉTIQUES .....	54
III.3 ÉNERGIES DE COHESION ET DE FORMATION.....	57
III.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES.....	59

## TABLE DES MATIÈRES

III.5	DENSITÉ D'ÉTATS .....	63
III.6	PROPRIÉTÉS OPTIQUES .....	65
III.7	PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES .....	71
CHAPITRE IV	ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$ .....	84
IV.1	CARACTÉRISTIQUES PHOTOVOLTAÏQUES.....	85
IV.2	ÉTUDE DES CONTACTS.....	103
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		113
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		117



## LISTE DES FIGURES

# LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

**Figure I.1** Capteurs vitrés sombres (France) d'un chauffe-eau solaire dans lesquels circule le fluide caloporteur. © Seattle.roamer, Flickr, cc by nc nd 2.0.

**Figure I.2** Capteurs cylindro-paraboliques de la centrale électrique hybride solaire-gaz SPPI (Solar Power Plant One) de Hassi R'Mel, W. de Laghouat.

**Figure I.3** Éclairage écologique consistant en le captage de l'énergie solaire par une cellule photovoltaïque et l'utilisation de lampes de faibles puissances (village Ighil Tekhdhivine, W. de Tizi-Ouzou).

**Figure I.4** Formation d'une jonction pn. (a) Diffusion des porteurs de charge. (b) Zone de Charge d'Espace (ZCE) et création du champ électrique E. (c) Variation de l'énergie des électrons à travers la jonction. (d) Variation du potentiel électrique à travers la jonction et formation de la barrière de potentiel.

**Figure I.5** Interaction d'un photon avec un semi-conducteur : (a) création d'une paire électron-trou, (b) création d'une paire électron-trou avec émission d'un phonon, (c) simple transmission du photon.

**Figure I.6** Schéma de base d'une jonction pn montrant comment transformer l'énergie solaire en électricité.

**Figure I.7** Graphe des meilleurs rendements de cellules photovoltaïques édité par le NREL (Laboratoire National des Energies Renouvelables aux États-Unis).

**Figure I.8** Structure de base d'une cellule photovoltaïque en couches minces.

### CHAPITRE III

**Figure III.1** (a) Phase  $\beta$  hexagonale et (b) phase  $\alpha$  cubique de la structure  $AgBiS_2$ . La flèche montre la température de transition de phase de la structure hexagonale vers la structure cubique. Ag, Bi et S sont respectivement représentés par des sphères grise, violette et jaune

**Figure III.2** La structure cubique à faces centrées de soufre (S) avec des sites octaédriques occupés par des atomes d'argent (Ag) et des atomes de bismuth (Bi)

## LISTE DES FIGURES

**Figure III.3** La maille élémentaire tétragonale de la structure cubique à faces centrées de  $AgBiS_2$ .

**Figure III.4 (a)** La super structure cubique avec un ordre particulier des atomes d'argent ( $Ag$ ) et des atomes de bismuth ( $Bi$ ) **(b)** La maille primitive rhomboédrique (groupe d'espace 166, *i.e.*  $R\bar{3}m$ ) de cette super structure.

**Figure III.5 (a)** Prisme de la maille  $H$  à l'intérieur duquel est construite la maille  $R$ . **(b)** Projection des vecteurs de base des deux mailles sur un plan normal à l'axe ternaire. Figure reproduite à partir de

**Figure III.6** La super structure cubique avec un autre ordre différent des atomes d'argent ( $Ag$ ) et des atomes de bismuth ( $Bi$ ) obtenue à partir de la structure de la figure III.4.a par la rotation de deux plans ( $2^{\text{ème}}$  et  $4^{\text{ème}}$ ) autour de l'axe  $z$  d'un angle  $90^\circ$ . La maille primitive est cubique à faces centrées (groupe d'espace 227, *i.e.*  $F\bar{3}dm$ )

**Figure III.7 (a)** La structure chalcopyrite du composé  $AgBiS_2$  (groupe d'espace 122, *i.e.*  $I\bar{4}2d$ ) **(b)** La même structure avec les sites tétraédriques des anions  $S$  occupés par les cations  $Ag$  et  $Bi$ .

**Figure III.8** Courbes énergie-volume des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées

**Figure III.9** Réseaux réciproques et les vecteurs de base correspondant aux différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées. Indiqués aussi, les points de haute symétrie délimitant la zone de Brillouin irréductible. Les directions sélectionnées pour tracer les dispersions électroniques sont également indiquées pour chaque structure en trait gras.

**Figure III-10** Structure de bande des différentes structures de  $AgBiS_2$ . **(a)** chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ), **(b)** cubique #225 ( $Fm\bar{3}m$ ), **(c)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ), **(d)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), **(e)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

**Figure III.11** Densités d'états électroniques des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées : **(a)** chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ), **(b)** cubique #225 ( $Fm\bar{3}m$ ), **(c)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ), **(d)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), **(e)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

**Figure III.12** Coefficient d'absorption des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées : **(a)** chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ), **(b)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ), **(c)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), **(d)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

## LISTE DES FIGURES

**Figure III.13** Fonction diélectrique des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées : **(a)** chalcopryrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ), **(b)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ), **(c)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), **(d)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

**Figure III.14** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $AgBiS_2$  chalcopryrite (#122) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : **(a)** conductivité électrique, **(b)** conductivité thermique électronique, **(c)** coefficient de Seebeck, **(d)** facteur de puissance et **(e)** facteur de mérite.

**Figure III.15** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $AgBiS_2$  hexagonale (#164) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : **(a)** conductivité électrique, **(b)** conductivité thermique électronique, **(c)** coefficient de Seebeck, **(d)** facteur de puissance et **(e)** facteur de mérite.

**Figure III.16** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $AgBiS_2$  rhomboédrique (#166) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : **(a)** conductivité électrique, **(b)** conductivité thermique électronique, **(c)** coefficient de Seebeck, **(d)** facteur de puissance et **(e)** facteur de mérite.

**Figure III.17** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $AgBiS_2$  cubique métallique (#225) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : **(a)** conductivité électrique, **(b)** conductivité thermique électronique, **(c)** coefficient de Seebeck, **(d)** facteur de puissance et **(e)** facteur de mérite.

**Figure III.18** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $AgBiS_2$  cubique (#227) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : **(a)** conductivité électrique, **(b)** conductivité thermique électronique, **(c)** coefficient de Seebeck, **(d)** facteur de puissance et **(e)** facteur de mérite.

## CHAPITRE IV

**Figure IV.1** Limite d'efficacité théorique maximale de Shockley et Queisser.

**Figure IV.2** Géométrie d'une cellule solaire **(a)** Surface avant texturée et surface arrière réfléchissante (TR), **(b)** Surface avant plane et surface arrière réfléchissante (PR), **(c)** Surface avant plane et surface arrière absorbante (PA).

**Figure IV.3** Cellule solaire recevant un rayonnement du soleil.

## LISTE DES FIGURES

**Figure IV.4** Spectre solaire : Densité énergétique des photons en fonction de la longueur d'onde des photons.

**Figure IV.5** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure chalcopyrite (#122).

**Figure IV.6** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure hexagonale (#164).

**Figure IV.7** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure rhomboédrique (#166).

**Figure IV.8** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure cubique à face centrée (#227).

**Figure IV.9** Efficacité *SLME* en fonction de la géométrie de la cellule pour les structures #122, #164, #166 et #227.

**Figure IV.10** Comparaison des efficacités *SLME* de Yu et Zunger et théorique de Shockley et Queisser des structures #122, #164, #166, #227.

**Figure IV.11** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #122 pour une géométrie PR.

**Figure IV.12** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #164 pour une géométrie PR.

**Figure IV.13** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #166 pour une géométrie PR.

**Figure IV.14** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #227 pour une géométrie PR.

**Figure IV.15** Les trois types d'hétérojonctions. **(a)** Type I : écart de chevauchement ou *straddling gap*, **(b)** Type II : écart décalé ou *staggered gap*, **(c)** Type III : écart brisé ou *broken gap*.

**Figure IV.16** Séparation des porteurs de charges à l'interface d'une hétérojonction à alignement de bande de type II.

## LISTE DES FIGURES

**Figure IV.17** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#164) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ . La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

**Figure IV.18** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#122) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ . La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

**Figure IV.19** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#166) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ . La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

**Figure IV.20** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#227) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ . La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

## LISTE DES TABLEAUX

# LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I

**Tableau I.1** Rendements de cellules photovoltaïques en couches minces à base de différents matériaux absorbeurs.

### CHAPITRE III

**Tableau III.1** Passage entre mailles hexagonale et rhomboédrique.

**Tableau III.2** Paramètres et angles de maille des différentes structures étudiées

**Tableau III.3** Transitions de phase possibles entre les différentes structures de  $AgBiS_2$

**Tableau III.4** Énergies de formation et de cohésion et modules d'élasticité à la compression isostatique des différentes structures étudiées. Les modules d'élasticité à la compression isostatique  $B$  (ou *bulk modulus*) et leurs dérivés par rapport à la pression  $B'$ .

**Tableau III.5** Énergies du gap  $E_g$  des différentes structures de  $AgBiS_2$

**Tableau III.6** Constantes diélectriques statiques, indices de réfraction statiques et seuils d'absorption des différentes structures de  $AgBiS_2$

### CHAPITRE IV

**Tableau IV.1** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #122 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

**Tableau IV.2** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #164 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

**Tableau IV.3** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #166 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

**Tableau IV.4** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #227 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau IV.5** Courant de recombinaison électron-trou et taux de recombinaisons radiatives des structures #122, #164, #166, #227.

**Tableau IV.6** Comparaison des efficacités *SLME* de Yu et Zunger et théorique de Shockley et Queisser (à partir de la figure IV.1) des structures #122, #164, #166, #227 pour  $L = 0.5 \mu m$ .

**Tableau IV.7** Comparaison des efficacités *SLME* (en %) pour certaines épaisseurs de couche d'absorption pour les structures #122, #164, #166, #227 et pour une géométrie PR.

**Tableau IV.8** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#164) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_g$  est le gap fondamental et  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

**Tableau IV.9** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#122) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

**Tableau IV.10** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#166) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

**Tableau IV.11** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#227) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

D'après le rapport de l'agence internationale de l'énergie de 2020 [1], la production d'électricité représente à peu près le cinquième de l'énergie mondiale consommée. En se référant à ce rapport, l'énergie mondiale consommée a largement dépassée aujourd'hui les  $10^4$  *Mtoe* (*Million tons oil equivalent* ou million de tonnes d'équivalent pétrole). Ce qui correspond à peu près à  $10^5$  *TWh* (térawatts-heure) par an. Notons que 1 *toe* équivaut à  $1.163 \cdot 10^{-5}$  *TWh*. Pour faire face à cette demande, les principales sources de production ont été la transformation de combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon en énergie. Le modèle de production/distribution centralisé de l'électricité prédomine encore aujourd'hui avec d'un côté le producteur et de l'autre le consommateur reliés à travers un réseau électrique. Ce modèle favorise évidemment les grosses unités de production comme les centrales nucléaires, les centrales à gaz ou au charbon et donc une consommation irrationnelle de nos ressources fossiles [2].

L'utilisation des combustibles fossiles de manière intensive et à grande échelle n'est pas sans conséquence sur l'environnement puisque l'exploitation intense de ces ressources conduit à une hausse des émissions de gaz à effet de serre (principalement du  $CO_2$ ). L'effet de serre, comme son nom l'indique, conduit à une augmentation des températures atmosphériques moyennes provoquant ainsi une fonte massive de neige et de glace et une élévation du niveau des océans. De plus la combustion des énergies fossiles dégage des oxydes d'azote, de soufre et de carbone ainsi que des hydrocarbures mal brûlés, du plomb, des suies, des minéraux lourds, *etc...* [3]. Les problèmes de santé engendrés par cette pollution chez les humains deviennent de plus en plus graves. Il apparait donc risqué d'un point de vue environnemental et plus généralement d'un point de vue sociétal (*i.e.* structurel, fonctionnel ou organisationnel) de continuer sur cette voie. Il est donc nécessaire de recourir prioritairement aux énergies renouvelables moins polluantes et qui offrent des possibilités d'établir un développement durable pour toute l'humanité, *i.e.* satisfaire les besoins actuels, sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire les leurs.

Les énergies renouvelables sont basées sur l'exploitation d'un flux (soleil, vent, eau). Parmi elles, l'énergie solaire offre un gigantesque gisement énergétique car chaque année la terre reçoit du soleil plusieurs milliers de fois la production d'énergie mondiale annuelle [4]. Cette matière première est gratuite mais reste encore une énergie relativement coûteuse à collecter et à utiliser que les progrès technologiques tentent encore d'élargir, particulièrement



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

dans la filière photovoltaïque. En plus de son caractère renouvelable et écologique, l'énergie solaire photovoltaïque est extrêmement modulable. En effet, il est possible de concevoir des centrales électriques photovoltaïques de plusieurs centaines de mégawatts-crête ( $MWc$ ), tout comme des alimentations pour dispositifs autonomes en énergie, dont la surface peut descendre jusqu'à quelques  $cm^2$ . Dans le cas des dispositifs nomades, le photovoltaïque est très prometteur car l'énergie solaire est disponible en tout point du globe. De plus, comparée à d'autres formes de production d'énergie (éolien, solaire thermique ou thermodynamique, biomasse *etc...*), le photovoltaïque nécessite relativement peu de matière et de volume. Par exemple aucun élément mécanique mobile n'est indispensable, ce qui exclut les problèmes d'usure.

Ainsi, les applications du photovoltaïque en tant que source d'énergie autonomes sont aujourd'hui diversifiées. Cela inclut des objets de petite dimensions ayant une faible consommation, tels que les chargeurs d'appareils électroniques nomades, les alarmes et autres capteurs, ou encore l'éclairage [5]. Mais le photovoltaïque est aussi de plus en plus utilisé comme source d'énergie pour des objets plus grands tels que les véhicules. Initialement utilisé comme source complémentaire pour les équipements électriques d'automobiles, de bateaux ou d'avions, son utilisation comme source principale a aussi été démontrée sur ces mêmes types d'appareils équipés de moteurs électriques. Le photovoltaïque a aussi pour avantage de pouvoir être intégré directement aux bâtiments (*Building Integrated Photo Voltaic, BIPV*) afin de générer l'électricité directement sur place et d'utiliser le moins d'espace possible. Enfin comme son application initiale concernait l'alimentation de satellites et autres équipements du domaine spatiale, le photovoltaïque est particulièrement adapté à ce champ d'applications grâce à l'encombrement et au poids limités et à la disponibilité de l'énergie solaire en dehors de l'atmosphère terrestre [6].

L'énergie photovoltaïque vit actuellement un tournant dans son développement industriel et économique. En quelques années, l'énergie photovoltaïque est passée du statut d'utopie à celui d'un acteur clé de la production d'énergie. En effet, la parité réseau (situation dans laquelle le prix des énergies renouvelables électriques s'abaisse en-dessous de celui du marché de détail de l'électricité) est déjà d'actualité dans beaucoup de pays européens comme l'Italie, l'Espagne et la France [7]. Ainsi, l'énergie photovoltaïque est en passe de devenir une alternative réelle aux autres sources d'énergie. La réduction des coûts a été permise par la maîtrise des technologies de fabrication des panneaux photovoltaïques et le développement des productions à grande échelle. Toutefois, la réduction des coûts permet aujourd'hui d'envisager la transition

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

énergétique vers une source d'énergie propre, inscrite dans la démarche de développement durable. Le rôle de la recherche est d'accompagner la dynamique initiée en permettant de trouver des solutions scientifiques aux technologies actuelles. Cette thèse s'inscrit dans cette démarche en proposant l'étude de nouveaux matériaux absorbeurs destinés à la technologie de conversion photovoltaïque en couches minces.

Durant les quelques années qu'a duré cette thèse, notre recherche a été de comprendre les propriétés fondamentales de matériaux complexes en utilisant des méthodes *ab initio*. Ces matériaux sont principalement de nouveaux semi-conducteurs ternaires à base de chalcogénures qui sont d'un grand intérêt pour les dispositifs infrarouges, les applications thermoélectriques et le photovoltaïque solaire. La compréhension fondamentale de ces nouveaux matériaux est capitale pour expliquer, prédire et optimiser les propriétés de ces matériaux, et suggérer de nouveaux matériaux avec des performances améliorées. Découvert il y a près de 70 ans, les chalcogénures  $I - V - VI_2$  n'ont eu aucun intérêt pour le photovoltaïque. Depuis quelques années un fort regain d'intérêt pour ces matériaux a été constaté. De nouveaux matériaux semi-conducteurs avec des propriétés taillées sur mesure peuvent être conçus théoriquement en se basant sur notre compréhension de la relation entre structures atomique et électronique ainsi que la nature des états électroniques au voisinage de la région du gap. Dans cette thèse, nous avons étudié et réalisé cette idée pour le chalcogénure ternaire  $AgBiS_2$  devenu très intéressant comme composant absorbeur dans les cellules photovoltaïques.

La suite de ce document va s'organiser comme suit. Tout d'abord, le premier chapitre est consacré à la description des énergies renouvelables solaires en général et de l'énergie solaire photovoltaïque en particulier. L'accent a été mis sur l'effet photovoltaïque et les enjeux qui y sont liés. Ceci nous permettra d'établir les bases pour appréhender le contexte de cette thèse.

Dans le second chapitre, nous introduisons les méthodes théoriques utilisées dans le présent travail. Nous commencerons par la description du problème à N corps quantiques. Nous enchaînerons sur la description détaillée des différentes méthodes et approximations pouvant rendre possible la résolution de ce problème. Nous terminerons enfin par une description exhaustive de la théorie de la fonctionnelle densité et son importance capitale pour accéder à la structure électronique des matériaux.

Le chapitre trois expose les résultats obtenus sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du chalcogénure ternaire  $AgBiS_2$ . Ces premiers calculs servent de bases pour la détermination de ses propriétés photovoltaïques. Bien que le but premier de cette thèse n'était pas d'étudier les propriétés thermoélectriques de  $AgBiS_2$ , il nous a semblé intéressant de s'aventurer dans l'évaluation du potentiel thermoélectrique de ce matériau. Donc avant

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

d'aborder les propriétés photovoltaïques à proprement dites dans le chapitre *IV*, nous exposerons dans la dernière partie de ce chapitre les propriétés thermoélectriques de  $AgBiS_2$ .

Le chapitre quatre est consacré à l'étude de l'effet photovoltaïque dans le chalcogénure ternaire  $AgBiS_2$ . Nous calculons et déterminons dans ce chapitre le potentiel de conversion de puissance du composant absorbeur  $AgBiS_2$ . Pour évaluer ce potentiel de conversion nous utilisons une métrique dite *SLME* (*i.e. Spectroscopic Limited Maximum Efficiency*). Nous discuterons aussi des avantages de cette méthode qui permet également de prendre en compte les propriétés intrinsèques des matériaux semi-conducteurs. Nous terminerons le chapitre par une étude des contacts possibles que pourrait avoir  $AgBiS_2$  avec quelques oxydes et sulfures employés comme fenêtres dans les cellules photovoltaïques.

Pour achever ce manuscrit, nous donnerons une conclusion générale de tout le travail de recherche qui a été réalisé au cours de cette thèse.

# CHAPITRE I LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

Quel que soit l'angle sous lequel on considère la vie sur terre, l'omniprésence du soleil est évidente (« C'est lui qui a fait du soleil une clarté et de la lune une lumière, et Il en a déterminé les phases afin que vous sachiez le nombre des années et le calcul du temps. Allah n'a créé cela qu'en toute vérité. Il expose les signes pour les gens doués de savoir », sourate yunus, aya 5). Tout ou presque de ce qui conditionne la situation des terriens, de la vie à la surface de la terre et de son approvisionnement en énergie lui est imputable. La science a bien des raisons de s'intéresser au soleil. Notre étoile est avant tout une fabuleuse machine nucléaire, qui en transformant son hydrogène en hélium nous fournit lumière, chaleur et énergie. Depuis longtemps, les scientifiques rêvent de reproduire et de contrôler sur terre des réactions thermonucléaires comparables à celles qui s'enchaînent au centre du soleil. Le siècle qui débute devrait, en théorie, les voir toucher au but et transformer en réalité l'espoir de disposer avec la fusion d'une source d'énergie presque inépuisable à condition d'en faire une source sûre et sans déchets.

D'autres chercheurs sont également à la pointe du développement de nouvelles technologies de l'énergie, entre autres des systèmes de conversion de rayonnement solaire en électricité. Si la planète veut un développement durable pour tous ses habitants, elle doit diminuer le recours aux énergies fossiles au bénéfice des énergies les moins polluantes et dévoreuses de ressources. L'énergie solaire est la seule à offrir des perspectives suffisantes à cet égard. Les atouts principaux de l'énergie solaire sont une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. Elle dispose en dépit de ses limitations intrinsèques d'un potentiel énorme que les progrès technologiques tentent encore d'élargir, particulièrement dans la filière photovoltaïque. Le solaire photovoltaïque est l'une des technologies les plus prometteuses pour récupérer cette énergie. Après avoir connu plusieurs développements, plusieurs technologies photovoltaïques ont émergé à ce jour dont les cellules en couches minces présentent des avantages plus qu'intéressants.

Ce premier chapitre aura pour but de rappeler les principes fondamentaux mis en jeu lors de la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque. Il convient ensuite de rappeler les différentes filières photovoltaïques. Enfin nous nous intéresserons aux cellules solaires en couches minces et en particulier aux cellules à base de nouveaux matériaux absorbeurs.

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

### I.1 L'ÉNERGIE SOLAIRE

En dépit de son intermittence, l'énergie solaire est une ressource inépuisable, géographiquement accessible et bien répartie sur la planète. Son potentiel théorique, énorme, représente plusieurs milliers de fois la consommation énergétique mondiale [4]. De l'équateur jusqu'aux zones de latitude  $35^\circ$  nord ou sud, région nommée ceinture du soleil (*sunbelt* en anglais), ce potentiel est intéressant tout au long de l'année (l'Algérie se situe entre les latitudes  $23^\circ$  et  $36^\circ$  nord). Au-delà, la saisonnalité devient plus marquée, et si la ressource demeure importante en été, des solutions d'appoint deviennent nécessaires l'hiver. Plusieurs technologies ont été développées pour récupérer l'énergie solaire, celles du solaire thermique, du solaire thermodynamique et du solaire photovoltaïque.

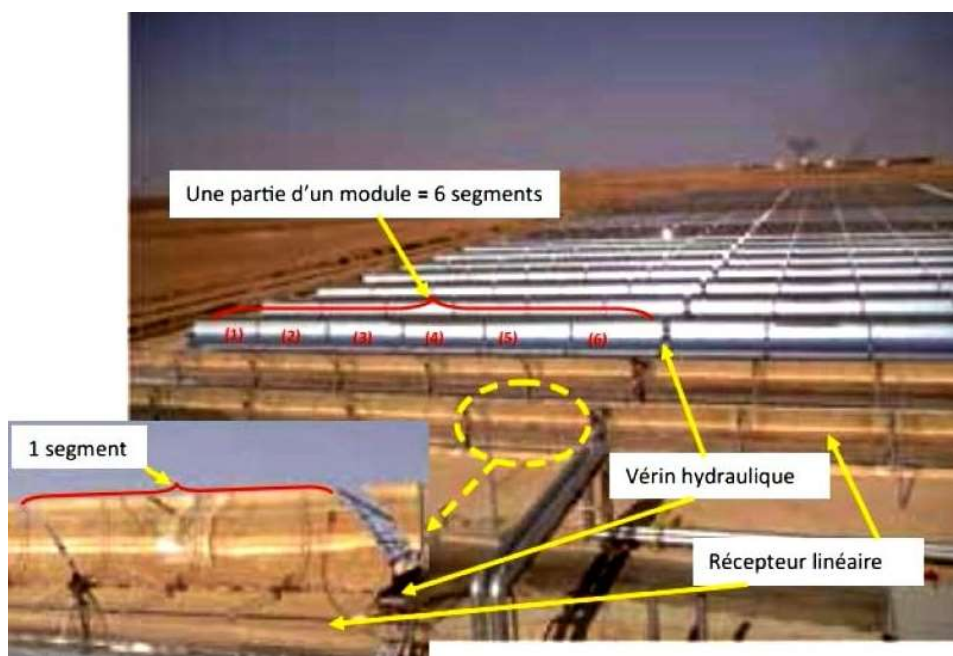
L'énergie solaire thermique est la première manière de valoriser l'énergie solaire. Elle consiste à l'utiliser pour des applications thermiques, c'est-à-dire pour le chauffage de l'eau sanitaire ou des locaux. Pour ces utilisations, on utilise le plus souvent des capteurs thermiques vitrés pour piéger les rayons du soleil, voir figure I.1. Ces rayons solaires vont transmettre leur énergie à des absorbeurs métalliques, lesquels réchauffent un réseau de tuyaux de cuivre où circule un fluide caloporteur. Cet échangeur chauffe à son tour l'eau stockée dans un cumulus pour avoir de l'eau chaude sanitaire ou de chauffage.



**Figure I.1** Capteurs vitrés sombres (France) d'un chauffe-eau solaire dans lesquels circule le fluide caloporteur. © Seattle.roamer, Flickr, cc by nc nd 2.0

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

La deuxième manière de valoriser l'énergie solaire est l'électricité solaire thermodynamique, figure I.2. Elle est obtenue en concentrant le rayonnement solaire au foyer d'un concentrateur optique afin d'obtenir des températures élevées. Ce principe utilise des capteurs paraboliques, cylindro-paraboliques, ou des centrales dites à tour avec une multitude d'héliostats orientables (dispositifs permettant de suivre la course du soleil) pour réfléchir l'énergie solaire sur une chaudière unique située sur une tour. Il permet le réchauffement de fluides caloporteurs dans une gamme de températures élevées. Ceux-ci viennent ensuite chauffer de la vapeur d'eau, qui entraîne un turboalternateur, comme dans les centrales thermiques conventionnelles.



**Figure I.2** Capteurs cylindro-paraboliques de la centrale électrique hybride solaire-gaz SPPI (Solar Power Plant One) de Hassi R'Mel, W. de Laghouat

Une troisième manière, beaucoup plus intéressante, de valoriser l'énergie solaire est l'électricité solaire photovoltaïque, figure I.3. Elle consiste à utiliser la conversion directe de la lumière en électricité par effet photovoltaïque découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en collaboration avec son père Antoine César Becquerel [8]. Il avait noté « qu'une chaîne d'éléments conducteurs d'électricité donnait naissance à un courant électrique spontané lorsqu'elle était éclairée par la lumière ».



**Figure I.3** Éclairage écologique consistant en le captage de l'énergie solaire par une cellule photovoltaïque et l'utilisation de lampes de faibles puissances (village Ighil Tekhdhivine, W. Tizi-Ouzou). <https://portail.cder.dz/2019/07/31/eclairage-ecologique-pour-le-village-ighil-tekhdhivine/>

### I.2 L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

Cependant, ce n'est qu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que la découverte de Becquerel a pour la première fois été utilisée pour produire une cellule photovoltaïque, l'unité de base d'un panneau solaire. En effet, cette prouesse a été réalisée par Charles Fritts en 1883 [9]. Sur un substrat métallique de  $30 \text{ cm}^2$  il fonda un film mince de sélénium (Se) et pressa une feuille d'or en arrière comme contact. Il nota que « le courant engendré par ce dispositif pouvait être stocké dans des batteries ou transmis sur une distance pour être utilisé ». Le projet a été arrêté à ce stade, car l'or et le sélénium sont des matériaux coûteux. Par ailleurs, le rendement de la cellule était faible, de l'ordre de 1 %. Cet homme avait prévu la technologie et les applications PV actuelles il y a plus de cent trente ans.

La recherche moderne en photovoltaïque solaire a commencé dans les années cinquante du siècle précédent. En 1954 des chercheurs des laboratoires Bell aux États-Unis ont découvert accidentellement qu'une diode à jonction  $pn$  générait une tension lorsque la lumière était allumée. Moins d'un an après, une cellule solaire à base d'une jonction  $pn$  à silicium a été fabriquée par la même équipe affichant un rendement de 6 % [10]. Sa première application est née en 1956 pour l'alimentation des satellites géostationnaires. En 1957, les russes (ex URSS) ont été les premiers à avoir équipé leur satellite sputnik II avec des cellules à silicium [11].

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

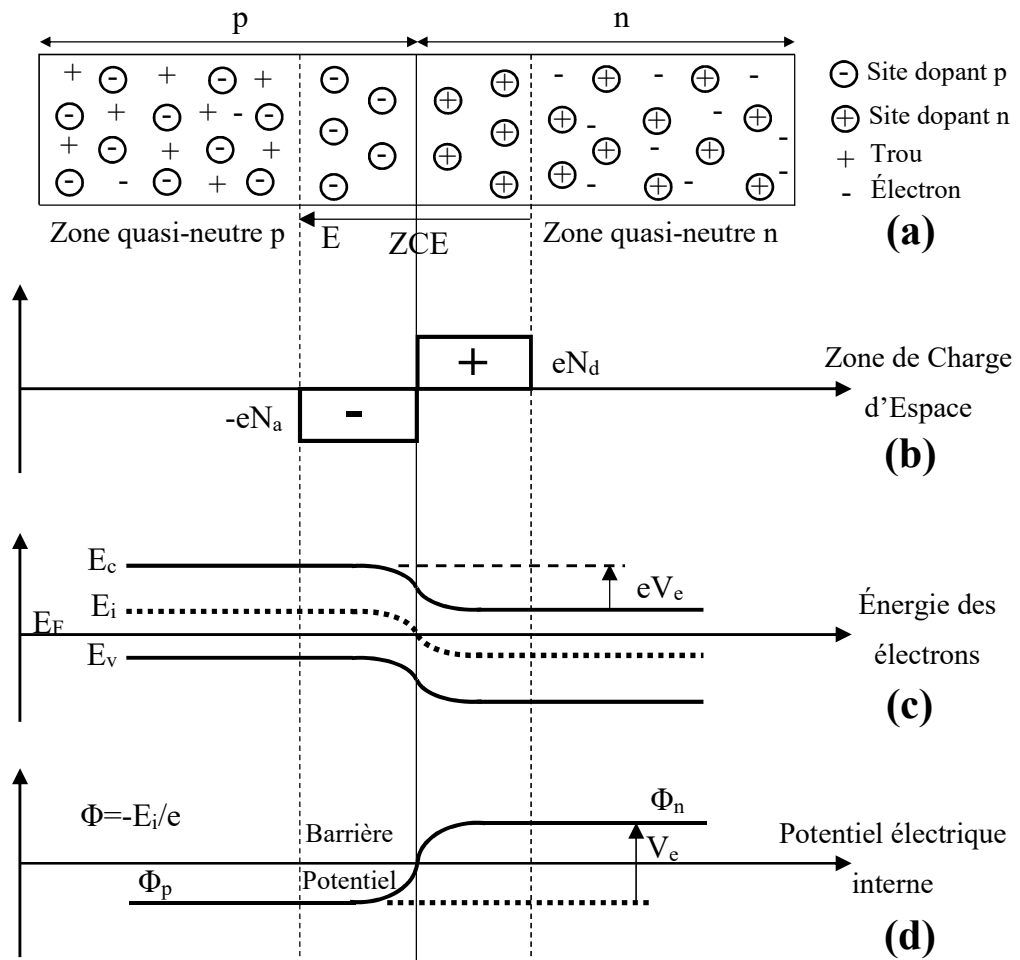
Quant aux américains, c'est seulement une année plus tard (en 1958) qu'ils ont équipé leur premier satellite vanguard I avec une alimentation photovoltaïque de cellules à silicium cristallin [12].

Le silicium a été choisi au départ pour ses propriétés électroniques, caractérisées par la présence de quatre électrons sur sa couche périphérique (colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev). Dans le silicium solide, chaque atome est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un des électrons ne participe pas aux liaisons ; il peut donc se déplacer sur le réseau. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur est dit dopé de type n. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple), il manque un électron pour réaliser toutes les liaisons, manque qu'un électron peut venir combler. On dit alors qu'il y a conduction par un trou, et le semi-conducteur est dit dopé de type p.

Lorsqu'un semi-conducteur de type n est mis en contact avec un semi-conducteur de type p, la différence de concentration entre les porteurs de charge des régions n (concentration  $N_d$ ) et p (concentration  $N_a$ ) va induire la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser localement la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p en laissant derrière eux des atomes ionisés positifs. Il en est de même des trous de la région p qui diffusent vers la région n laissant derrière eux des atomes ionisés négatifs. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement (figure I.4-a). Il apparaît alors au niveau de l'interface une zone contenant des charges fixes positives et négatives appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Dans cette zone il se crée donc un champ électrique qui va s'opposer à la diffusion des porteurs de charge (séparation des électrons et des trous) et conduit chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (figure I.4-b). Un état d'équilibre s'établit et une jonction a été créée. Si les deux semi-conducteurs sont de même matériau, la jonction créée est dite homojonction. Dans le cas contraire on parle d'hétérojonction. Les niveaux de Fermi des deux régions s'égalisent en provoquant une courbure du diagramme des bandes (figure I.4-c). Une barrière de potentiel est alors créée au niveau de la jonction (figure I.4-d). Lorsque cette jonction est éclairée, les nouveaux porteurs issus de l'absorption de photons sont immédiatement séparés par le champ électrique  $E$  créant ainsi un courant photo généré de signe opposé au courant de diffusion.



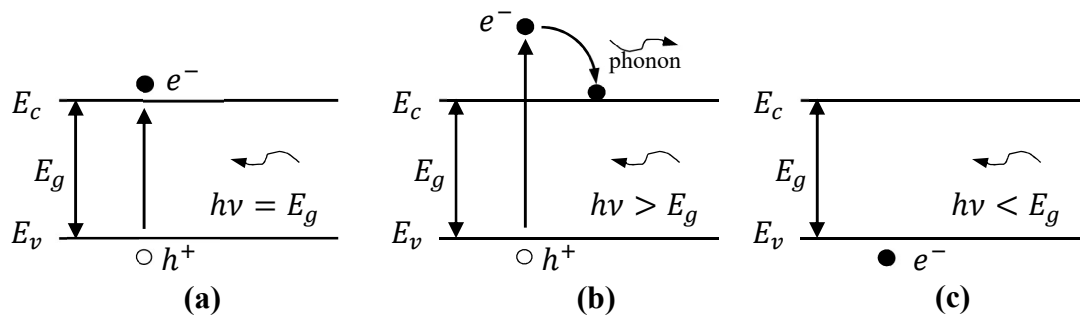
## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE



**Figure I.4** Formation d'une jonction pn. (a) Diffusion des porteurs de charge. (b) Zone de Charge d'Espace (ZCE) et création d'un champ électrique E. (c) Variation de l'énergie des électrons à travers la jonction. (d) Variation du potentiel électrique à travers la jonction et formation d'une barrière de potentiel.

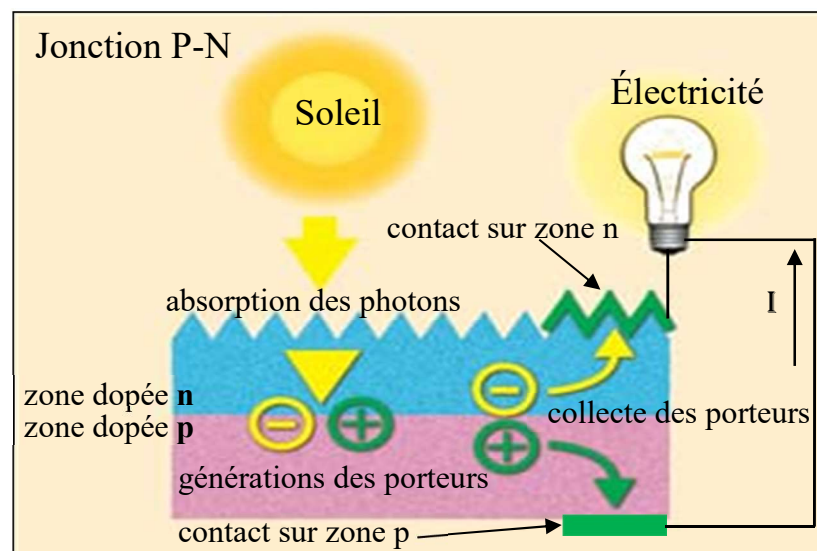
L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires (elles-mêmes regroupées en modules puis en panneaux) pour convertir directement les rayons solaires en électricité implique la production et le transport de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière dans un matériau semi-conducteur. Chaque photon d'énergie  $h\nu$  égale ou supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  est absorbé par un électron. Cette énergie permet de mettre en mouvement l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi une paire électron-trou (figure I.5-a), l'excès d'énergie est restitué sous forme de chaleur ou émission d'un phonon (figure I.5-b). Lorsque l'énergie  $h\nu$  du photon est inférieure à la largeur de bande interdite  $E_g$ , le photon est simplement transmis à travers le semi-conducteur (figure I.5-c).

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE



**Figure I.5** Interaction d'un photon avec un semi-conducteur : (a) création d'une paire électron-trou, (b) création d'une paire électron-trou avec émission d'un phonon, (c) simple transmission du photon

En ajoutant des contacts métalliques entre les zones n et p, c'est une diode qui est obtenue. Lorsque cette diode est éclairée, les photons sont absorbés par le matériau et chaque photon donne naissance à un électron et à un trou. Les paires électron-trou créées vont tendre vers leur point d'équilibre et vont alors chercher à se recombiner. La jonction de la diode a pour rôle de séparer les électrons et les trous, donnant naissance à une différence de potentiel entre les contacts n et p, et un courant photo-généré  $I$  circule si une résistance est placée entre les contacts de la diode (figure I.6).



**Figure I.6** Schéma de base d'une jonction pn montrant comment transformer l'énergie solaire en électricité

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

Les premiers développements terrestres à grande échelle se produisirent dans les années quatre-vingt pour l'alimentation électrique de sites isolés, avec des usages professionnels comme le balisage ou les radio-émetteurs, et des usages domestiques tels que l'éclairage, l'audiovisuel et le pompage. Les centrales photovoltaïques pour la production d'électricité sur les réseaux électriques apparaissent quant à elles à partir des années quatre-vingt-dix. Elles utilisent des onduleurs pour convertir le courant continu en courant alternatif, d'abord dans des unités de quelques kW puis à l'échelle du MW atteignant actuellement la gamme du GW, particulièrement dans les pays de la ceinture du soleil. La fiabilité des panneaux solaires photovoltaïques est l'un des facteurs clés de l'expansion de cette technologie, faisant la démonstration de durées de vie supérieures à trente ans et d'un besoin d'entretien particulièrement faible. Le photovoltaïque solaire devient alors l'une des technologies les plus prometteuses pour récupérer l'énergie solaire [13].

### I.3 LA TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAÏQUE

L'éventail des technologies photovoltaïques est large. Néanmoins on peut distinguer deux grandes familles de matériaux utilisés dans les filières photovoltaïques :

- Les matériaux solides cristallisés (bulk)
- Les couches minces solides

Après avoir connu de nombreux développements, plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Elles peuvent se classer en trois filières :

#### I.3.1 LES CELLULES DE 1<sup>ère</sup> GÉNÉRATION

Généralement les cellules solaires de première génération incluent : 1. les cellules solaires à mono cristal, 2. les cellules solaires à poly cristal. Ces cellules sont les deux types de technologies les plus anciennement utilisées. Elles dominent encore aujourd'hui le marché mondial du photovoltaïque grâce à leur rendement élevé (> 22%) [14]. Les cellules de première génération sont construites avec des plaquettes (en anglais *wafer*). Les deux types de cellules de cette génération diffèrent par le degré de cristallisation du semi-conducteur utilisé (majoritairement du silicium). Si la plaquette constitue un seul cristal la cellule solaire est dite mono cristalline. Par contre si la plaquette constitue un ensemble de grains cristallins, visible à l'œil nu, alors la cellule est dite multi cristalline. Malgré le fait que les cellules multi cristallines sont moins onéreuses et plus simple à fabriquer que les cellules mono cristallines, ces dernières sont les plus efficaces. Les cellules à silicium, dite de première génération, constituent la technologie de référence. Les panneaux solaires au silicium dominent encore

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

aujourd'hui le marché mondial du photovoltaïque (80 % des panneaux sur le marché). Elles sont construites avec des plaquettes de silicium dont l'épaisseur varie de 100 à 300 microns.

Les avantages et les inconvénients de cette technologie basée essentiellement sur le silicium sont [15]

Avantages :

- Le silicium est très abondant dans la croûte terrestre
- Il se dope facilement avec du bore et du phosphore
- Son oxyde naturel  $SiO_2$  possède d'excellentes propriétés électroniques
- Sa technologie de production est très bien maîtrisée
- Le rendement des cellules à silicium est assez élevé
- La durée de vie des panneaux solaire au silicium est assez longue

Inconvénients :

- Un coût de fabrication élevé
- Une performance qui diminue fortement avec l'augmentation de la température des modules
- Une performance qui diminue fortement avec la faiblesse de l'éclairement (cela est pénalisant pour l'emploi sous lumière artificielle)
- Pas de flexibilité des modules (rigidité des surfaces)
- Pour absorber majoritairement l'énergie reçue, il faut des épaisseurs supérieures à  $100 \mu m$ . Comparée à la technologie des couches minces, que nous verrons par la suite, cela fait une énorme différence.

### I.3.2 LES CELLULES DE 2<sup>ème</sup> GÉNÉRATION

Les cellules solaires de seconde génération sont celles réalisées en couches minces. Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs, d'une épaisseur de un à quelques microns, sur un substrat rigide ou souple. Les cellules solaires de seconde génération sont axées sur : 1. les cellules solaires à silicium amorphe (a-Si), 2. les cellules solaires à silicium micro cristallin (mc-Si), 3. les cellules solaires à CdTe et CdS (tellure et sulfure de cadmium), 4. les cellules solaires à CIS (cuivre-indium-sélénium), CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ou CIGSSe (cuivre-indium-gallium-soufre-sélénium) et 5. les cellules solaires à CZTSSe (cuivre-zinc-étain-soufre-sélénium).

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

Les cellules en couches minces présentent des avantages plus que significatifs. En effet l'utilisation de verre de faible qualité ou de polymère comme substrat sur lesquelles on dépose une mince couche active permet de simplifier les processus de fabrication et de réduire leurs coûts. Les substrats souples permettent ainsi une flexibilité des produits finis. Les couches minces permettent aussi la possibilité d'obtenir des panneaux solaires de grandes dimensions intégrables aux fenêtres, voitures et immeubles.

À l'opposé de tous ces avantages, en plus de la rareté (*e.g.* Te, In) et de la toxicité (*e.g.* Pb, Cd) de certains matériaux utilisés dans la technologie couches minces, le rendement des cellules de deuxième génération reste encore inférieur aux cellules de la première génération (~ 13%) [14].

### I.3.3 LES CELLULES DE 3<sup>ème</sup> GÉNÉRATION

Les cellules solaires de troisième génération sont fabriquées à partir de nano cristaux, polymères et pigments photosensibles. Ces cellules ont un rendement théorique très élevé (> 30%) mais sont encore au stade de recherche et de développement [16]. Elles manquent de stabilité dans le temps et leurs durées de vie sont encore trop courtes pour des applications concrètes en photovoltaïque.

Les panneaux photovoltaïques à concentration (construits à base de matériaux comme l'arséniure de gallium *GaAs*) font aussi partie de la 3<sup>ème</sup> génération. Ces systèmes composés de modules solaires photovoltaïques et d'une série de dispositifs optiques (lentilles et miroirs) de concentration de l'énergie solaire et de trackers pour suivre la course du soleil. Ils nécessitent, en plus, des systèmes de refroidissement des cellules photovoltaïques lorsque leurs températures deviennent élevées.

## I.4 LES COUCHES MINCES

Les cellules solaires de première génération utilisaient du silicium cristallin pour absorber la lumière. En plus de son abondance, la technologie et les processus de fabrication de la filière du silicium sont maîtrisés et bien rodés. Le marché mondial du photovoltaïque est encore aujourd'hui dominé par la technologie de première génération des cellules solaires basées sur le silicium. Mais l'inconvénient majeur du silicium est son coût élevé. Pour fabriquer une cellule solaire au silicium, il faut une grande quantité de silicium pur car les épaisseurs nécessaires pour absorber une quantité de lumière suffisante doivent être supérieure à 100  $\mu m$ . Pour atteindre des rendements élevés l'épaisseur du matériau absorbeur peut atteindre parfois 300  $\mu m$ , ce qui entraîne des coûts de matière première élevés.

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

Les cellules dites de deuxième génération utilisent des matériaux absorbeurs en couches minces ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport à celui du silicium cristallin. Cela a permis d'utiliser moins de matière première et l'épaisseur du matériau absorbeur a été drastiquement diminuée pour atteindre quelques micromètres. Comme il a été indiqué dans la section 1.3.2, les principaux matériaux absorbeurs utilisés dans la technologie couches minces sont le silicium amorphe (a-Si), le silicium micro cristallin (mc-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et le sulfure de cadmium (CdS), le CIS (cuivre-indium-sélénium), le CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ou le CIGSSe (cuivre-indium-gallium-soufre-sélénium) et le CZTSSe (cuivre-zinc-étain-soufre-sélénium). Le GaAs a aussi montré des performances exceptionnelles comme matériau absorbeur en couche mince [14]. Le tableau I.1 récapitule ces performances en laboratoire pour les cellules photovoltaïques simple jonction en couches minces dans les conditions standard de test (*STC* [17]).

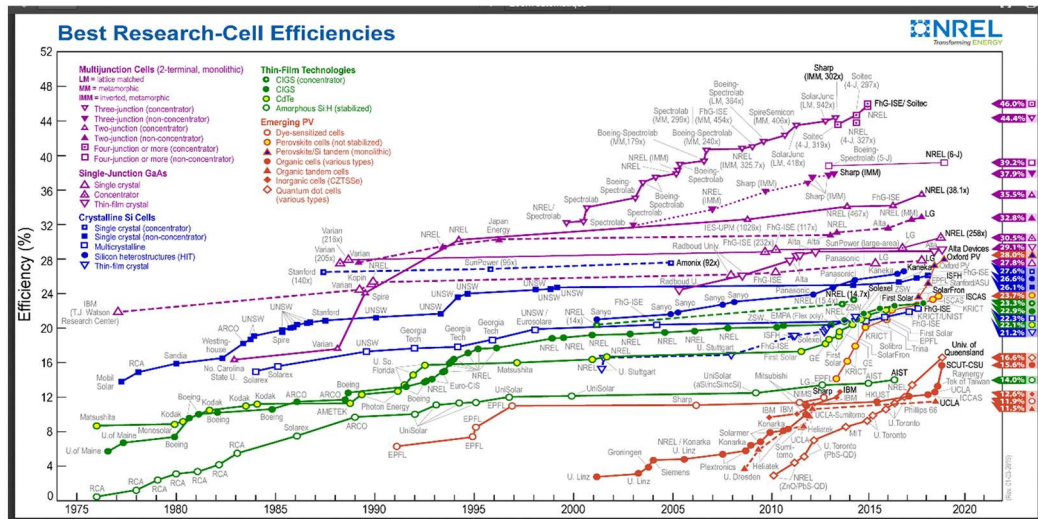
Matériau	Rendement (%)
GaAs	29.1
CIGS	22.9
CdTe	21.0
CZTSSe	11.3
CZTS	10.0
a-Si	10.2
mc-Si	11.9

**Tableau I.1** Rendements de cellules photovoltaïques en couches minces à base de différents matériaux absorbeurs [14].

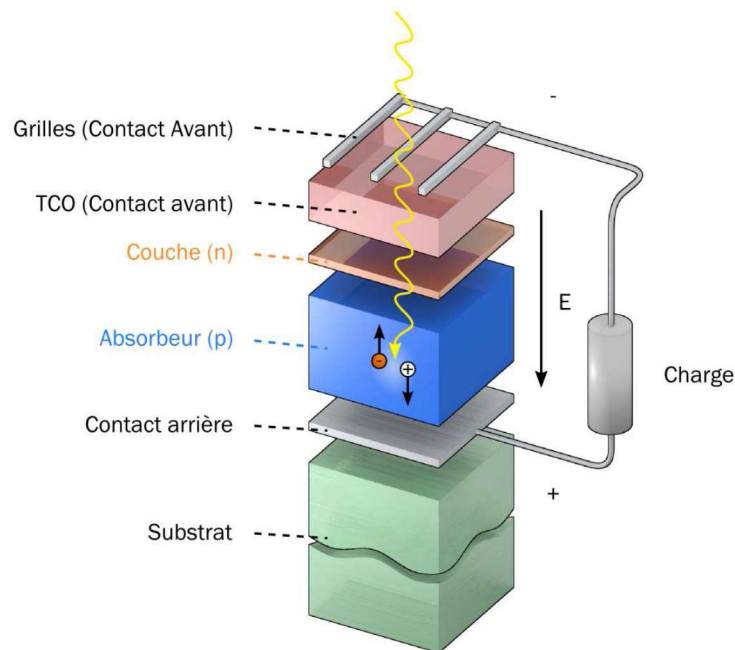
Si nous regardons le graphe des meilleurs rendements de cellules photovoltaïques édité par le laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) [16] aux États-Unis (figure I.7), nous remarquerons alors que la maturation des technologies est lente, et ce particulièrement pour les couches minces. On constate ainsi que cette évolution est de l'ordre de plusieurs décennies, mais les rendements continuent de s'améliorer.

Avec une part de marché supérieure à 17 % en 2019 [18], les couches minces sont devenues une technologie incontournable pour répondre aux besoins du marché photovoltaïque mondial. Cependant le développement du photovoltaïque en couche mince dépendra du coût des technologies et de la disponibilité des matériaux.

# CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE



**Figure I.7** Graphe des meilleurs rendements de cellules photovoltaïques édité par le NREL (Laboratoire National des Energies Renouvelables aux États-Unis) [16].



**Figure I.8** Structure de base d'une cellule photovoltaïque en couches minces [6].

## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

Il y a dix ans les couches minces sont déjà devenues plus intéressantes économiquement que les couches épaisses. Aujourd'hui il y a une forte baisse de coût sur les couches minces par effet d'expérience mais la technologie des couches minces n'est pas encore totalement maîtrisée comparée à celle du silicium cristallin. Beaucoup de matériaux utilisés dans cette technologie sont encore au stade d'études. Des matériaux comme l'indium et le tellure sont actuellement une contrainte au développement des cellules CIGS et CdTe et qui présentent des rendements très intéressants (voir Tableau I.1). D'autres matériaux comme le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) sont toxiques et ont vocation à disparaître de la chaîne de fabrication des filières couches minces.

La structure classique d'une cellule photovoltaïque en couches minces est représentée dans la figure I.8. On peut noter la présence d'un substrat sur lequel sont déposées les couches minces de la cellule afin de leur conférer une tenue mécanique. L'utilisation de substrats flexibles, légers et bon marché ouvre de nouvelles perspectives dans de multiples domaines comme l'énergie, la santé et l'électronique de grande consommation. Dans le secteur de l'énergie, le développement de cellules photovoltaïques sur substrats flexibles permet de réduire les coûts de fabrication et d'installation en facilitant leur intégration sur tout type de surface. De plus les substrats flexibles ne sont pas cassants et ont une meilleure durabilité [19].

Le contact avant, réalisé avec une grille métallique pour ne pas masquer la cellule par rapport aux photons, repose sur un TCO (de l'anglais *Transparent Conductive Oxide*). La double propriété des oxydes transparents conducteurs (TCOs), à savoir sa transparence optique dans le visible et sa conductivité électrique font d'eux de bons candidats pour le photovoltaïque. Le rôle de l'oxyde transparent conducteur est de récolter efficacement les charges du contact avant tout en laissant passer la lumière visible.

L'absorbeur est la couche active de la cellule. Il est constitué d'un premier matériau accepteur d'électrons et d'un second matériau donneur d'électrons, formant une jonction donneurs-accepteurs. Généralement, un seul composant d'une jonction, n ou p, est utilisé comme matériau absorbeur de lumière. Les cellules photovoltaïques sont donc conçues avec une couche absorbeur beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction (voir figure I.8). La présence dans une cellule photovoltaïque d'un matériau donneur et accepteur d'électrons (*i.e.* un semi-conducteur) est la caractéristique commune à toutes les technologies photovoltaïques. Ainsi, ce qui différencie une technologie solaire d'une autre, c'est principalement la nature de l'absorbeur. De ses propriétés physico-chimiques dépendent les



## CHAPITRE I – LE PHOTOVOLTAÏQUE SOLAIRE

procédés de dépôt utilisés, la nature et les caractéristiques des autres composants de la cellule (antireflet, électrodes, *etc...*) ainsi que son architecture globale (type de substrat, épaisseur, positionnement des électrodes *etc...*).

Il est possible de joindre d'autres couches à cette structure de base en fonction de la technologie utilisée. Des couches comme un antireflet ou une couche plus fortement dopée permettent alors d'améliorer les performances de la cellule (absorption, diffusion, *etc...*).

## CHAPITRE II THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

L'activité scientifique s'exerçait jadis suivant deux modes : théorie et expérimentation. Les dernières décennies ont vu la simulation numérique s'imposer comme une troisième approche dans la plupart des disciplines de la recherche et du développement (R&D), des plus fondamentales aux plus proches des finalités industrielles. Grâce à la simulation, la science prédictive a progressé aux dépens de l'empirisme. Ceci n'a nullement remis en cause l'expérimentation, car il n'y a pas de prédiction valide sans identification et modélisation des phénomènes par des expériences où finesse de la mesure et précision des capteurs ont une importance croissante. La trilogie modélisation-simulation-expérimentation s'est ainsi affirmé comme l'épine dorsale du processus de R&D, soutenu par les progrès des ordinateurs et ceux du génie logiciel, qui ont permis d'utiliser au mieux leurs extraordinaires capacités.

La physique du solide a vu naître ses premières fondations théoriques avec les premiers postulats de la mécanique quantique. Le but ultime de cette discipline est de résoudre l'équation de Schrödinger  $\hat{H} \Psi = E \Psi$  sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience (méthodes dites de premiers principes) et prédire ainsi la structure électronique exacte des solides. Les deux approches les plus communément utilisées pour résoudre cette équation sont des approches *ab initio* de type Hartree-Fock (*HF*) et la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*, de l'anglais *Density Functional Theory*).

Dans la méthode (*DFT*) la maille est divisée en deux types de région, les sphères atomiques (dites de *muffin tin*) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères de *muffin tin* la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que la région interstitielle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et valence) sont considérés dans le calcul. Aucune approximation n'a été faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite tout électron et potentiel complet. Pour cette raison, cette approche est l'une des plus précises disponibles aujourd'hui. Durant ce travail de thèse, la méthode utilisée pour décrire la structure électronique est la théorie de la fonctionnelle densité. La compréhension des approches *ab initio* et notamment celle de la *DFT* nous a paru essentielle à aborder pour la suite de mon travail. Pour cette raison j'en exposerai les grandes lignes dans ce chapitre.

## II.1 PROBLÈME À N CORPS

Un solide est un ensemble de particules chargées lourdes (noyaux) et de particules chargées légères (électrons). Si le solide contient  $N$  noyaux et  $P$  électrons, alors nous avons affaire à un problème à  $N + P$  particules en interactions électromagnétiques. C'est un problème à plusieurs corps chargés de masses faibles (corps quantiques). Il faut donc utiliser la mécanique quantique pour le résoudre. L'hamiltonien (opérateur différentiel représentant l'énergie) exacte d'un tel système est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.1})$$

où  $M_i$  est la masse du noyau à la position  $\vec{R}_i$  et  $m_e$  la masse de l'électron à la position  $\vec{r}_i$ . Les premier et deuxième termes sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les trois derniers termes décrivent les interactions coulombiennes entre les électrons et les noyaux, entre les électrons et en dernier entre les noyaux.

Pour décrire la structure électronique d'un tel système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger [20] donnée par l'équation II.2 sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience (méthodes dites de premiers principes). C'est-à-dire déterminer l'énergie  $E$  et la fonction d'onde  $\Psi$  du système quantique décrit par cette équation

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.2})$$

L'équation de Schrödinger est trop compliquée pour être résolue de manière exacte à l'exclusion de l'atome de l'hydrogène car le déplacement de l'unique électron de cet atome n'est corrélé à aucun autre électron. La résolution de l'équation de Schrödinger est encore plus complexe si on veut le faire numériquement car le stockage de la fonction d'onde électronique est impossible à réaliser. Pour s'en convaincre, considérons l'exemple des huit électrons de l'atome de l'oxygène. Sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_8)$  dépend de  $8 \times 3 = 24$  coordonnées. Comme l'adressage de l'information dans les systèmes informatiques d'aujourd'hui se fait sur 8 bytes (64 bits) alors en supposant que chaque coordonnée nécessite 8 entrées et que chaque entrée est représentée par 1 byte (octet), il faudra donc  $8^{24}$  bytes de mémoire pour stocker la fonction d'onde de l'atome de l'oxygène. Pour avoir une idée de ce que représente ce chiffre, nous pouvons dire qu'il est nécessaire d'avoir un peu plus de 1000 milliards de DVD de capacité de 4.5 giga bytes (GB). En supposant que la masse d'un seul DVD est de 10 g

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

seulement, ceci représente une masse de dix millions ( $10^7$ ) *de tonnes* de DVD. A moins d'avoir un peu de temps devant soi et un grand nombre de DVD dont on voudrait se débarrasser, stocker la fonction d'onde d'un atome comme l'oxygène peu rapidement devenir un chantier pharaonique. Cependant, comme la technologie DVD est déjà révolue aujourd'hui, il faudrait avoir des mémoires d'environ  $5 \times 10^9$  Téra Bytes pour stocker une telle fonction d'onde.

Deux méthodes *ab initio* sont couramment utilisées pour résoudre le problème à plusieurs corps quantiques. La première est la méthode de Hartree [21] et Fock [22] très bien décrite et simplifiée par Slater [23]. Cette méthode conduit à exprimer l'énergie comme fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\Psi$ . Un des inconvénients de cette méthode est que la fonction d'onde électronique doit s'exprimer dans un espace de configuration à  $3P$  variables. Elle s'applique bien aux atomes et molécules et beaucoup utilisée en chimie quantique. Elle est moins précise pour les solides. La deuxième méthode, qui est celle utilisée pour déterminer la structure électronique des solides, est la théorie de la fonctionnelle densité ou *DFT* (de l'anglais *Density Functional Theory*) [24]. Cette alternative propose de ne s'intéresser qu'à l'énergie et non pas à la fonction d'onde.

En effet, dans les calculs de premiers principes, la grandeur la plus importante est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement atomique de géométrie donnée. Connaissant précisément cette énergie il est alors possible de déduire d'autres propriétés. Mais pour trouver une solution acceptable, c'est-à-dire trouver des valeurs propres et des états propres approximatifs qui soient proches de la réalité, il est nécessaire de faire des approximations à trois niveaux différents [25]. Le premier consiste à simplifier l'hamiltonien  $\hat{H}$  en utilisant l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [26]. En deuxième lieu, utiliser la théorie de la fonctionnelle densité [27]. Dans la troisième étape, il faut résoudre les équations de Kohn et Sham [28] obtenues à partir de la *DFT*.

### II.2 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHAIMER

Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leur mouvement est assez lent comparé à celui des électrons. Nous pouvons donc considérer que les noyaux sont fixes et que les électrons sont en équilibre instantané avec les noyaux. Ces noyaux immobiles deviennent extérieurs au nuage électronique. Ils seront considérés seulement comme source de charge positive. L'application de cette approximation conduit à un système de  $P$  particules négatives (électrons) en interaction et en mouvement dans un champ potentiel extérieur créé par les noyaux positifs fixes.

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

En conséquence, l'hamiltonien donné dans l'équation II.1 devient plus simple

- Puisque les noyaux sont considérés comme immobiles, leur énergie cinétique devient négligeable devant celle des électrons et le premier terme disparaît

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \approx 0 \quad (\text{II.3})$$

- Le dernier terme qui concerne les interactions noyaux-noyaux devient une simple constante pour une géométrie atomique donnée

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \text{constante} \quad (\text{II.4})$$

- Il reste alors l'énergie cinétique des électrons ou gaz d'électrons, l'énergie potentielle d'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le champ (considéré maintenant comme extérieur aux électrons) créé par les noyaux.

L'hamiltonien s'écrit alors

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.5})$$

où

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{V}_{ext} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.8})$$

Il est important de noter que les termes d'énergie cinétique des électrons et d'interaction électron-électron traitent seulement d'un système à plusieurs électrons. Ces deux termes sont indépendants du système dans lequel baignent les électrons (atomes, molécules ou solides). Cette partie est donc universelle. L'information spécifique au système (quels noyaux et à quelles positions) est entièrement donnée par  $\hat{V}_{ext}$ .

Cette approximation permet de transformer les difficultés rencontrées au départ dans le problème à plusieurs corps quantiques en un problème exclusivement électronique. Les vibrations du réseau sont complètement négligées d'où le nom d'approximation adiabatique.

### II.3 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITÉ (*DFT*)

Après le premier niveau d'approximation (approximation de Born-Oppenheimer) on obtient un problème à plusieurs corps quantiques beaucoup plus simple que celui de départ mais aussi difficile à résoudre.

La théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*) est une méthode générale et puissante pour résoudre le problème à plusieurs corps quantiques dans la matière condensée. Elle n'est pas seulement applicable à un gaz électronique, mais aussi pour un gaz de protons-neutrons afin de construire des modèles nucléaires ou pour un gaz de noyaux-électrons sans l'approximation de Born-Oppenheimer pour décrire les solides constitués d'éléments légers. Un des plus grands attraits de cette méthode est l'expression de l'énergie comme fonctionnelle de la densité électronique du système  $\rho$  définie dans l'espace réel  $R^3$ , c'est-à-dire que  $\rho$  est une fonction des trois variables de l'espace réel seulement.

Comme les électrons sont des particules indiscernables et indissociables, ils ne peuvent être localisés mais seulement décrits par une probabilité de présence dans un élément de volume de l'espace  $R^3$ . Cette probabilité de présence correspond à la densité électronique  $\rho$ . De plus, la manifestation probabiliste des électrons peut être observée à l'opposé de la fonction d'onde électronique qui n'est pas une observable. Il est possible alors de conclure que la densité électronique est une observable [25].

L'histoire de la *DFT* commença dans les années vingt du 20<sup>ème</sup> siècle avec les travaux de Thomas [29] et Fermi [30] comme premières tentatives d'établir un formalisme quantique basé sur la densité électronique  $\rho$ . Mais elle a été établie formellement en 1964 par deux théorèmes fondamentaux dû à Pierre Hohenberg et Walter Kohn [27]. Dès les années 1980, la notoriété de la *DFT* commença alors son ascension pour devenir largement utilisée aujourd'hui par les chimistes et les physiciens du monde entier grâce à la croissance de la puissance de calcul des ordinateurs. L'attribution du prix Nobel de chimie en 1998 à Walter Kohn récompensa son travail sur la *DFT*.

#### II.3.1 LES THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN

➤ **Premier théorème :** Il y a une correspondance bijective entre la densité de l'état fondamentale  $\rho(\vec{r})$  d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel extérieur  $\hat{V}_{\text{ext}}$  (équation II-8). Une conséquence immédiate de ce théorème est que

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

la valeur espérée de l'état fondamental d'une observable  $\hat{O}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{II.9})$$

### ➤ Deuxième théorème

Pour  $\hat{O}$  correspondant à l'hamiltonien  $\hat{H}$  (équation II.5), la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est de la forme

$$E_{\hat{v}_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II.10})$$

où le terme  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$  est universel pour tout système à plusieurs électrons. Il représente la fonctionnelle de densité de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho]$  (équation II.11)

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.11})$$

$E_{\hat{v}_{ext}}[\rho]$  atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à  $\hat{v}_{ext}$ .

Le premier théorème énonce clairement que la densité de l'état fondamental d'un système est équivalente à la fonction d'onde de l'équation de Schrödinger (équation II-2). C'est-à-dire que la densité de l'état fondamental contient exactement la même information que celle contenue dans la fonction d'onde. Toutes les quantités observables peuvent être alors exprimées et retrouvées de manière unique à partir de la seule densité. De plus l'universalité de la fonctionnelle de densité de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho]$  (équation II.11) pour tout système électronique, énoncée dans le deuxième théorème, veut dire qu'en principe il existe une expression de cette fonctionnelle utilisable pour n'importe quel système (atome, molécule ou solide). Le deuxième théorème permet en outre le calcul de la densité de l'état fondamental en utilisant le principe variationnel de Rayleigh [31] et Ritz [32]. A partir d'une infinité de densités possibles celle qui minimise  $E_{\hat{v}_{ext}}[\rho]$  est la densité de l'état fondamental correspondant au potentiel extérieur  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ ; bien que cela est seulement possible si une expression de  $F_{HK}[\rho]$  est connue. Ce point sera détaillé dans la section suivante.

### II.3.2 LES ÉQUATIONS DE KOHN-SHAM

La publication en 1965 des équations de Kohn et Sham [28] rendent la *DFT* applicable. Elles constituent une procédure pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental. Pour ce faire il faut réécrire la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation II.11).

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

L'énergie de corrélation est définie comme la partie de l'énergie électronique totale qui est présente dans la solution exacte mais absente dans la solution de Hartree-Fock (dans la méthode de Hartree-Fock les interactions d'échange sont traitées exactement mais les effets des interactions de corrélation ne sont pas inclus). La fonctionnelle de l'énergie électronique totale correspondant à l'hamiltonien exacte s'écrit

$$E_e[\rho] = T + V \quad (\text{II.12})$$

T et V sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique et potentielle exactes des électrons. La fonctionnelle de l'énergie totale correspondant à l'hamiltonien de Hartree-Fock s'écrit

$$E_{HF}[\rho] = T_0 + \underbrace{V_H + V_x}_V \quad (\text{II.13})$$

$T_0$  est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libres (qui ne sont pas en interaction).  $V_H$  est la contribution de Hartree et  $V_x$  est la contribution des interactions d'échange. En retranchant l'équation II.13 de l'équation II.12, alors la fonctionnelle du terme de corrélation est

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{II.14})$$

La contribution du terme d'échange à l'énergie totale est définie comme la partie présente dans la solution de Hartree-Fock mais absente dans la solution de Hartree. Bien sûr si la fonctionnelle de Hartree est donnée par

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{II.15})$$

Alors la soustraction de l'équation II.15 de l'équation II.13 donne le terme d'échange suivant

$$V_x = V - V_H \quad (\text{II.16})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn peut être réécrite alors comme

$$F_{HK}[\rho] = T_0 + V_H + \underbrace{V_x + V_c}_{V_{xc}} \quad (\text{II.17})$$

où  $V_{xc}$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation des électrons. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte. Ce terme contenant la contribution des interactions d'échange et de corrélation entre électrons est donc inconnu (sa formulation étant difficile). Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Mais s'il est connu alors la



## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

fonctionnelle énergie correspondant au potentiel extérieur  $V_{ext}$  peut s'exprimer explicitement par

$$E_{\hat{V}_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Dans cette formulation, Kohn et Sham passent d'une expression où les deux fonctionnelles de l'énergie cinétique et potentielle exactes ( $T[\rho]$  et  $V[\rho]$  dans l'équation II.12) ne sont pas connues à une expression où les fonctionnelles de l'énergie cinétique et potentielle des électrons ( $T_0[\rho]$  et  $V_H[\rho]$  dans l'équation II.18) sont connues et où le terme  $V_{xc}[\rho]$  représente ce qui n'est pas connu. Il sera alors possible d'interpréter cette expression comme la fonctionnelle énergie d'un gaz d'électrons libres (n'interagissant pas entre eux) qui baignent dans un potentiel effectif  $V_{eff}[\rho]$  composé de trois potentiels extérieurs. L'un dû aux noyaux  $V_{ext}[\rho]$ , l'autre dû aux interactions classiques électron-électron  $V_H[\rho]$  et le troisième est la contribution des effets d'échange et de corrélation des électrons  $V_{xc}[\rho]$ .

$$V_{eff}[\rho] = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.19})$$

L'hamiltonien correspondant à un tel système, appelé hamiltonien de Kohn-Sham, s'écrit maintenant

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.20})$$

ou en fonction du potentiel effectif défini dans l'équation II-19

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_{eff} \quad (\text{II.21})$$

$\hat{T}_0$  est l'énergie cinétique des électrons libres. Les potentiels de Hartree  $\hat{V}_H$  et d'échange-corrélation  $\hat{V}_{xc}$  s'écrivent respectivement

$$\hat{V}_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.22})$$

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II.23})$$

À travers cette approche Kohn et Sham ont transféré la partie inconnue et dont la formulation est très difficile dans le terme d'échange et corrélation  $V_{xc}[\rho]$ . Cette approche est très astucieuse car l'erreur commise sur l'évaluation de l'énergie totale du système devient maintenant très faible.

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes conduit à l'approximation orbitale. Pour la méthode Hartree-Fock elle se traduisait par la décomposition de la fonction d'onde multi électronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono électronique. Alors que pour la *DFT* c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Notons ici que les fonctions  $\phi_i(\vec{r})$ , appelées orbitales de Kohn-Sham, sont des orbitales représentant des particules purement mathématiques. Elles n'ont aucune signification physique, seule la somme de leur carré (équation II.24) a un sens et qui représente la densité électronique exacte. Les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  sont solutions de l'équation de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

On n'a plus besoin du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn pour calculer la densité électronique de l'état fondamental. Cette densité peut être calculée en utilisant les équations à une seule particule II.24 et II.25 alors que l'utilisation de l'équation de Schrödinger (équation II.2) aurait conduit à un système d'équations différentielles couplées (à cause des interactions électron-électron) très difficile à résoudre. Les équations II.21, II.24 et II.25 sont appelées équations de Kohn et Sham. L'équation II.25 utilise le potentiel effectif défini dans l'équation II.21 afin d'obtenir les fonctions d'onde à une particule  $\phi_i(\vec{r})$ . L'équation II.24 indique comment calculer la densité de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$ .

L'approche orbitale de Kohn et Sham est très astucieuse et exacte en même temps. Elle permet de passer d'une description du système à  $P$  électrons par une seule fonction d'onde de  $P$  électrons à une description du système par  $P$  fonctions d'onde à une seule particule. De cette manière l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été séparée de l'énergie totale du système. Puisque la contribution de l'énergie d'échange et de corrélation des électrons à l'énergie totale est petite, l'erreur faite se réduit seulement à ce terme et devient alors minime [25].

La résolution du système composé des équations II.21, II.24 et II.25 doit être faite de façon auto-cohérente. Une densité initiale test  $\rho_0$  définit l'hamiltonien de Kohn-Sham  $\hat{H}_{KS}$  (équation II.21). La résolution de l'équation II.25 permet d'obtenir les valeurs et vecteurs propres de cet hamiltonien. Les vecteurs propres obtenus sont ensuite utilisés pour calculer une

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

première densité  $\rho_1$  en utilisant l'équation II.24 et qui sera réutilisée dans le cycle suivant et ainsi de suite jusqu'à convergence.

### II.3.3 LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE ET CORRÉLATION

Le schéma de Kohn et Sham [28] décrit plus haut est exacte. Seule une approximation a été faite, celle de Born et Oppenheimer [26]. Mais on a négligé une chose, c'est qu'on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. C'est là que des approximations entrent en jeu dans la *DFT* afin d'offrir une description aussi précise que possible du système. L'approximation se fait au niveau de la forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  et du potentiel  $V_{xc}$  correspondant.

L'énergie d'échange et de corrélation regroupe les termes cinétiques et d'interactions électrostatiques non classiques entre les mouvements des électrons à cause de leur nature quantique. L'énergie d'échange (équation II.16) rend compte du gain ou perte en énergie coulombienne des électrons pour respecter le principe d'exclusion entre deux électrons de même spin (c'est le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons de même spin ne peuvent se trouver dans la même région de l'espace) ; alors que la corrélation (équation II.14) traduit le juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés.

La qualité de la théorie de la fonctionnelle densité repose sur la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la *self-interaction* (interaction de l'électron avec lui-même) et la contribution quantique à l'énergie cinétique. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. La *DFT* a commencé sa percée dans les années 1980 avec l'approximation de la densité locale (*LDA*, de l'anglais *Local Density Approximation*). Puis elle a atteint son apothéose avec l'arrivée des fonctionnelles à gradients généralisés et hybrides dans les années 1990 ; ces dernières sont souvent désignées par un groupe de lettres dont une partie désigne la méthode de calcul et l'autre les initiales des auteurs ainsi que l'année de sa publication, e.g. *GGA PBE96*. *GGA* indique la méthode (*Generalized Gradient Approximation*), *PBE* les auteurs (Perdew, Burke et Ernzerhof) et 96 l'année de parution.

#### II.3.3.1 APPROXIMATION DE LA DENSITÉ LOCALE

L'approximation la plus utilisée est l'approximation de la densité locale (*LDA* de l'anglais *Local Density Approximation*). Cette approximation consiste à postuler que la fonctionnelle d'échange-corrélation a la forme suivante

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

La fonction  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électron homogène. L'idée est que l'énergie d'échange et de corrélation due à une densité particulière  $\rho(\vec{r})$  peut être calculée en divisant le matériau en volumes infiniment petits contenant une densité constante. Chaque volume, situé au point  $\vec{r}$ , contribue à l'énergie totale d'échange et de corrélation avec une quantité égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume identique rempli de gaz d'électrons homogène et dont la densité est la même que celle qu'avait le matériau initial dans le même volume. Les expressions de  $\epsilon_{xc}$  ont été déterminées par Slater [23] pour la partie échange et par Vosko, Wilk et Nusair [33] pour la partie corrélation.

L'application d'une telle approximation à un système non uniforme implique de considérer que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Aucune loi de la nature ne permet de dire que l'énergie d'échange et corrélation ( $E_{xc}^{LDA}$  dans l'équation II.26) a cette forme. C'est seulement une supposition raisonnable. Cependant, la fonctionnelle *LDA* ne possède aucun paramètre empirique. Elle est supposée bien s'appliquer aux systèmes où la densité varie lentement. Mais surprise, on s'aperçoit qu'elle s'applique bien à beaucoup d'autres cas réels [25].

### II.3.3.2 APPROXIMATION DU GRADIENT GÉNÉRALISÉ

L'approximation de la densité locale s'est révélé étonnamment efficace et donne de très bons résultats à première vue. Cependant des grandeurs comme le paramètre de maille et la longueur de liaison sont sous-estimés tandis que d'autres comme l'énergie de cohésion sont fortement surestimés [34].

Pour améliorer la *LDA*, il est nécessaire de faire en sorte que la contribution d'échange et de corrélation de chaque volume élémentaire ne dépende pas seulement de la densité locale de ce volume mais aussi des densités des volumes voisins. En d'autres termes, le gradient de densité jouera aussi un rôle. Cette approximation est appelée approximation du gradient généralisé *GGA* (de l'anglais *Generalized Gradient Approximation*).

Quoique la *GGA* soit meilleure que la *LDA*, elle a par contre quelques inconvénients. Il existe une seule fonctionnelle d'échange et de corrélation dans la *LDA* (il y a une seule définition de  $\epsilon_{xc}$ ) alors qu'il y a quelque libre choix pour le gradient de densité. Résultat : il existe plusieurs versions de *GGA* (premier inconvénient). De plus il est possible, à partir de données expérimentales, d'ajuster une fonctionnelle de *GGA* en fixant quelques paramètres.

## CHAPITRE II – THÉORIE : LA FONCTIONNELLE DENSITÉ

Dans ce cas il n'est plus question de parler de calculs de premiers principes (deuxième inconvénient). Cependant il existe des approximations *GGA* qui ne dépend d'aucun paramètre. Généralement le choix d'utilisation d'une fonctionnelle *GGA* se fait en fonction de son accord avec les mesures expérimentales.

### II.3.3.3 FONCTIONNELLES HYBRIDES

En 1993 Axel Becke [35] propose une fonctionnelle d'échange et corrélation dite hybride pour aller au-delà des fonctionnelles classiques (*LDA* et *GGA*) qui ont atteint leurs limites. L'idée est d'inclure dans cette nouvelle fonctionnelle un pourcentage fixe d'échange venant de Hartree-Fock et une partie de corrélation issue des méthodes *ab-initio*, empirique ou semi-empirique. Des paramètres déterminent le poids de chaque contribution par des ajustements à des données expérimentales. Ces fonctionnelles ont été élaborées dans le but de corriger l'interaction de l'électron avec lui-même (*i.e. self interaction*) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non locale des approximations classiques de la *DFT* (*LDA* et *GGA*), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte [36]. L'une des fonctionnelles hybrides les plus populaires est *B3LYP*. Cette fonctionnelle est considérée comme un standard dans la littérature. Elle est très utilisée, par exemple, dans le magnétisme moléculaire et le calcul de l'interaction d'échange [36].

## CHAPITRE III PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur un principe d'existence prouvé par Hohenberg et Kohn. Dans son principe, le formalisme est exact. Le seul défaut est l'inexistence de relations analytiques pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Ce défaut a été corrigé par le développement de fonctionnelles de plus en plus performantes qui ont conduit à des résultats de plus en plus précis. Il faut ajouter à cela, l'avantage du faible coût numérique de la *DFT*, *i.e.* la possibilité de traiter des systèmes de grande taille. Ce qui nous a motivé et encouragé à l'utiliser dans notre travail de recherche.

Nous utilisons ici ces techniques *ab initio* pour déterminer les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et optiques de  $\text{AgBiS}_2$ . La méthode *FP-LAPW* (potentiel complet) est extrêmement précise. Le code que nous utilisons, WIEN2k, est basée sur cette méthode. Il dispose de nombreux outils de simulation (*optimize, dos, optic, bandstructure, etc...*) qui nous ont permis de déterminer toutes ses propriétés.

De nouveaux matériaux semi-conducteurs avec des propriétés taillées sur mesure peuvent être conçus théoriquement en se basant sur notre compréhension de la relation entre structures atomique et électronique ainsi que la nature des états électroniques au voisinage de la région du gap. Afin de réaliser cette idée pour le chalcogénure ternaire  $\text{AgBiS}_2$ , des calculs étendus ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

L'optimisation de géométrie nous a permis de minimiser l'énergie de réseau des structures à partir de modèles de structures raisonnables (ordres atomiques probables). Les calculs de structure électronique ont permis d'analyser l'environnement atomique afin de mieux comprendre la nature des propriétés (structurales, énergétiques, électronique, optique, *etc...*) des différentes structures étudiées dans ce travail.

Depuis les années 2000 il y a eu un regain d'intérêt pour la recherche de nouveaux matériaux utilisables à l'air et constitués d'éléments abondants et non toxiques pour la thermoélectricité. Le chalcogénure ternaire  $\text{AgBiS}_2$  est aujourd'hui l'une des propositions les plus concrètes pour y remédier à ces contraintes. Elle est décrite dans cette partie de notre travail. Nous avons utilisé les résultats obtenus des calculs de la *DFT* pour évaluer le pouvoir thermoélectrique de  $\text{AgBiS}_2$ . En effet, l'utilisation du logiciel BoltzTraP (code qui repose sur la résolution de l'équation de transport électronique telle qu'élaborée dans le cadre de la théorie de transport semi-classique de Boltzmann) utilise les résultats de structure électronique et de densités d'états obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

### III.1 ORDRE ATOMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE

$\text{AgBiS}_2$  a été principalement étudié comme matériau thermoélectrique [37], [38], [39] et comme matériau photovoltaïque [40], [41], [42], [43]. Afin de déterminer sa structure électronique, l'arrangement des atomes le constituant doit être établi. Dans cette section, il s'agit de répondre à la question : comment les atomes sont-ils répartis dans l'espace ? Cette question repose essentiellement sur la notion d'ordre.

$\text{AgBiS}_2$  a été synthétisé pour la première fois il y a plus d'un siècle et un quart de siècle par Roessler [44] à partir d'une fusion métallique des différents éléments le constituant. La première étude systématique de ce système ternaire est due à Gaudin et McGlashan [45] en le synthétisant à partir d'un mélange  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Au même moment, Ramdohr tente une première description détaillée de ce système [46]. Ramdohr rapporte alors avoir détecté deux formes polymorphiques, la première orthorhombique (appelée notamment phase  $\beta$ ) à basse température et la deuxième cubique (appelée notamment phase  $\alpha$ ) à haute température avec une température de transition de phase entre les deux structures vers  $210^\circ\text{C}$ . Graham [47] montre quelques temps après que les pics de diffraction des rayons X de la structure orthorhombique et qui n'ont pu être indexés, étaient dus à  $\text{Ag}_2\text{S}$  présent comme impureté. Mais Geller et Wernick [48] [49] montrent en fin de compte que la phase  $\beta - \text{AgBiS}_2$  est plutôt hexagonale qu'orthorhombique. En effet, en établissant un diagramme de phase du système  $\text{AgBiS}_2/\text{AgBiSe}_2$ , ils rapportent des séries complètes de solutions solides composées d'une phase  $\beta$  (appelée notamment matildite) à basse température et d'une phase  $\alpha$  (appelée notamment schapbachite) à haute température. Ils montrent aussi que lors du chauffage, la structure hexagonale ( $P\bar{3}m1$ , phase  $\beta$ ) du système  $\text{AgBiSe}_2$  se transforme en une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) à une température de  $120^\circ\text{C}$ . À une température de  $287^\circ\text{C}$ , cette dernière se transforme en une structure cubique  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ , phase  $\alpha$ ). L'existence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  pour le système  $\text{AgBiS}_2$  a aussi été rapporté par Geller et Wernick. Cependant, aucune tentative n'a été faite pour établir l'existence de la structure rhomboédrique pour le système  $\text{AgBiS}_2$ , bien qu'elle ait été supposée exister. Le composé  $\text{AgBiS}_2$  subit une transition de la phase  $\beta$  vers la phase  $\alpha$  aux alentours de  $200^\circ\text{C}$ . En 1960 une étude approfondie de Van Hook [50] montre que les deux phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) existent comme produits de réaction de  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . En 1967, Craig [51] montre qu'en dessous de son point de fusion congruent ( $T_m = 1074 \pm 4 \text{ K}$ ),  $\text{AgBiS}_2$  existe sous les deux formes ( $\alpha$  et  $\beta$ ). Il montre aussi que la forme cubique ( $\alpha - \text{AgBiS}_2$ ) est stable au-dessus de  $T = (468 \pm 5)\text{K}$ , elle coexiste avec la forme hexagonale ( $\beta - \text{AgBiS}_2$ ) dans l'intervalle de température  $(468 \pm 5)\text{K}$  à  $(455 \pm 3)\text{K}$  et en dessous de  $T =$

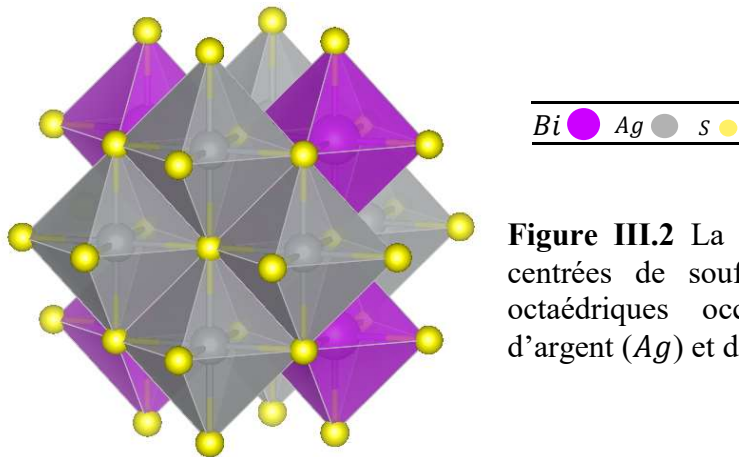
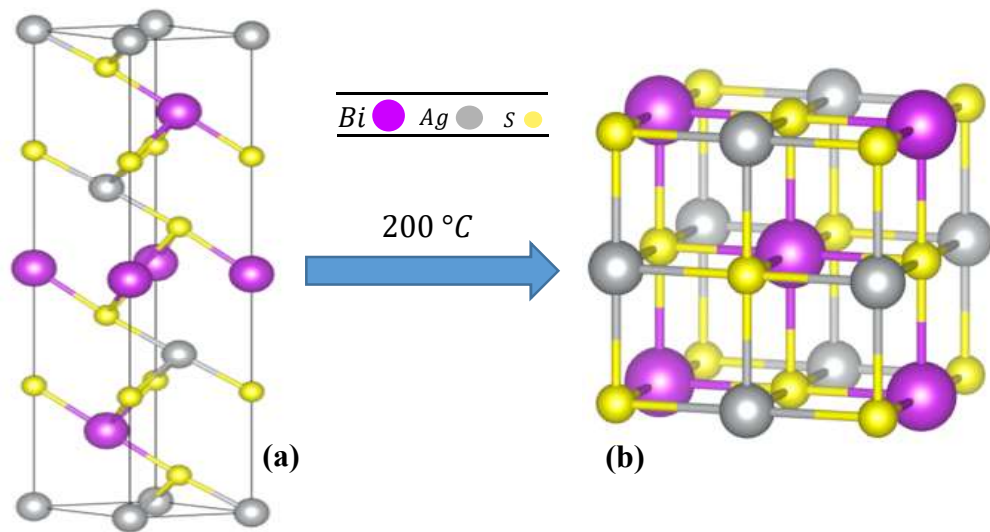
### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

$(455 \pm 3)K$  seule la forme hexagonale est stable. L'arrangement structural des atomes d'argent ( $\text{Ag}$ ), de bismuth ( $\text{Bi}$ ) et de soufre ( $\text{S}$ ) de la phase  $\beta$  du système  $\text{AgBiS}_2$  a été confirmé avec une étude de diffraction aux rayons X et aux neutrons peu de temps après par Glatz et Pinella [52]. Un peu plus tard, Bayliss [53] confirma l'arrangement structural des atomes de la phase  $\alpha$  du système  $\text{AgBiS}_2$ .

$\text{AgBiS}_2$  bulk cristallise à basse température dans une structure hexagonale ordonnée [48], plus précisément dans le groupe d'espace 164 ( $P\bar{3}m1$ ) [52]. La figure III.1.a montre l'ordre atomique de cette structure. Les boules en gris représente les atomes d'argent situés aux positions  $(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.672; \psi)$ , celles en violet les atomes de bismuth dont les positions sont  $(0,0,0.5; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.163; \psi)$  et celles en jaune les atomes de soufre occupants les positions  $(0,0,0.253; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.926; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.406; \psi)$  [48]. Cette phase est d'un grand intérêt puisqu'elle apparait à des températures assez basses ( $< 200^\circ\text{C}$ ) et de plus c'est un semi-conducteur comme il sera démontré plus tard par des calculs de premiers principes.

À haute température,  $\text{AgBiS}_2$  bulk cristallise dans une structure de type chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ . Dans cette structure les atomes d'argent ( $\text{Ag}$ ) et de bismuth ( $\text{Bi}$ ) sont aléatoirement distribués sur l'ensemble des positions  $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \psi)$  tandis que les atomes de soufre ( $\text{S}$ ) sont distribués régulièrement sur les positions  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0,0, \frac{1}{2}; \psi)$  [48]. Glatz et Pinella [52] ont montré par des études de diffraction aux rayons X et aux neutrons que les atomes  $\text{Ag}$  et  $\text{Bi}$  sont réparties de manière aléatoire sur les sites de cations, tandis que les atomes de soufre ( $\text{S}$ ) sont présents de façon ordonnée sur les sites anioniques, ce qui confirme les résultats de Geller et Wernick [48]. La structure expérimentale est donc cubique à faces centrées de type  $\text{NaCl}$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Cette structure particulière implique que les atomes de soufre ( $\text{S}$ ) peuvent adopter une structure cubique à faces centrées dont les sites octaédriques sont occupés la moitié du temps par des atomes d'argent ( $\text{Ag}$ ) et l'autre moitié du temps par des atomes de bismuth ( $\text{Bi}$ ) de façon aléatoire. Dans notre travail nous avons choisi de considérer une structure cubique à faces centrées dont les sites sont occupés par des atomes de soufre ( $\text{S}$ ) contenant régulièrement deux atomes d'argent ( $\text{Ag}$ ) et deux atomes de bismuth ( $\text{Bi}$ ) comme illustré dans la figure III.1.b. La figure III.2 montre les sites octaédriques de cette structure de soufre ( $\text{S}$ ) occupés par les atomes d'argent ( $\text{Ag}$ ) et les atomes de bismuth ( $\text{Bi}$ ).



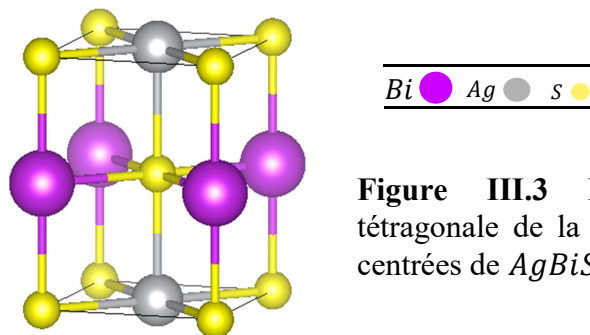


### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La maille élémentaire de cette structure cubique à faces centrées est une maille primitive tétragonale [54], [55], [56]. Nous avons donc utilisé cette maille représentée dans la figure III.3 pour calculer sa structure électronique et toutes ses propriétés. Le passage entre la maille cubique et tétragonale se fait à travers les relations entre leurs paramètres de maille comme suit [57]

$$a_t = b_t = a_c \sqrt{2}/2 \quad \text{et} \quad c_t = a_c \quad (\text{III.1})$$

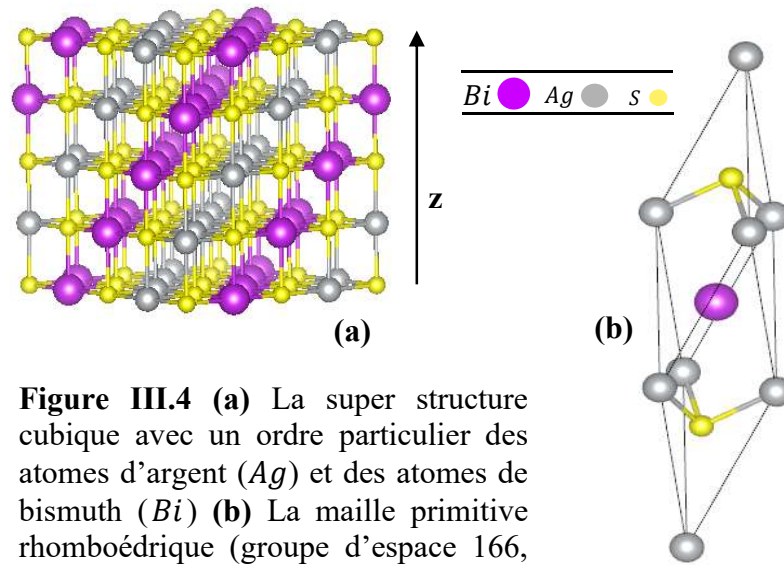
où  $a_c$  est le paramètre de la maille cubique et  $a_t, b_t, c_t$  sont les paramètres de la maille tétragonale.



**Figure III.3** La maille élémentaire tétragonale de la structure cubique à faces centrées de  $\text{AgBiS}_2$ .

La phase  $\alpha$  du composé  $\text{AgBiS}_2$  est vraiment intrigante. Le fait que les atomes de soufre  $S$  adoptent une structure cubique à faces centrées ordonnée alors que les atomes d'argent ( $Ag$ ) et de bismuth ( $Bi$ ) soient aléatoirement distribués sur les sites octaédriques de cette structure conduit à des configurations multiples et diverses de  $\text{AgBiS}_2$ . Ceci est très intéressant pour l'ingénierie et la conception de matériaux nouveaux pour la filière photovoltaïque en particulier. Dans ce cas, l'hypothèse de l'existence d'une structure rhomboédrique intermédiaire lors du passage de la phase  $\beta$  à la phase  $\alpha$  peut être exploitée ici. Une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) peut être décrite par une super structure cubique à face centrée. En effet, cette structure est juste un arrangement particulier des atomes d'argent ( $Ag$ ) et de bismuth ( $Bi$ ) dans les sites octaédriques d'un réseau  $fcc$  d'atomes de soufre  $S$  [58].

L'ordre particulier représenté dans la figure III.4.a est une super structure dont la maille élémentaire est un rhomboèdre représenté dans la figure III.4.b.

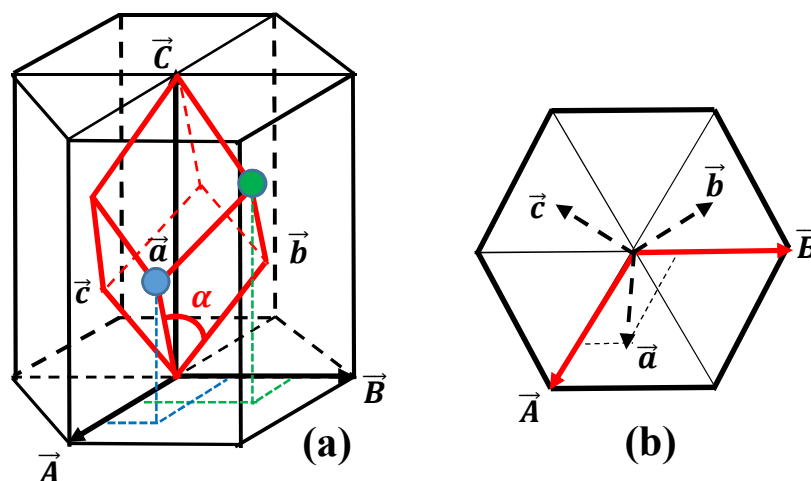


**Figure III.4** (a) La super structure cubique avec un ordre particulier des atomes d'argent (*Ag*) et des atomes de bismuth (*Bi*) (b) La maille primitive rhomboédrique (groupe d'espace 166, *i.e.*  $R\bar{3}m$ ) de cette super structure.

Le réseau hexagonal  $H$  (maille  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2\pi}{3}$ ) est compatible avec tous les groupes trigonaux et hexagonaux, par contre la maille rhomboédrique  $R$  (maille  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$ ) n'est compatible qu'avec les cinq groupes trigonaux. Les calculs étant en général plus délicats à effectuer dans une maille rhomboédrique  $R$  que dans une maille hexagonale  $H$ , on représente souvent les structures des groupes rhomboédriques dans une maille multiple hexagonale [56]. Il est possible de construire une maille multiple hexagonale  $H$  contenant une maille simple rhomboédrique  $R$  comme illustré sur la figure III.5. Dans le prisme de la maille  $P$  (figure III.5.a) caractérisé par les vecteurs  $\vec{A}, \vec{B}$  et  $\vec{C}$ , on ajoute deux nœuds dont les coordonnées réduites sont :  $(2/3, 1/3, 1/3)$  et  $(1/3, 2/3, 2/3)$ . À partir de ces nœuds, on peut définir la maille  $R$  caractérisée par les vecteurs de base  $\vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$ . La maille de la figure III.5.b est une projection des vecteurs de base des deux mailles sur un plan normal à l'axe ternaire. Les relations permettant le passage entre les paramètres de maille des deux structures sont décrites dans le tableau III.1 [56].

Hexagonal $\rightleftarrows$ Rhomboédrique	Rhomboédrique $\rightleftarrows$ Hexagonal
$a = \sqrt{3A^2 + C^2}/3$	$A = 2a \sin \alpha/2$
$\sin \alpha/2 = 3A / (2\sqrt{3A^2 + C^2})$	$C = a\sqrt{3 + 6 \cos \alpha}$

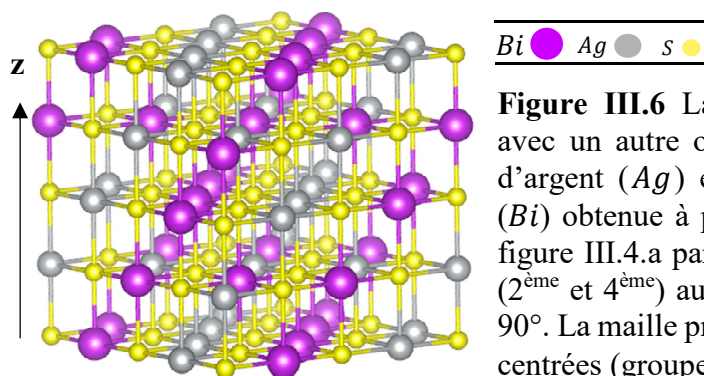
**Tableau III.1** Passage entre mailles hexagonale et rhomboédrique [56]



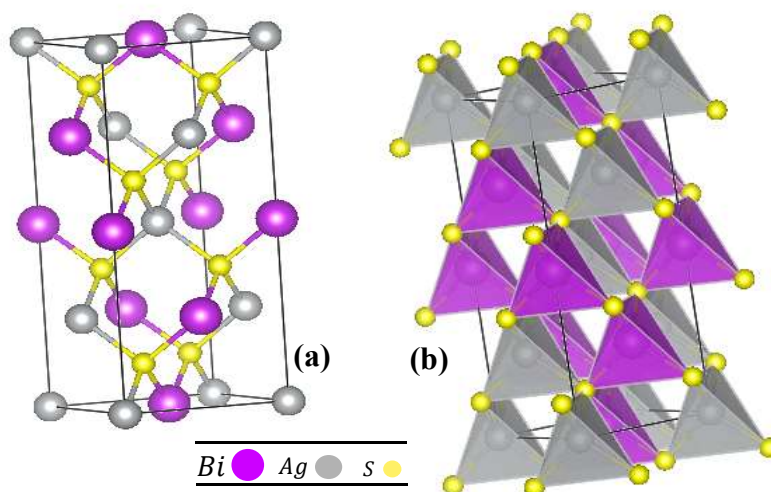
**Figure III.5** (a) Prisme de la maille  $H$  à l'intérieur duquel est construite la maille  $R$ . (b) Projection des vecteurs de base des deux mailles sur un plan normal à l'axe ternaire. Figure reproduite à partir de [56].

La structure de la figure III.1.b est une structure simple alternant des plans atomiques  $Ag - S$  et  $Bi - S$  le long de la direction  $[100]$ . Dans les trois directions de l'espace, l'arrangement atomique est une chaîne de la forme  $Ag - S - Ag$  et  $Bi - S - Bi$ . La superstructure de la figure III.4 est plus complexe car l'arrangement atomique dans les trois directions de l'espace est maintenant une chaîne de la forme  $Ag - S - Bi - S - Ag \dots$ . On remarque une rupture des chaînes atomiques  $Ag - S - Ag$  et  $Bi - S - Bi$  de la structure III.1.b. Nous verrons plus loin que cette rupture induit des effets importants d'un point de vue énergétique. La structure de la figure III.4.a peut être considérée comme une superposition de plans atomiques constitués seulement d'atomes d'argent ( $Ag$ ) ou de bismuth ( $Bi$ ) ou de soufre ( $S$ ) perpendiculairement à la direction  $[111]$ .

À partir de la structure de la figure III.4, une autre super structure peut être obtenue en faisant tourner les deuxième et quatrième plans d'atomes autour de l'axe  $z$  d'un angle  $90^\circ$  (voir figure III.6). On peut voir cette structure comme une succession alternée de deux plans atomiques perpendiculaires à la direction  $[111]$  : le premier plan mixte constitué des atomes  $Ag - Bi$  et le deuxième constitué seulement des atomes  $S$ . La maille élémentaire de cette structure est cubique à faces centrées de groupe d'espace  $227$  ou  $F\bar{3}dm$ .



Il est intéressant d'explorer d'autres formes ordonnées du composé  $\text{AgBiS}_2$ . Similaire aux composés ternaires  $I - III - VI_2$  de formule  $ABC_2$  tel le di sélénure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ), il est possible de supposer que  $\text{AgBiS}_2$  puisse adopter la structure cristalline d'un tel composé. Les composés ternaires  $I - III - VI_2$  comme  $\text{CuInSe}_2$  ont une structure cristalline dérivée du réseau cubique du silicium. Cette structure est constituée d'un sous-réseau anionique (ions  $C^{2-}$ ) et d'un sous-réseau cationique (ions  $A^+$  et  $B^{3+}$ ). La phase chalcopyrite (groupe d'espace 122, *i.e.*  $I\bar{4}2d$ ), l'une des phase à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, correspond à un agencement ordonné des cations  $A^+$  et  $B^{3+}$  dans leur sous-réseau [59]. La figure III-7 montre ce possible agencement dans le cas du composé  $\text{AgBiS}_2$ .



## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La structure chalcopyrite appartient au système tétragonal. C'est une maille de forme parallélépipède rectangle de côtés  $a$ ,  $a$ ,  $c$  formée par la superposition de deux cellules cubiques suivant la direction  $c$ . Les anions  $S$  forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés aléatoirement par les cations  $Ag$  et  $Bi$ . Ceci implique que le rapport  $c/a$  doit être égale à 2. On verra plus tard que ce rapport est différent de 2. La raison est que la force de liaison entre l'atome du soufre  $S$  et l'atome d'argent  $Ag$  est différente de celle entre le soufre  $S$  et le bismuth  $Bi$ . La structure tétraédrique devient alors stressée et le paramètre de maille  $c$  est modifié, c'est la distorsion tétragonale [60].

### III.2 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉNERGÉTIQUES

Les calculs de l'optimisation structurale, de l'énergie totale et de la structure électronique ont été effectués dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*). Nous avons utilisé la méthode tout électrons des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total (*FP-LAPW*) telle qu'implémentée dans le logiciel de calcul de structure électronique WIEN2k [61]. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*, *i.e.* *Generalized Gradient Approximation*), les effets d'échange et de corrélation des électrons ont été traités par la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (*PBE96*) [62]. À la suite d'une série d'essais faisant varier les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$  entre 7 et 11, une valeur de 9 a été choisie et utilisée. La valeur maximale de  $G$  utilisée dans le développement en série de Fourier de la densité de charge est égale à 14. Durant tous les calculs, les rayons muffin tin suivants ont été utilisés pour les différentes structures:  $Ag$  2.5,  $Bi$  2.5,  $S$  2.15 – 2.35 (*a.u.*). Les énergies totales des différentes structures du composé ternaire ont été calculées pour différents volumes (variations typiques (%)) :  $-20$  à  $+20$ ) et ajustées (fittées) avec l'équation d'état de Murnaghan [63]. À partir de la courbe  $E(V)$  obtenue, le volume d'équilibre  $V_0$  (minimum de la courbe), la pression  $P = -\frac{dE}{dV}$  et le module d'élasticité isostatique à l'équilibre  $B(V_0) = -V_0 \left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_0} = V_0 \left. \frac{d^2E}{dV^2} \right|_{V_0}$  sont déterminés.

Les résultats des calculs de l'optimisation des paramètres des mailles à l'équilibre ( $a$ ,  $c$ ) des différentes structures du composé ternaire  $\text{AgBiS}_2$  sont présentés dans le tableau III.2. Les angles que forment les arêtes des mailles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) sont aussi indiqués dans ce tableau (*i.e.* tableau III.2). Les volumes à l'équilibre  $V_0$  sont indiqués dans la dernière colonne du même tableau.

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE AgBiS<sub>2</sub>

Structure \ Paramètres		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V_0(\text{Å}^3)$
#122 ( $I\bar{4}2d$ ) $tI16$ $Z = 4$	GGA-PBE	6.095	6.095	14.034	90	90	90	521.349
	Expérience	--	--	--	--	--	--	--
#164 ( $P\bar{3}m1$ ) $hP12$ $Z = 3$	GGA-PBE	4.065	4.065	18.696	90	90	120	267.535
	Expérience [53]	4.066	4.066	18.958	90	90	120	271.430
#166 ( $R\bar{3}m$ ) $hR4$ $Z = 1$	GGA-PBE	6.790	6.790	6.790	34.711	34.711	34.711	90.605
	Expérience	--	--	--	--	--	--	--
#225 ( $Fm\bar{3}m$ ) $cF8$ $Z = 2$	GGA-PBE	5.660	5.660	5.660	90	90	90	181.349
	Expérience [48] [64]	5.651	5.651	5.651	90	90	90	180.458
#227 ( $Fd\bar{3}m$ ) $cF16$ $Z = 4$	GGA-PBE	11.365	11.365	11.365	90	90	90	366.952
	Expérience	--	--	--	--	--	--	--

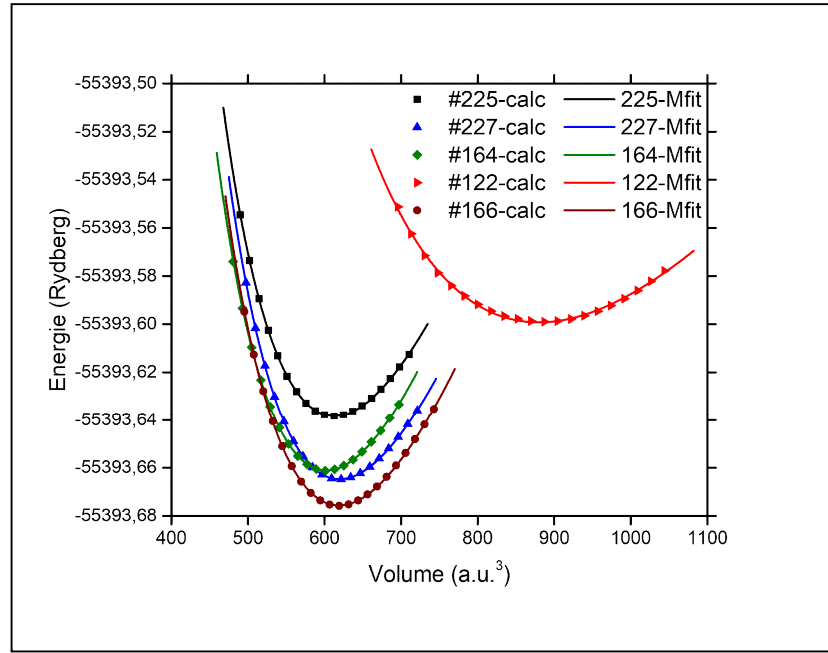
**Tableau III.2** Paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) et les angles de maille ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) à l'équilibre des différentes structures étudiées.  
 $V_0$  est le volume à l'équilibre

Les résultats expérimentaux de deux structures (hexagonale #164 et cubique #225) sont aussi portés dans le tableau III.2. Comme nous pouvons le constater, un très bon accord existe entre les valeurs calculées et celles de l'expérience.

Dans la figure III-8, nous présentons les variations de l'énergie totale des différentes structures en fonction du volume par unité de formule (*formula unit, f.u.*, en anglais) et fittés par l'équation d'état de Murnaghan [63].

Nous constatons que les calculs de la *DFT* sont très bien fittés par l'équation d'état de Murnaghan [63]. La structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ , #166) semble être la plus stable avec les deux structures hexagonale ( $P\bar{3}m1$ , #164) et cubique ( $Fd\bar{3}m$ , #227). La structure chalcopyrite ( $I\bar{4}2d$ , #122) est la moins stable à cause de son énergie élevée. L'énergie relative qui existe entre les deux structures hexagonale ( $P\bar{3}m1$ , #164) et cubique ( $Fd\bar{3}m$ , #227) est de  $\Delta E \sim 49 \text{ meV/u.f.}$  La structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ , #225) a une énergie supérieure de  $\Delta E \sim 359 \text{ meV/u.f.}$  par rapport à la structure cubique ( $Fd\bar{3}m$ , #227). Cette valeur de  $359 \text{ meV}$  est en bon accord avec les valeurs calculées par Vines et al. [55] ( $0.37 \text{ eV}$ ) et par Guin et al. [38] ( $0.33 \text{ eV}$ ).

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



**Figure III.8** Courbes énergie-volume des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées

La stabilité d'une structure peut aussi être reliée à la plus faible énergie libre de Gibbs. À la température  $T = 0 \text{ K}$ , l'énergie libre de Gibbs ( $G = H - TS$  où  $S$  est l'entropie) est égale à l'enthalpie  $H$  (équation III-2)

$$H = E + PV \quad (\text{III.2})$$

Où  $E$  et  $V$  sont respectivement l'énergie totale et le volume de la structure et  $P$  la pression qui s'exerce sur cette structure. Il est alors possible de calculer les variations de l'enthalpie  $H$  en fonction de la pression en utilisant les équations d'état de Murnaghan [63] suivantes

$$P(V) = \frac{B}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.3})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left[ \frac{1}{B'-1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'-1} + \frac{V}{V_0} \right] - \frac{BV_0}{B'-1} \quad (\text{III.4})$$

où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module d'élasticité à la compression isostatique ou module de compressibilité (en anglais *bulk modulus*) et sa dérivée par rapport à la pression.  $E_0$  est l'énergie totale à l'équilibre (volume  $V_0$ ). Dans ce cas une transition de phase se produit lors des variations de l'enthalpie, *i.e.* lorsque la structure change.



## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $AgBiS_2$

En injectant les équations III.3 et III.4 dans l'équation III.2, la relation entre  $H$  et  $P$  est directement obtenue

$$H = \frac{B V_0}{B'-1} \left[ \frac{B'}{B} P + 1 \right]^{1-\frac{1}{B'}} + E_0 - \frac{B V_0}{B'-1} \quad (\text{III.5})$$

Dans ce cas une transition de phase se produit lorsque deux courbes  $H(P)$  de deux structures se coupent indiquant l'existence de transition d'une phase à une autre phase. La détermination de ces points a donné trois transitions de phase en fonction de la pression exercée sur la structure indiquées dans le tableau III-3.

Structure	Pression Transition(GPa)	Vers Structure
#227 ( $Fd\bar{3}m$ )	3.28	#164 ( $P\bar{3}m1$ )
#227 ( $Fd\bar{3}m$ )	81.05	#225 ( $Fm\bar{3}m$ )
#166 ( $R\bar{3}m$ )	56.765	#164 ( $P\bar{3}m1$ )

**Tableau III.3** Transitions de phase possibles entre les différentes structures de  $AgBiS_2$

Nous remarquons que toutes les transitions se font à partir des structures cubique (#227) et rhomboédrique (#166) confirmant les résultats de la figure III.8 (courbes énergie-volume), *i.e.* les structures cubique (#227) et rhomboédrique (#166) sont les plus stables en énergie.

### III.3 ÉNERGIES DE COHESION ET DE FORMATION

Il est aussi possible de déterminer la stabilité d'un solide par son énergie de cohésion. L'énergie de cohésion d'un cristal est définie comme l'énergie qui doit être apportée à un cristal pour séparer ses composantes en atomes neutre, libre, au repos et séparées par une distance infinie [65]. En d'autres termes c'est l'énergie totale libérée par les atomes combinés en solide. Son signe permet de savoir si le solide est stable ou non. Par conséquent, elle doit être négative pour dire qu'un solide est stable. Plus sa valeur absolue est élevée plus la structure cristalline est stable [66]. L'énergie de cohésion d'un composé  $A_xB_y$  est la différence entre l'énergie du cristal et l'énergie des atomes libres. L'énergie de cohésion est calculée en utilisant l'équation III.6 [67]

$$E_{cohésion} = E_{cristal} - x * E_A^{atome} - y * E_B^{atome} \quad (\text{III.6})$$

où  $E_{cristal}$  est l'énergie totale du cristal.  $E_A^{atome}$  et  $E_B^{atome}$  sont les énergie des atomes  $A$  et  $B$  pris à l'état libre, *i.e.* la maille utilisé pour calculer l'énergie de l'atome libre n'en contient qu'un

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

seul. Pour le composé ternaire  $\text{AgBiS}_2$ , son énergie de cohésion sera calculée par l'équation III.7

$$E_{\text{cohésion}}(\text{AgBiS}_2) = E_{\text{AgBiS}_2} - E_{\text{Ag}}^{\text{atome}} - E_{\text{Bi}}^{\text{atome}} - 2 * E_{\text{S}}^{\text{atome}} \quad (\text{III.7})$$

L'énergie de formation du composé  $A_xB_y$  est la différence entre les énergies de ce cristal et celles des phases solides stables des éléments le constituant. L'énergie de formation est alors déterminée en utilisant l'équation III.8 [67]

$$E_{\text{formation}} = E_{\text{cristal}} - x * E_{\text{A}}^{\text{solide}} - y * E_{\text{B}}^{\text{solide}} \quad (\text{III.8})$$

Dans le cas du composé ternaire  $\text{AgBiS}_2$ , l'énergie de formation sera calculée par

$$E_{\text{formation}}(\text{AgBiS}_2) = E_{\text{AgBiS}_2} - E_{\text{Ag}}^{\text{solide}} - E_{\text{Bi}}^{\text{solide}} - 2 * E_{\text{S}}^{\text{solide}} \quad (\text{III.9})$$

L'argent cristallise à l'état solide dans la structure cubique à face centrée ( $fcc - Fm\bar{3}m - 225$ ), le bismuth dans la structure rhomboédrique ( $rh - R\bar{3}m - 166$ ) et le soufre dans la structure orthorhombique à face centrées ( $fco - Fddd - 70$ ) [68].

Les énergies de formation et de cohésion des différentes structures étudiées dans notre travail ont été portées dans le tableau III.4. Les valeurs négatives de l'énergie de formation de toutes les structures indiquent la possibilité de leur formation. Les valeurs de l'énergie de cohésion de toutes les structures sont aussi négatives. Nous remarquons que la valeur absolue de l'énergie de cohésion de la structure cubique 227 est la plus élevée indiquant une meilleure stabilité. Pour les autres structures, elles ont une stabilité comparable.

Structure \ Paramètres	$E_{\text{formation}}(\text{eV})$	$E_{\text{cohésion}}(\text{eV})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
#122 ( $I\bar{4}2d$ ) $tI8 \quad Z = 2$	-5.93	-11.25	25.24	3.39
#164 ( $P\bar{3}m1$ ) $hP12 \quad Z = 3$	-6.77	-11.21	69.98	4.20
#166 ( $R\bar{3}m$ ) $hR4 \quad Z = 1$	-6.98	-12.29	65.83	4.25
#225 ( $Fm\bar{3}m$ ) $cF8 \quad Z = 2$	-6.46	-11.86	64.60	4.56
#227 ( $Fd\bar{3}m$ ) $cF16 \quad Z = 4$	-6.82	-32.81	66.36	4.40

**Tableau III.4** Énergies de formation et de cohésion et modules d'élasticité à la compression isostatique des différentes structures étudiées.  $B$  est le module d'élasticité à la compression isostatique (ou *bulk modulus*) et  $B'$  sa dérivée par rapport à la pression.

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

Comparés aux résultats de la figure III.8 (courbes énergie-volume), nous remarquons une petite différence. La figure III.8 montre que la structure rhomboédrique doit être la plus stable alors que le calcul de l'énergie de cohésion montre que c'est plutôt la structure cubique #227 qui est la plus stable. Ceci peut être dû à la manière de calculer l'énergie de cohésion à partir des méthodes de premiers principes.

Nous avons aussi porté dans le tableau III.4 les modules d'élasticité à la compression isostatique ou modules de compressibilité  $B$  (en anglais *bulk modulus*) et leurs dérivés par rapport à la pression. Le module d'élasticité à la compression isostatique est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau soumis à une compression isostatique (*i.e.* exercice d'une pression qui a la même valeur dans toutes les directions). Cette grandeur représente une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée. Plus le module  $B$  est élevé, plus le cristal est rigide. Nous remarquons que toutes les structures, mis à part la structure chalcopyrite, ont une rigidité comparable. Nous rappelons, à titre de comparaison, que le module d'élasticité isostatique des verres varie de 33 à 55  $\text{GPa}$ , celui de l'acier est de 160  $\text{GPa}$ . Le diamant a un module d'élasticité isostatique de 442  $\text{GPa}$ . On peut conclure que le matériau  $\text{AgBiS}_2$  est moyennement rigide.

### III.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Il est bien connu que les propriétés électroniques et par conséquent les propriétés optiques des semi-conducteurs sont déterminées par les états proches de la bande du gap. Pour comprendre les propriétés physiques du matériau  $\text{AgBiS}_2$ , nous avons effectués des calculs *ab initio* approfondis de structure électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [27], [28] telle qu'implémentée dans le logiciel de structure électronique WIEN2k [61]. La méthode *FP-LAPW* (*Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave*) a été utilisée pour le calcul de la structure de bande électronique.

La structure de bande a été calculée avec les paramètres de maille à l'équilibre optimisés (tableau III.2) en utilisant le potentiel d'échange-corrélation de Becke-Johnson modifié (mBJ) [69]. Grâce à ce potentiel, il est possible de déterminer le gap des semi-conducteurs avec une précision en bon accord avec les résultats d'autres méthodes aussi précises que celles utilisant les fonctionnelles hybrides ou celles utilisant les fonctions de green (méthode *GW*) très coûteuse en temps de calcul.

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

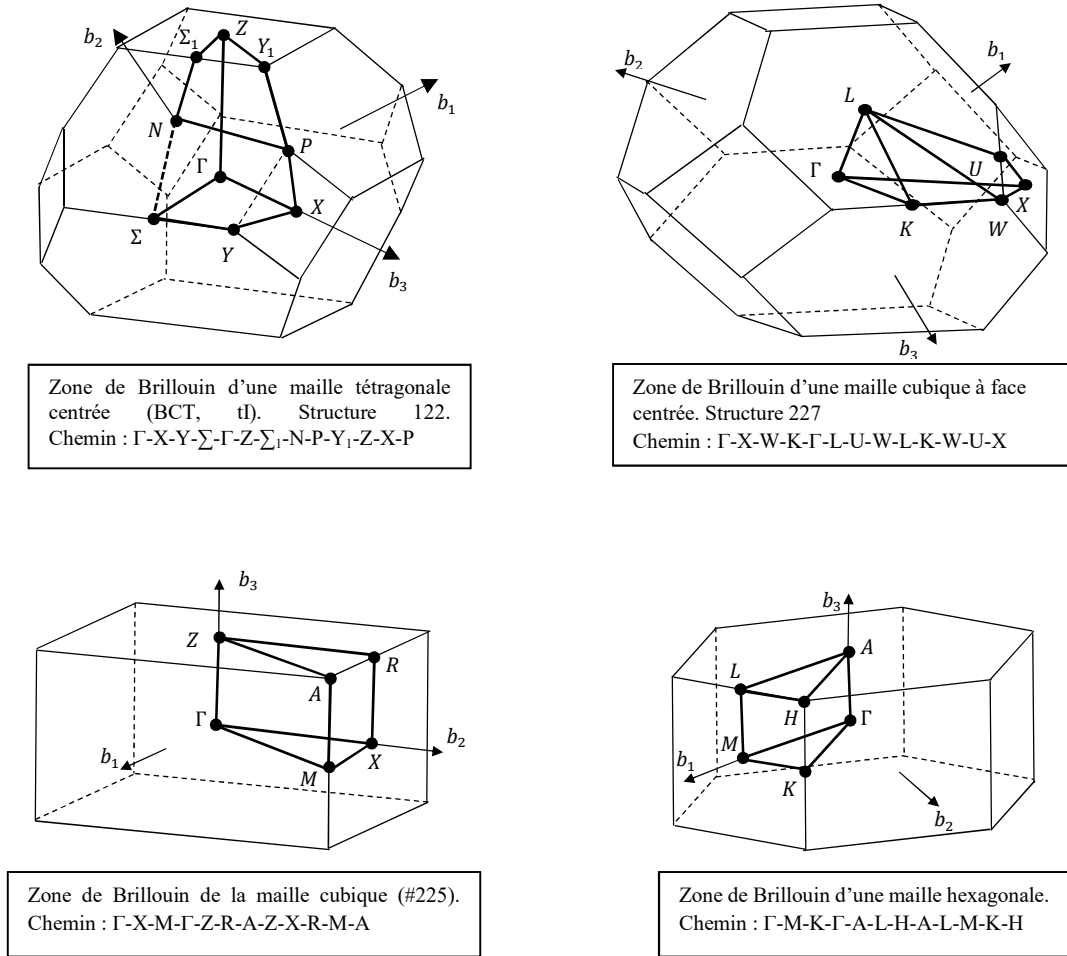
Dans cette méthode (*FP-LAPW*), l'espace de la maille unité est décomposé en deux régions. La première formée de sphères sans chevauchement représentant les atomes (de rayon  $R_{mt}$ ) appelée région de muffin-tin et la partie restante forme la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, les fonctions d'onde sont développées en harmoniques sphériques avec un paramètre de coupure de  $R_{mt} * K_{max}$  alors que dans la région interstitielle elles sont développées en fonctions d'onde planes. Le rayon de muffin tin  $R_{mt}$  représente le plus petit rayon de l'atome isolé et neutre (non affecté par aucune liaison).  $K_{max}$  est le paramètre de coupure pour les ondes planes. Il représente une sphère de rayon  $K_{max}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque. Tous les vecteurs réciproques à l'intérieur de cette sphère sont pris en compte dans la base des ondes planes. Ce n'est pas faux d'utiliser le même paramètre pour la base des ondes planes augmentées et linéarisées (*LAPW*), cependant le produit  $R_{mt} * K_{max}$  représente un meilleur choix pour plus de précision dans les calculs [25]. Dans notre travail nous avons pris une valeur de  $R_{mt} * K_{max}$  égale à 9.

La détermination de la densité de charge requiert une somme sur une infinité de points  $k$  couvrant toute la Zone de Brillouin (*ZB*) et se calcule dans l'espace réciproque en utilisant des développements en séries de Fourier. Pour cette raison une large valeur du vecteur d'onde de coupure,  $G_{max} = 14 a_0^{-1}$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr, a été choisie. Le nombre de points  $k$  dans la totalité de la première zone de Brillouin a été fixé à 5000. Après plusieurs tests, cette valeur s'est avérée assurer plus qu'une bonne convergence en énergie. Le critère de convergence en énergie a été fixé à  $10^{-4} Ry$ .

La structure de bande des différents polymorphes étudiés dans notre travail a été calculée et tracée le long de points de haute symétrie de la zone de Brillouin tels que définies et déterminés par Setyawan et Curtarolo [70], voir figure III.9. Les points de haute symétrie indiquent et délimitent la zone de Brillouin irréductible. Les directions sélectionnées et le chemin suivi pour tracer les dispersions électroniques sont également indiqués pour chaque structure.

Ces structures de bande sont représentées dans la figure III.10. Elles traduisent la répartition des électrons sur les différents états d'énergie des matériaux. Quatre d'entre elles possèdent un gap apparent et sont donc des semi-conducteurs. Nous remarquons que pour ces quatre polymorphes semi-conducteurs, le gap est indirect et varie de 1 à 2 eV.

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



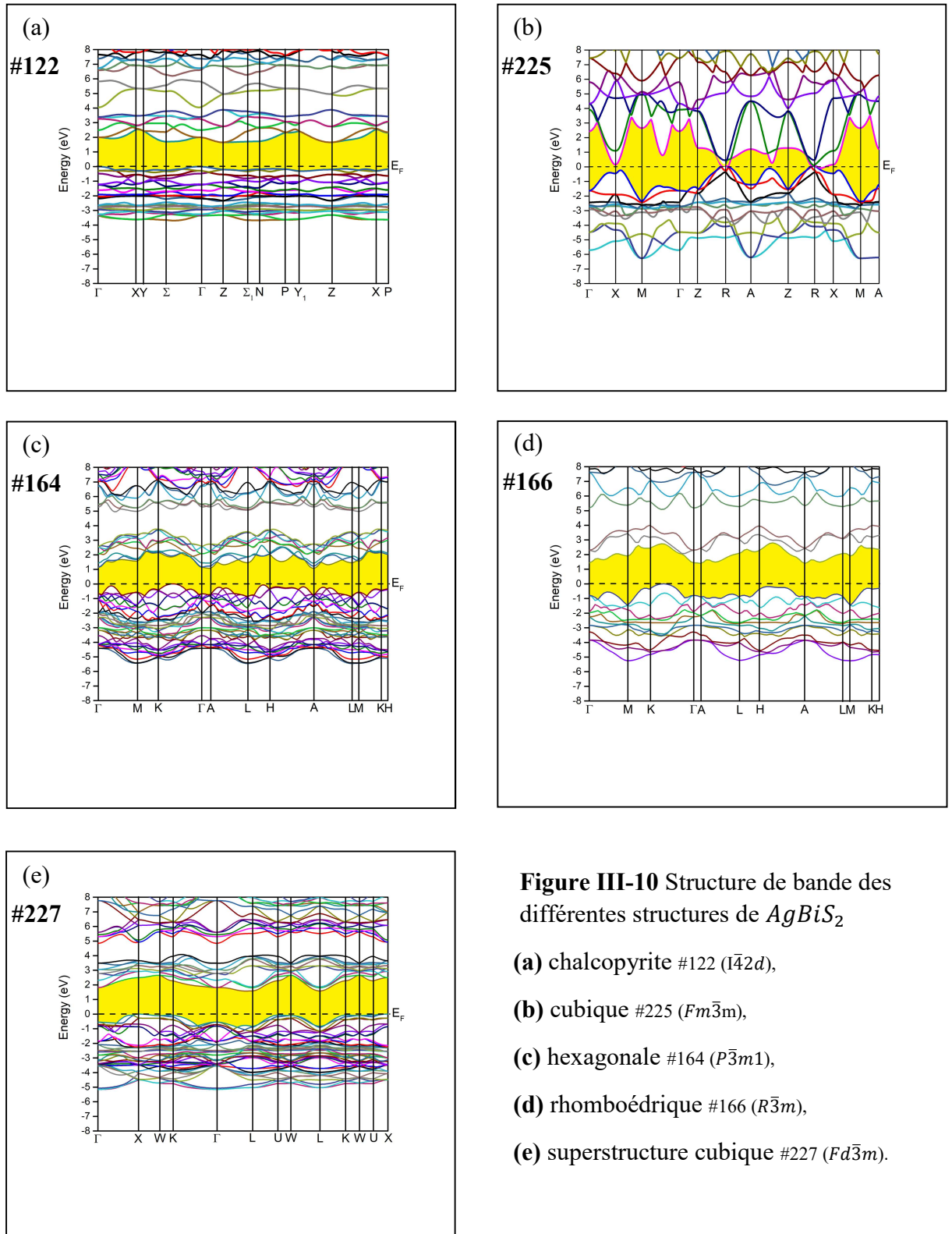
**Figure III.9** Réseaux réciproques et les vecteurs de base correspondant aux différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées. Indiqués aussi, les points de haute symétrie délimitant la zone de Brillouin irréductible. Les directions sélectionnées pour tracer les dispersions électroniques sont également indiquées pour chaque structure en trait gras. D'après la référence [70].

Nous constatons l'intérêt de notre démarche pour la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque. Les valeurs calculées du gap fondamental sont portées dans le tableau III.5.

Structure / Paramètre	$E_g$ (eV)	
# 122	mBJ	1.65
	Experimental	--
# 164	mBJ	1.07
	Experimental [71]	1.1
# 166	mBJ	1.39
	Experimental	--
# 225	mBJ	métallique
	Experimental [48]	métallique
# 227	mBJ	1.57
	Experimental	--

**Tableau III.5** Énergies du gap  $E_g$  des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$

CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE  $\text{AgBiS}_2$



**Figure III-10** Structure de bande des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$

- (a) chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ),
- (b) cubique #225 ( $Fm\bar{3}m$ ),
- (c) hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ),
- (d) rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ),
- (e) superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

Les valeurs calculées du gap sont donc très intéressantes pour les applications photovoltaïques puisque comprises entre 1 et 2  $eV$ . Pour la structure hexagonale (# 164), il y a un bon accord entre la valeur calculée de 1.07  $eV$  et la valeur expérimentale de 1.1  $eV$  [71]. Pour cette structure Vines et al. [55] ont déterminé un gap de l'ordre de 1.5  $eV$  en utilisant des fonctionnelles de type hybride comme *HSE06* ou *B3LYP*. D'après nos résultats, nous pensons que cette valeur a été obtenue en utilisant une superstructure cubique différente pour représenter la structure hexagonale. Quoi qu'il en soit, nous pouvons déduire que ce matériau a un gap variant de 1 à 2  $eV$  et est plus qu'intéressant d'un point de vue énergétique pour les applications photovoltaïques.

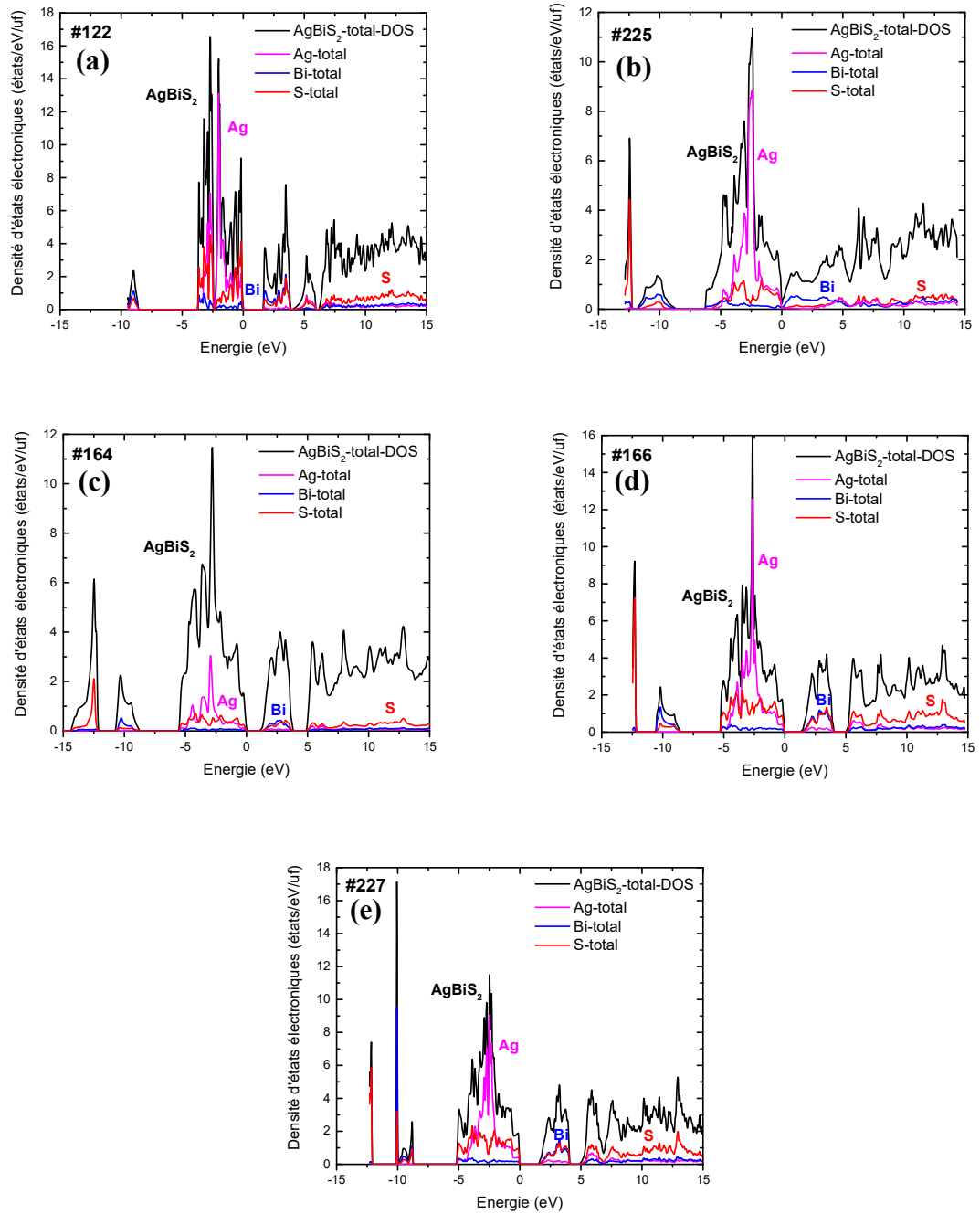
Nous avons aussi représenté dans la figure III.10 la structure de bande de la maille cubique de type *NaCl* (figure III.10.b). Cette structure a un comportement métallique. Le comportement de cette structure n'étant pas celui d'un semi-conducteur (pas de bande interdite), elle ne peut être utilisée comme absorbeur dans les cellules solaires.

### III.5 DENSITÉ D'ÉTATS

Les densités d'états électroniques des différentes structures sont représentées dans la figure III.11.

Nous remarquons que la densité d'états dans la bande de valence est dominée, pour toutes les structures, par les états venants de l'argent (*Ag*) et du soufre (*S*). Au-delà du niveau de Fermi, la densité d'états électronique de la structure métallique (#225) est dominée par les états *p* venants des plans de bismuth (*Bi*) et du soufre (*S*), voir figure III.11.b. Allant de cette phase métallique vers les phases semi-conductrices (figure III.11.a,c,d,e), nous remarquons une rupture des chaînes d'arrangement atomique de la forme  $Ag - S - Ag$  et  $Bi - S - Bi$ . L'introduction de l'atome d'argent (*Ag*) et de bismuth (*Bi*) dans ces chaînes devenue de la forme  $Ag - S - Bi - S - Ag \dots$  est la cause de la suppression des états proches du niveau de Fermi et l'apparition d'un gap [54].

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



**Figure III.11** Densités d'états électroniques des structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées :  
**(a)** chalcopyrite #122 ( $I4_2d$ ), **(b)** cubique #225 ( $Fm\bar{3}m$ ), **(c)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ),  
**(d)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), **(e)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).



### III.6 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les propriétés optiques des solides sont le résultat de la réponse d'un système électronique à une perturbation électromagnétique dépendante du temps et dont l'origine est une lumière incidente. Il faut donc étudier la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électromagnétique sinusoïdal et plus précisément au champ électrique de cette onde. Une telle interaction a pour résultats des effets de transmission, d'absorption, d'émission, de réflexion, de réfraction, de diffraction ou de diffusion. Dans le cas spécifique des semi-conducteurs, ses propriétés optiques (apparaissant dans la plupart des cas dans le domaine ultraviolet, visible ou infrarouge) sont étroitement liées à la structure de bande électronique des semi-conducteurs et donc ultimement liées à la structure atomique des matériaux [72]. L'hamiltonien d'interaction des électrons avec le rayonnement dans le cadre des approximations à un seul électron, adiabatique (Born-Oppenheimer) et de Koopman (la création des trous est suffisamment soudaine voire instantanée de telle sorte que les excitons ne sont pas pris en compte) est donné par l'équation III.10 [73]

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \sum_1^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, \mathbf{t}) \cdot \mathbf{p}_i \quad (\text{III.10})$$

où  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur du champ électromagnétique,  $\mathbf{p}$  est l'opérateur impulsion et  $N$  le nombre des électrons du système. Sous ses conditions, les effets de polarisation électronique, les transitions indirectes et les effets d'exciton ne sont pas pris en compte. Dans ce cas les effets du rayonnement sur les états du cristal peuvent être étudiés en considérant l'hamiltonien d'interaction des électrons avec le rayonnement  $H_{eR}$  comme une perturbation dépendante du temps affectant les états électroniques du cristal. Ce terme provoquera alors des transitions entre les bandes occupées et les bandes vides. La probabilité de transition s'écrit alors [73]

$$W_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{i,f} \int \frac{2 dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega)_{BZ} \quad (\text{III.11})$$

où l'intégration se fait sur toute la première zone de Brillouin ( $BZ$ ).  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $A_0$  est l'amplitude de l'onde incidente,  $\varphi_{ik}$ ,  $E_i$  et  $\varphi_{fk}$ ,  $E_f$  sont les états initial et final et leurs énergies correspondantes obtenues à partir de calcul de cycles *SCF* (*Self Consistent Field* ou champ auto cohérent),  $\mathbf{e}$  est le vecteur polarisation du champ électrique. Le terme  $\langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle$  représente les éléments de la matrice du moment dipolaire calculés par le

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE AgBiS<sub>2</sub>

module optic [74], [75] inclus dans le logiciel de calcul de structure électronique WIEN2k [61]. À partir de l'équation III.11 il est possible d'établir une relation entre la structure électronique et les constantes optiques phénoménologiques [73]. La description des propriétés optiques des solides est possible à travers la fonction diélectrique complexe (équation III.12) ou l'indice de réfraction complexe (équation III.13)

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (\text{III.12})$$

$$N = n + ik \quad (\text{III.13})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction. L'indice de réfraction complexe  $N$  est relié à la fonction diélectrique complexe à travers la relation III.14

$$\varepsilon = N^2 \quad (\text{III.14})$$

Le coefficient d'absorption est défini comme le rapport entre l'énergie absorbée par unité de temps et de volume et le flux d'énergie (équation III.15)

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar \omega W}{u \cdot \frac{c}{n}} \quad (\text{III.15})$$

où  $u$  (défini dans l'équation III.16) représente la densité d'énergie moyenne d'un milieu rayonnant caractérisé par un indice de réfraction ordinaire  $n$  et  $c/n$  est la vitesse de propagation du rayonnement dans ce milieu.

$$u = (n^2 A_0^2 \omega^2) / (2\pi c^2) \quad (\text{III.16})$$

Le coefficient d'absorption peut s'exprimer en outre en fonction des composantes des constantes optiques responsables de l'extinction d'un rayonnement ( $\varepsilon_i$  et  $k$ ) via les relations III.17 et III.18

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (\text{III.17})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c n(\omega)} \varepsilon_i(\omega) \quad (\text{III.18})$$

De l'équation III.18, la partie imaginaire de la fonction diélectrique peut être écrite comme (équation III.19)

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{l,f} \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{lk} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_l(\omega) - \hbar\omega)_{BZ} \quad (\text{III.19})$$

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE AgBiS<sub>2</sub>

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir des relations de dispersion, appelées notamment relations de Kramers et Kronig en raison des travaux de H. A. Kramers [76] et R. de L. Kronig [77] sur l'établissement des relations de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction. La partie réelle de la fonction diélectrique est donnée par l'équation III.20 [78]

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.20})$$

où  $P$  est la partie principale de l'intégrale de Cauchy. L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  peuvent être reliés aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ( $\varepsilon_r(\omega)$  et  $\varepsilon_i(\omega)$ ) par les relations bien connues [75] (équations III.21 et III.22)

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_r(\omega)}{2}} \quad (\text{III.21})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_r(\omega)}{2}} \quad (\text{III.22})$$

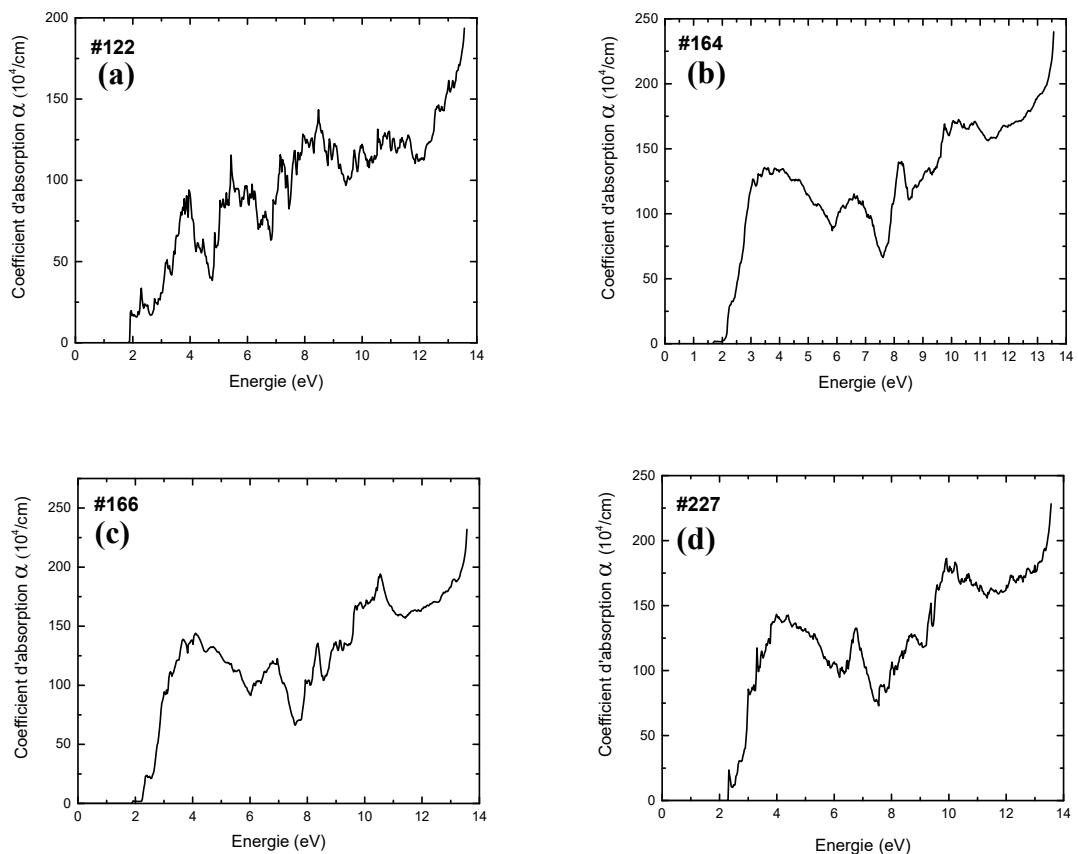
La détermination des propriétés optiques requiert le plus fin échantillonnage possible de la première zone de Brillouin. C'est pourquoi un maillage dense de 50000 points  $\mathbf{k}$  a été créé dans la totalité de la première zone de Brillouin pour le calcul des valeurs propres et vecteurs propres correspondants et enfin déterminer les propriétés optiques.

La figure III.12 montre l'absorption moyenne de chacune des structures étudiées en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Nous remarquons que, dans la plage des longueurs d'onde visibles (380 – 780 nm correspondant à des énergie variant entre 1.5 – 3.3 eV), le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  augmente rapidement pour atteindre des valeurs supérieures à  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Ce qui signifie que les matériaux peuvent absorber la majeure partie du spectre solaire visible. Notons ici que la structure chalcopyrite (figure III.12.a) montre quelques faiblesses d'absorption comparées aux autres structures. Son coefficient d'absorption est un ordre de grandeur inférieur à celui des autres structures dans la plage des longueurs d'onde visibles mais reste de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ou supérieur.

Pour déterminer le seuil d'absorption optique  $E_g^{abs}$  à partir du point de départ de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, les calculs de l'optique ont été effectués avec un élargissement lorentzien  $\gamma$  nul (cela évite l'occurrence précoce d'une partie imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que dans le seuil d'absorption). L'ajout d'un élargissement lorentzien peut rendre compte de l'élargissement expérimentale permettant de comparer plus

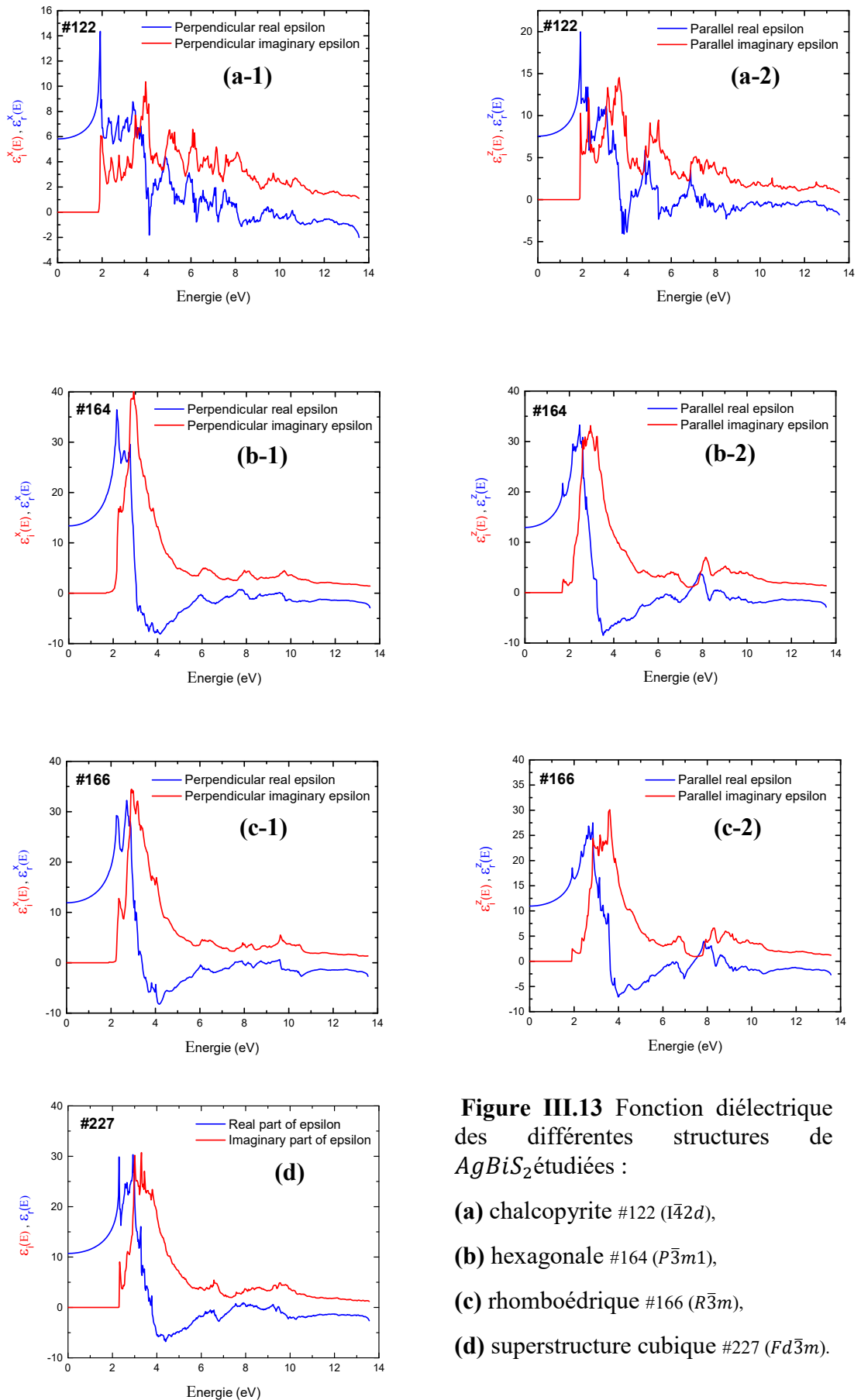
### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

facilement les spectres obtenus avec des données expérimentales [79]. Dans le cas d'un champ statique  $\varepsilon$  est une grandeur réelle alors que dans le cas d'un champ dynamique  $\varepsilon$  est une fonction complexe de la fréquence (énergie) du champ électrique (équation III-12). Ceci est valable pour les composés isotropes (par exemple les solides amorphes). Pour un composé anisotrope (cas d'un cristal de symétrie autre que cubique), la fonction diélectrique est un tenseur d'ordre 2 et peut être représenté par une matrice  $3 \times 3$ . Le nombre de composantes indépendantes est fonction de la symétrie du cristal. Pour les structures qui nous concerne dans le présent travail (cubique, tétragonale et hexagonale) la matrice du moment dipolaire est diagonale. Le tenseur de la fonction diélectrique de la structure cubique peut être décrit par une seule composante non nulle  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$  alors que celui des structures hexagonale et tétragonale par deux composantes non nulles  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$  &  $\varepsilon_{zz}$ . La fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est représentée dans la figure III.13.



**Figure III.12** Coefficient d'absorption des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées : (a) chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ), (b) hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ), (c) rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ), (d) superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

## CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



**Figure III.13** Fonction diélectrique des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées :

- (a)** chalcopyrite #122 ( $I\bar{4}2d$ ),
- (b)** hexagonale #164 ( $P\bar{3}m1$ ),
- (c)** rhomboédrique #166 ( $R\bar{3}m$ ),
- (d)** superstructure cubique #227 ( $Fd\bar{3}m$ ).

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La figure III.13 montre les parties réelle  $\varepsilon_r$  et imaginaire  $\varepsilon_i$  de la fonction diélectrique le long des directions perpendiculaire (directions x ou y) et parallèle (direction z) des structures montrant un comportement semi-conducteur (#122, #164, #166 et #227). La partie réelle est reliée à l'indice de réfraction du matériau alors que la partie imaginaire est reliée au coefficient d'absorption. La valeur de la partie réelle pour une énergie  $E = 0$  correspond à la constante diélectrique statique  $\varepsilon_\infty$ . À partir de la partie imaginaire nous pouvons déduire le seuil d'absorption  $E_g^{abs}$ . Le seuil d'absorption représente l'énergie que doivent avoir réellement les photons pour qu'ils soient vraiment absorbés par le matériau absorbeur. Les valeurs calculées des constantes diélectriques statiques, des indices de réfraction statiques  $n_\infty$  et des seuils d'absorption pour les différents matériaux absorbeurs étudiés dans ce travail sont portées dans le tableau III.6.

Structure \ Paramètre	Constante diélectrique statique $\varepsilon_\infty$	Indice de réfraction statique $n_\infty$	Seuil absorption $E_g^{abs}$ (eV)
# 122	6.40	2.53	1.86
# 164	13.23	3.64	1.54
# 166	11.60	3.41	1.92
# 227	10.73	3.28	2.30

**Tableau III.6** Constantes diélectriques et indices de réfraction statiques et seuils d'absorption des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$

Nous remarquons sur la figure III.13 que les constantes diélectriques statiques diffèrent légèrement suivant les directions perpendiculaire et parallèle. Lorsqu'un milieu présente des indices différents suivant les directions de propagation (dans notre cas :  $\varepsilon_\infty^x \neq \varepsilon_\infty^z$ ) on observe alors un phénomène de biréfringence. Ce qui traduit une légère anisotropie dans l'absorption de la lumière par le matériau absorbeur.

Dans un travail récent de Bellal et al. [80], une mesure de la constante diélectrique statique de la structure hexagonale (#164) a donné une valeur de 11.50 qui est assez proche de la valeur calculée dans notre travail 13.23 (tableau III.6). Alors qu'une estimation théorique de Vines et al. [55] prédit une valeur comprise entre 10 et 20. Pour le seuil d'absorption, Ibrahim et al. [81] donnent une estimation expérimentale variant de 1.5 à 2 eV alors que vines et al. [55] donnent une valeur calculée de 2 eV. Notons enfin que la constante diélectrique calculée dans le présent travail pour les différentes structures est comparable à celle du silicium (12.1) [82]. Le silicium étant le matériau le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires.

À ce stade, toutes les phases semblent être aptes et souhaitables pour une utilisation comme matériau absorbeur dans une cellule solaire.

### III.7 PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

La thermoélectricité permet le recyclage de l'énergie thermique gaspillée en énergie électrique utile. Quoique le but premier de cette thèse n'était pas d'étudier les propriétés thermoélectriques de  $\text{AgBiS}_2$ , il nous a semblé intéressant de s'aventurer dans l'évaluation du potentiel thermoélectrique de ce matériau. Donc avant d'aborder les propriétés photovoltaïques à proprement dites dans le chapitre IV, nous évaluerons dans cette section les propriétés thermoélectriques de  $\text{AgBiS}_2$ .

Jusqu'aux années 2000, la thermoélectricité était limitée à des secteurs de pointe comme le domaine spatiale (*e.g. SiGe* avec des températures de fonctionnement de  $T = 1000^\circ\text{C}$ ) ou à des échelles réduites (*e.g. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* pour des applications à température ambiante). *SiGe* et *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* ont des facteurs de mérite proches de 1 mais leur utilisation est limitée par deux inconvénients. Le premier concerne l'oxydation de *SiGe* et le deuxième concerne la rareté du tellure. Depuis, il y a eu un regain d'intérêt pour la recherche de nouveaux matériaux utilisables à l'air libre et constitués d'éléments abondants et non toxiques.  $\text{AgBiS}_2$  est aujourd'hui l'une des propositions les plus concrètes pour y remédier à ces contraintes. Cette solution est décrite dans cette partie de notre travail.

Un des intérêts importants des matériaux thermoélectriques est la possibilité d'obtenir une différence de potentiel  $\Delta V$  à partir d'une différence de température  $\Delta T$  en utilisant l'effet Seebeck [83]. Il est aussi possible d'obtenir l'effet inverse (transformation d'une différence de potentiel  $\Delta V$  en une différence de température  $\Delta T$ ) par effet Peltier [84]. Concrètement, l'effet Seebeck permet de récupérer de la chaleur perdue pour produire de l'électricité alors que l'effet Peltier rend possible des applications de réfrigération en transportant de l'énergie thermique (*i.e.* de la chaleur) d'un point à l'autre. Nous pensons aujourd'hui que l'utilisation de thermo-générateurs pourrait devenir dans les années qui viennent une solution attractive de création d'énergie propre.

Cependant d'autres effets thermoélectriques existent comme l'effet Thomson, l'effet Nernst ou l'effet Ettinghausen [85]. L'effet Thomson est tout simplement l'existence des deux effets Seebeck et Peltier en même temps dans un matériau non semi-conducteur par application d'un gradient de température et d'un courant électrique en même temps. Il permet la génération ou l'absorption de la chaleur dans différents segments du thermocouple. L'effet Nernst est

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

observé dans un matériau conducteur sur lequel on applique un champ magnétique et un gradient de température perpendiculaires et dont le résultat est l'apparition d'un champ électrique qui leur est perpendiculaire. Dans l'effet Ettinghausen c'est un gradient de température qui apparait perpendiculairement au champ magnétique et au champ électrique dans un matériau.

Le but de notre démarche ici est d'étudier le potentiel thermoélectrique des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  puisqu'il est bien connu que les propriétés thermoélectriques intrinsèques d'un matériau sont intimement liées à sa structure électronique [86] et donc à l'ordre atomique qui y subsiste.

Un matériau soumis à une différence de température  $\Delta T$  est le siège d'un mouvement de porteurs de charge du côté chaud vers le côté froid afin d'établir un nouvel état d'équilibre. La tension  $\Delta V$  créée pour s'opposer à ce processus (déplacement de charges) est à l'origine du pouvoir thermoélectrique du matériau. On définit alors en thermoélectricité, pour chaque matériau, cette grandeur importante appelée coefficient de Seebeck (exprimé en  $\text{VK}^{-1}$ ) par l'équation III.23

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \text{ lorsque } \Delta T \rightarrow 0 \quad (\text{III.23})$$

Le coefficient de Seebeck  $S$ , appelé aussi pouvoir thermoélectrique, traduit tout simplement la tension en volt qu'on peut tirer d'un écart de température de  $1\text{K}$ . Aujourd'hui, nous savons bien que les métaux ont un coefficient de Seebeck faible (quelques  $\mu\text{VK}^{-1}$ ) alors que celui des semi-conducteurs est beaucoup plus important (quelques  $\text{mVK}^{-1}$ ) car ses derniers possèdent une conductivité thermique faible.

Un dispositif thermoélectrique se compose de l'association de plusieurs jonctions  $p-n$  (une jonction est constituée de deux matériaux, l'un dopé  $n$  et l'autre dopé  $p$ ). On définit alors pour chaque matériau un facteur de mérite sans dimension  $ZT$  caractérisant son efficacité, équation III.24

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{III.24})$$

où  $S$  est le coefficient de Seebeck défini dans l'équation III.23,  $T$  la température absolue de fonctionnement du dispositif,  $\kappa$  la conductivité thermique et  $\rho$  la résistivité électrique ( $\sigma$  est la conductivité électrique). Pour un bon matériau thermoélectrique il faut que  $ZT \geq 1$ .



### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

Pratiquement pour obtenir un bon matériau thermoélectrique, il faut des matériaux ayant un coefficient de Seebeck élevé (*i.e.* un pouvoir thermoélectrique  $S$  élevé) et une faible conductivité thermique  $\kappa$  (*i.e.* maintien d'un gradient de température  $\Delta T$  élevé). Ce qui permet de générer des tensions importantes (d'après l'équation III-23 la tension générée est:  $\Delta V = S \Delta T$ ). Enfin un bon matériau thermoélectrique doit avoir en plus une faible résistivité électrique  $\rho$  afin d'éviter les pertes de chaleur par effet Joule. Ces trois grandeurs ( $S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ) sont fortement liées entre elles et varient inversement l'une par rapport à l'autre en fonction de la concentration des porteurs de charge [86].

Le rapport  $S^2/\rho$  représente le facteur de puissance  $PF$  (*Power Factor*)

$$PF = \frac{S^2}{\rho} = S^2 \sigma \quad (\text{III.25})$$

Dans le but de déterminer les propriétés thermoélectriques intrinsèques de  $\text{AgBiS}_2$ , des calculs théoriques de ces propriétés ont été effectués en utilisant le code BoltzTraP [87]. BoltzTraP est largement utilisé pour la détermination des propriétés thermoélectriques théoriques des matériaux [88] [89], à savoir la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  et le coefficient de Seebeck  $S$ . La méthode implémentée dans ce code est basée sur la théorie de transport semi-classique de Boltzmann combinée avec la théorie de la fonctionnelle densité.

Dans l'approximation semi-classique, l'électron est représenté par un paquet d'ondes construit à partir de la superposition d'ondes planes de Bloch et dont le centre se déplace à la vitesse de groupe donnée par l'équation III.26

$$v_\alpha(i, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha} \quad (\text{III.26})$$

où  $E$  représente l'énergie,  $i$  est l'indice de bande et  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde. Le tenseur de l'inverse de la masse effective est alors donné par l'équation III.27

$$\left[ \frac{1}{m} \right]_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad (\text{III.27})$$

L'équation de Boltzmann décrit l'évolution temporelle de la fonction de distribution électronique  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ . Le sens physique de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  est tel que  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$  représente le nombre d'électrons (paquets d'ondes) qui se trouve dans un volume  $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$  de l'espace des phases à la position  $\mathbf{r}$  et ayant un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Une première intégration sur tout l'espace

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE AgBiS<sub>2</sub>

des vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}$  donne la densité électronique au point  $\mathbf{r}$ . Une deuxième intégration sur tout l'espace des positions  $\mathbf{r}$  donne le nombre d'électrons total. L'équation de Boltzmann s'écrit comme suit, équation III.28

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diffusion} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{dérive} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} \quad (\text{III.28})$$

ou encore

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}_k \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{k} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} \quad (\text{III.29})$$

L'évolution temporelle de la fonction de distribution électronique  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  est donc la somme de trois termes dus aux phénomènes de diffusion, de dérive et de collision. Le terme de collision dépend des processus microscopiques de collision présents dans le système.

Les coefficients de transport sont obtenus à partir de la résolution de l'équation de transport de Boltzmann en utilisant les structures électroniques des matériaux obtenues à partir de calculs de premiers principes. La structure de bande est supposée rigide (c'est l'approximation des bandes rigides *RBA*, *i.e.* *Rigid Band Approximation*). Cette approximation suppose que la structure de bande ne change pas lorsque la température ou le dopage changent. Les bandes *ab initio* sont interpolées sur l'ensemble des points  $\mathbf{k}$  originaux à travers toute la première zone de Brillouin afin d'obtenir les vitesses. L'interpolation est d'autant plus précise que le nombre de points  $\mathbf{k}$  est élevé et le maillage encore plus dense. C'est pourquoi un nombre de 100000 points  $\mathbf{k}$  dans l'ensemble de la première zone de Brillouin ont été utilisés pour le calcul des coefficients de transport. Une deuxième approximation est utilisée pour le calcul des coefficients de transport, celle du temps de relaxation constant (*CRTA*, *i.e.* *Constant Relaxation Time Approximation*). Lorsque le temps de relaxation  $\tau$  est considéré comme constant, alors il est possible de le mettre en facteur (*i.e.*  $\tau$ ) par rapport à toutes les intégrales servant à déterminer les coefficients de transport ; le code BoltzTraP retournera alors les coefficients  $\sigma/\tau$  où  $\sigma$  est la conductivité électrique et  $\kappa_e/\tau$  où  $\kappa_e$  est la conductivité thermique électronique [90].

Donc pour obtenir un bon matériau thermoélectrique il faut optimiser le facteur de mérite  $ZT$ . Pour se faire il faut minimiser la conductivité thermique  $\kappa$  et maximiser le facteur de puissance  $PF$ .

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La conductivité thermique est la somme de deux termes

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{III.30})$$

où  $\kappa_e$  est la conductivité thermique des électrons et  $\kappa_r$  est la conductivité thermique des atomes (phonons). La conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique  $\sigma$  et doit rester faible. C'est pourquoi les semi-conducteurs sont meilleures thermo-électriquement que les métaux qui ont des conductivités électriques plus élevées que les semi-conducteurs. Pour diminuer  $\kappa$  il faut donc diminuer  $\kappa_r$ . Slack [91] avait proposé en 1995 le concept de verre de phonons – cristal d'électrons (*PGEC*, en anglais *Phonon-Glass and Electron-Crystal*). Selon Slack un bon matériau thermoélectrique aura la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un conducteur. Pour réduire la conductivité thermique due aux atomes sans augmenter celle due aux électrons, l'idée de Slack était d'introduire dans les mailles de matériaux dits à cages des atomes lourds pour modifier les modes de vibration des atomes dans la structure cristallographique et réduire ainsi la propagation des phonons. Nous pensons que les atomes d'argent (numéro atomique 47) et de bismuth (numéro atomique 83) sont assez lourds pour réduire la conductivité thermique de réseau ( $\kappa_r$ ) de  $\text{AgBiS}_2$  comme observé par Guin et son équipe dans un travail expérimental [37]. Ils ont estimé une très faible conductivité thermique de réseau de l'ordre de  $0.4 - 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  dans la gamme de température  $290 - 830 \text{ K}$ . Guin et son équipe expliquent cette très faible conductivité thermique de réseau par la présence d'une forte anharmonicité dans la liaison  $\text{Bi} - \text{S}$  et la distribution aléatoire des atomes  $\text{Ag}$  et  $\text{Bi}$  sur les sites du réseau cristallin de la maille. Dans ce qui suit nous considérerons que  $\kappa \approx \kappa_e$  et nous noterons donc la conductivité thermique électronique par  $\kappa$ .

Pour maximiser le facteur de puissance  $PF$ , il a été proposé de nano-structurer les matériaux thermoélectriques afin d'induire des densités d'états présentant des pics et en augmenter ainsi leur coefficient de Seebeck  $S$ . Cependant, dans la plupart des cas, l'augmentation du facteur de mérite  $ZT$  vient principalement de la réduction de la conductivité thermique discutée dans le paragraphe précédent, alors que l'effet de la nano-structuration sur le facteur de puissance  $S^2/\rho$  n'est pas aussi clairement établi [86].

Classiquement  $ZT$  est optimisé pour une densité de porteurs de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [89]. Pour cette raison nous avons calculé et représenté toutes les propriétés thermoélectriques au voisinage de cette densité. Pour chaque structure étudiée dans le présent travail, nous

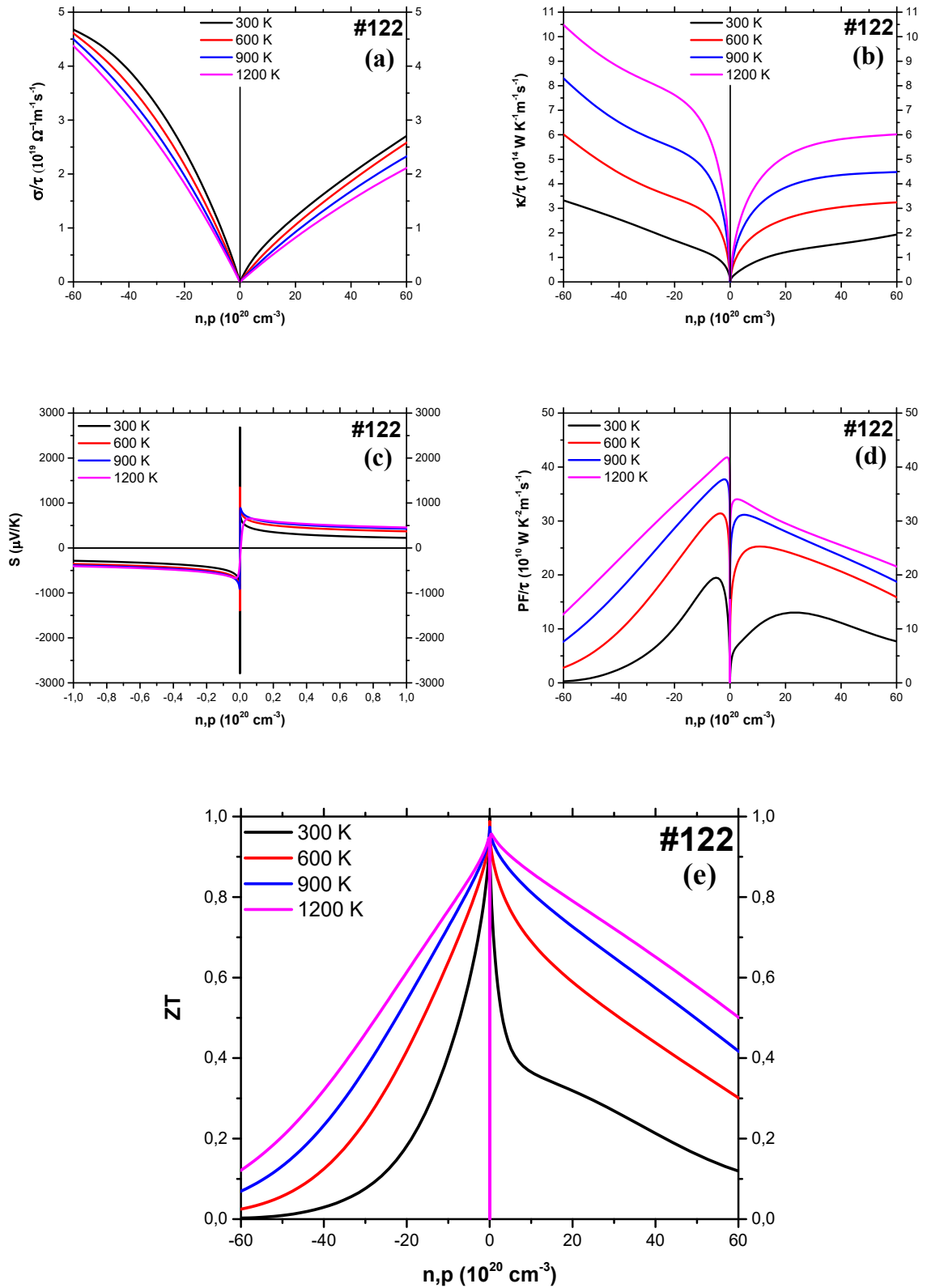
### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

représentons dans les figures III.14-18 la conductivité électrique  $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique électronique  $\kappa/\tau$ , le coefficient de Seebeck  $S$ , le facteur de puissance  $PF/\tau$  et le facteur de mérite  $ZT$ . La connaissance de  $\tau$  permet de remonter aux valeurs de  $\sigma$  et  $\kappa$ . Comme nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs, soit expérimentale ou théorique, de  $\tau$  pour le composé  $\text{AgBiS}_2$ , Nous avons tracé la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique ramené au temps de relaxation  $\tau$  comme expliqué plus haut.

Suivant l'axe (n,p), les valeurs négatives correspondent à un dopage électronique n alors que les valeurs positives correspondent à un dopage en trous p. La première constatation que nous pouvons faire est que le coefficient Seebeck  $S$  (panneau (c) des figures III.14-18) des structures semi-conductrices (#122, #164, #166 et #227) est beaucoup plus élevé que celui de la structure métallique (#225). En effet, à 300 K le coefficient de Seebeck de la structure chalcopyrite (#122) atteint une valeur de  $\sim 2.7 \text{ mV/K}$  pour de faibles concentrations ( $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) en porteurs de charge (électrons ou trous). Les structures hexagonale (#164), rhomboédrique (166) et cubique (#227) affichent quant à elles des coefficients Seebeck de  $0.764 \text{ mV/K}$ ,  $2.141 \text{ mV/K}$  et  $1.315 \text{ mV/K}$  respectivement à 300 K alors que la structure métallique (#225) atteint seulement une valeur de  $0.025 \text{ mV/K}$  à 300 K. À 1200 K, seulement une valeur de  $\sim 0.08 \text{ mV/K}$  est atteinte pour la structure métallique (#225). Il faut rappeler ici que le point de fusion congruent de  $\text{AgBiS}_2$  est  $T_m = 1074 \pm 4 \text{ K}$  comme indiqué dans la section III.1. La température de 1200 K a été fixée comme température extrême seulement. Ces résultats confirment le fait bien connu que les semi-conducteurs ont un coefficient de Seebeck beaucoup plus important que celui des métaux.

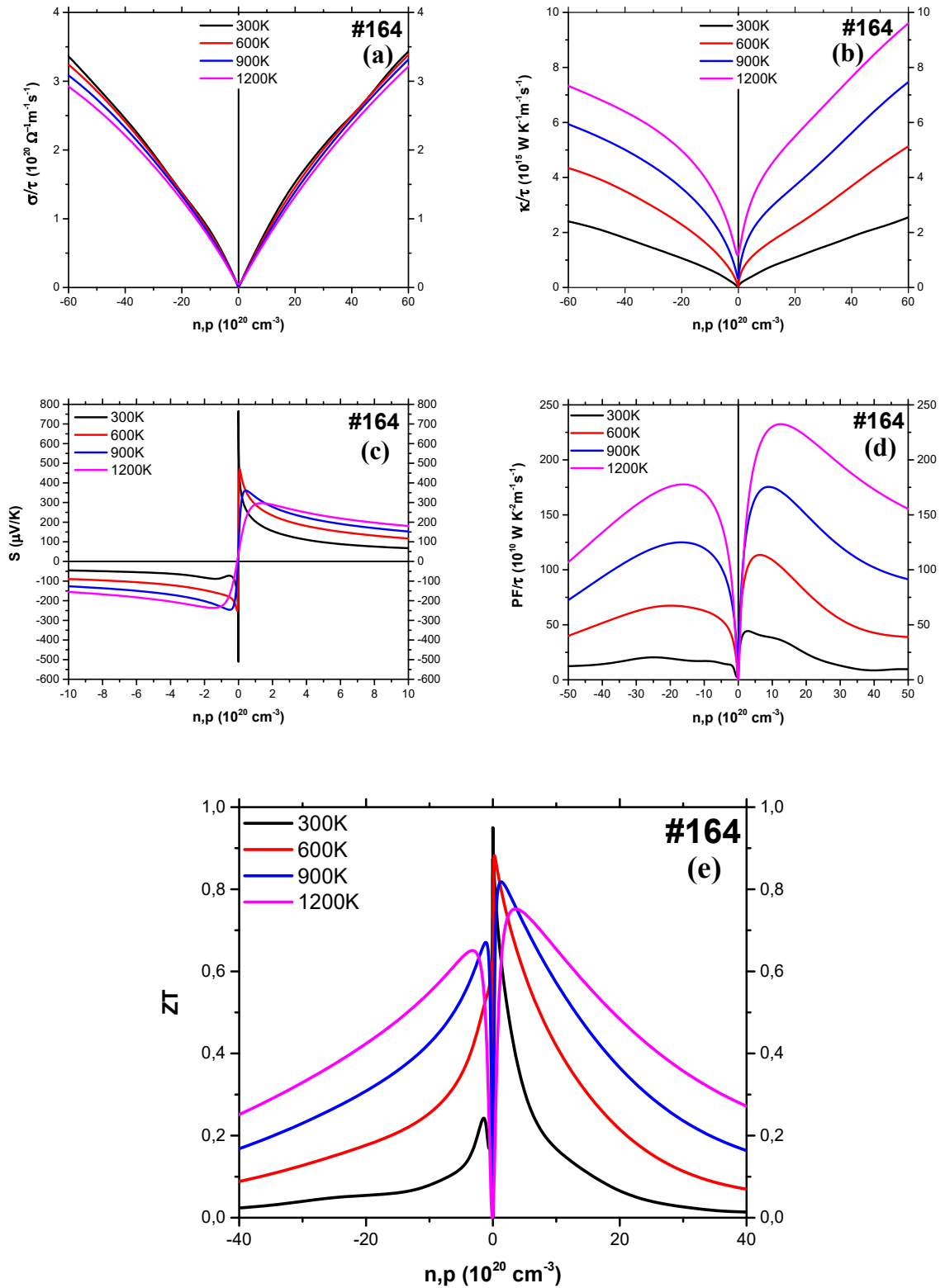
À partir des panneaux (a) et (b) des figures III.14-18, nous remarquons que la conductivité électriques et la conductivité thermique électronique du matériau métallique (#225) sont supérieures à celles des matériaux semi-conducteurs (#122, #164, #166 et #227). Ce qui constitue un comportement électrique et thermique normal des matériaux métalliques comparés aux matériaux semi-conducteurs. Au voisinage des densités de porteurs de charge qui nous intéressent dans le présent travail, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique de tous les matériaux se comportent de la même manière. Elles augmentent en fonction de la concentration des porteurs de charge. Les phases semi-conductrices #164, #166 et #227 ont des conductivités comparables en fonction de la concentration des porteurs de charge négatives (*i.e.* dopé  $n$ ). Alors que en fonction de la concentration en porteurs positifs (*i.e.* dopé  $p$ ), la structure rhomboédrique semble montrer une conductivité plus intéressante (la plus élevée).

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



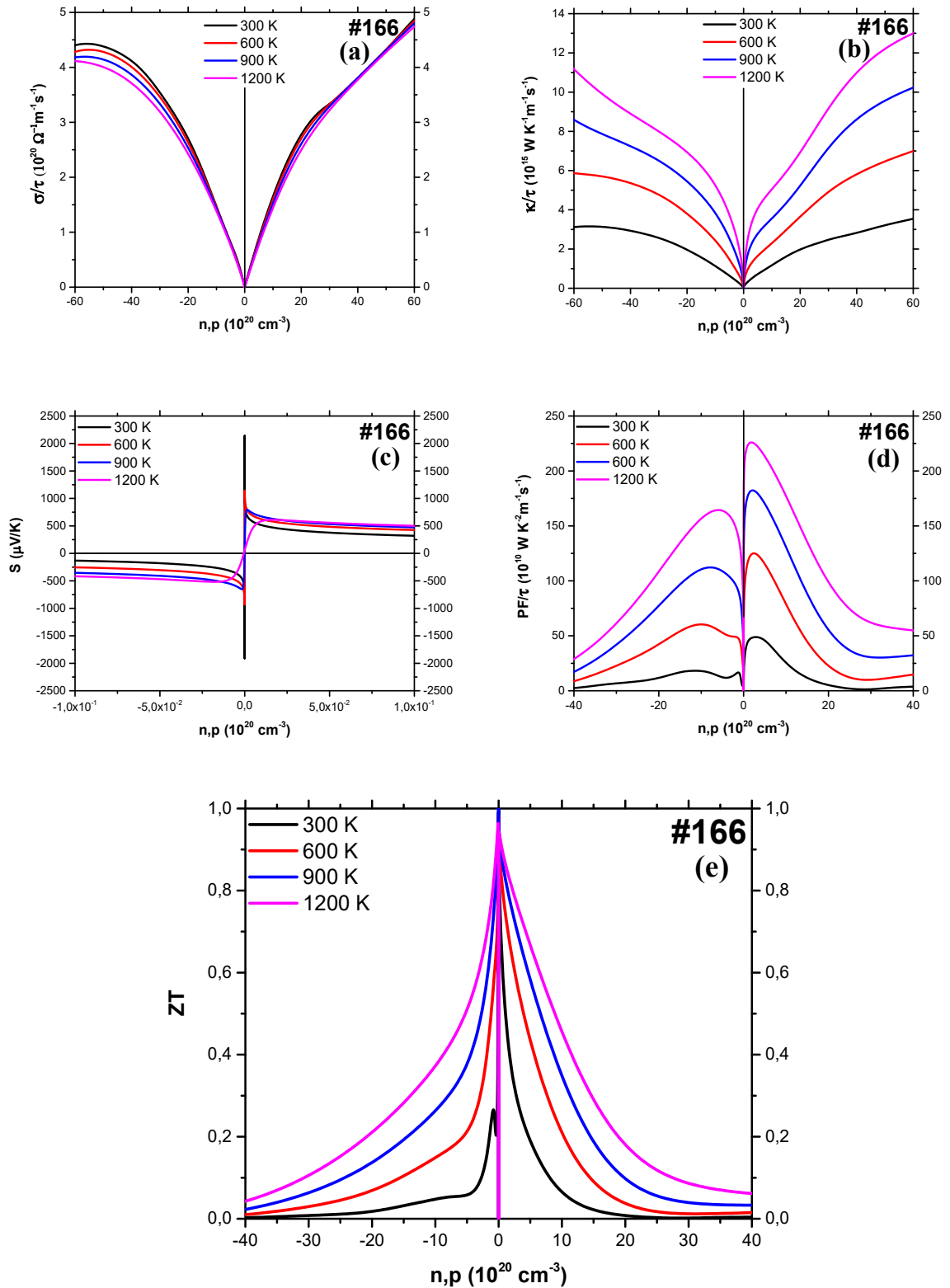
**Figure III.14** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $\text{AgBiS}_2$  chalcopyrite (#122) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique électronique, (c) coefficient de Seebeck, (d) facteur de puissance et (e) facteur de mérite.

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

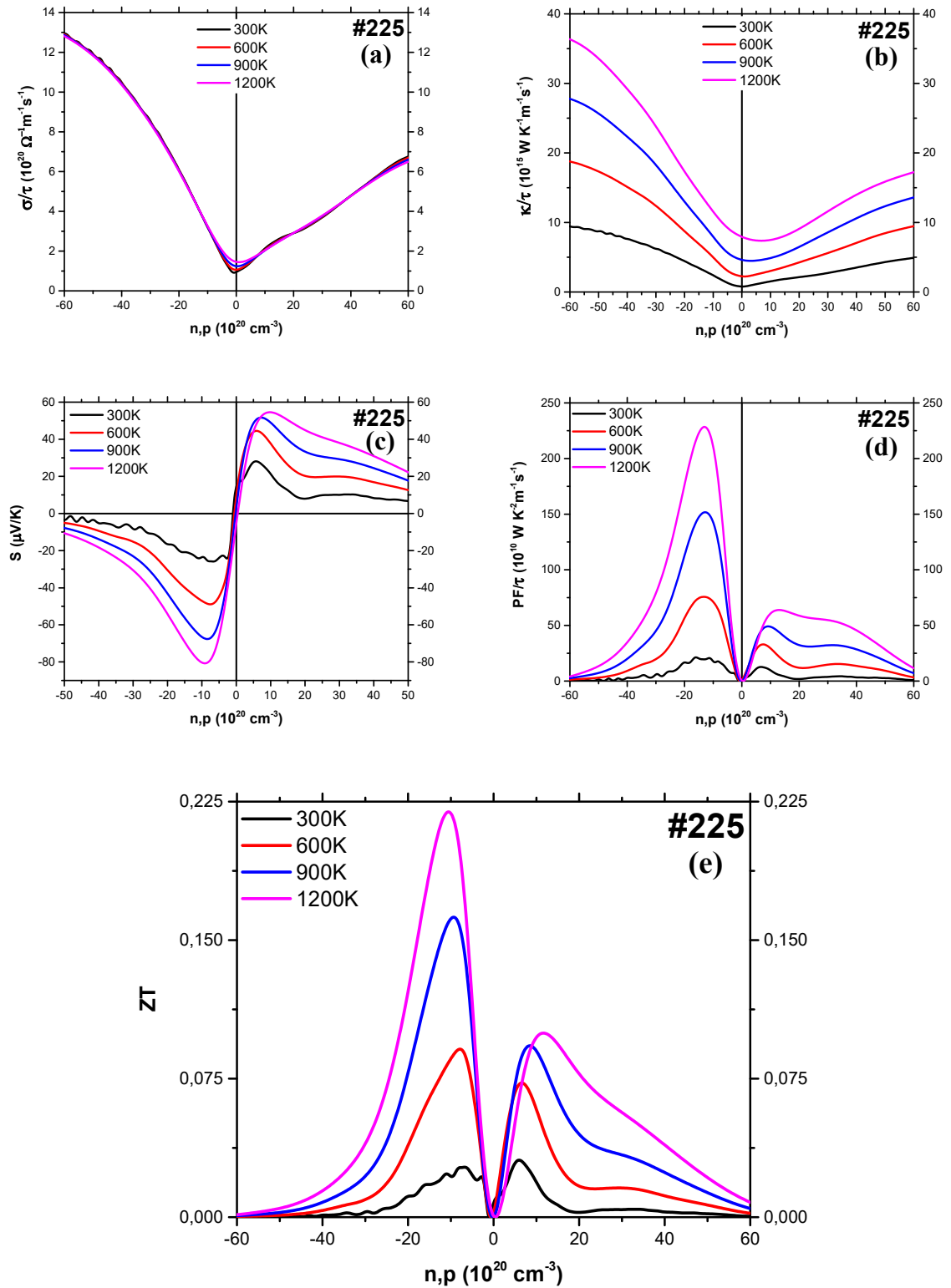


**Figure III.15** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $\text{AgBiS}_2$  hexagonale (#164) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique électronique, (c) coefficient de Seebeck, (d) facteur de puissance et (e) facteur de mérite.

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



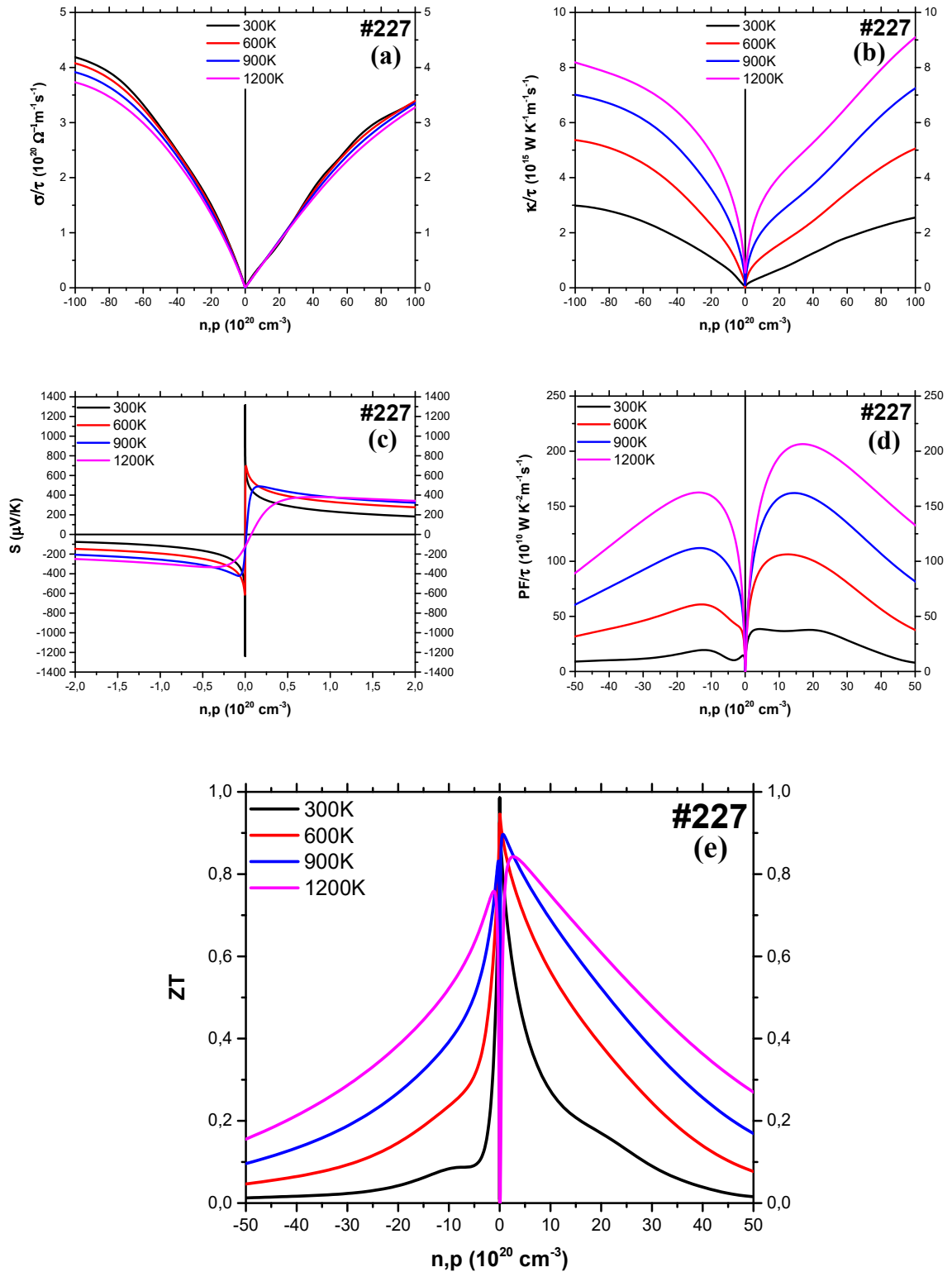
**Figure III.16** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $\text{AgBiS}_2$  rhomboédrique (#166) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique électronique, (c) coefficient de Seebeck, (d) facteur de puissance et (e) facteur de mérite.



**Figure III.17** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $\text{AgBiS}_2$  cubique métallique (#225) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique électronique, (c) coefficient de Seebeck, (d) facteur de puissance et (e) facteur de mérite.



### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$



**Figure III.18** Coefficients thermoélectriques de la structure de  $\text{AgBiS}_2$  cubique (#227) en fonction de la densité des porteurs de charge et pour différentes températures : (a) conductivité électrique, (b) conductivité thermique électronique, (c) coefficient de Seebeck, (d) facteur de puissance et (e) facteur de mérite.

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

La température ne semble pas influencer beaucoup la conductivité électrique des différentes phases de  $\text{AgBiS}_2$  et plus particulièrement la phase métallique (figure III.17.a). La conductivité électrique diminue légèrement lorsque la température augmente pour une même densité de porteurs de charge. Quant à la conductivité thermique électronique, elle est beaucoup plus affectée par les variations de température. La conductivité thermique électronique croît en fonction de la température pour une même densité de porteurs de charge. Le point le plus important est que la conductivité électrique (panneau (a) des figures III.14-18) des phases semi-conductrices (#122, #164, #166 et #227) augmente lorsque la température diminue alors que la conductivité thermique électronique (panneau (b) des figures III.14-18) diminue lorsque la température baisse. Ce qui correspond au comportement souhaité pour un bon matériau thermoélectrique, *i.e.* une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique électronique faible. À 300 K, on a donc la plus importante conductivité électrique et la plus faible conductivité thermique électronique. Ce qui présage une application à température ambiante du composé  $\text{AgBiS}_2$  en thermoélectricité.

Le coefficient de Seebeck des structures semi-conductrices est de l'ordre du  $mV/K$  ou supérieur. Ce qui correspond aux valeurs souhaitées pour un bon matériau thermoélectrique. Cependant les figures du coefficient de Seebeck (panneau (c) des figures III.14-15-16-18) montrent que le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et avec la diminution de la température. Toutefois, pour des concentrations faibles en porteurs de charge, le coefficient de Seebeck atteint ses valeurs maximales à basse température. Dans ce cas le composé  $\text{AgBiS}_2$  peut fonctionner à basse température avec un dopage faible.

Une étude expérimentale de Guin et al. [37] a mesuré les propriétés thermoélectriques de  $\text{AgBiS}_2$  nanocristallin. Dans leur papier, ils parlent de structure cubique rocksalt (la structure #225) comme étant un semi-conducteur. Il est bien connu que la nano structuration d'un matériau peut bouleverser ses propriétés. Rappelons ici que nous avons montré au chapitre III par des calculs *ab initio* que sa structure bulk est métallique. Nous avons aussi montré, dans le même chapitre, par une étude bibliographique assez étendue que cette structure bulk (*i.e.* #225) est métallique. Donc nous considérerons les résultats de cette étude avec un peu précaution à cause des effets de confinement. Guin et al. mesurent un coefficient de Seebeck de  $-337 \mu V K^{-1}$  à 300 K. Une valeur aussi élevée du coefficient de Seebeck suppose que leur échantillon de  $\text{AgBiS}_2$  contienne une concentration faible en porteurs de charge (ici des électrons puisque la valeur mesurée du coefficient de Seebeck est négative). Les résultats de

### CHAPITRE III – PROPRIÉTÉS *AB INITIO* DE $\text{AgBiS}_2$

nos calculs indiquent que le coefficient de Seebeck de la structure rocksalt (ou sel gemme en français) pour des concentrations en porteurs de charge négatifs ne dépasse pas la valeur de  $-81 \mu\text{VK}^{-1}$  (valeur atteinte pour une température de  $1200 \text{ K}$ ). De plus cette valeur est atteinte vers des concentrations élevées. Ce qui nous semble tout à fait incohérent avec les mesures de Guin et al. Cependant il est possible d'accorder la valeur mesurée du coefficient de Seebeck avec nos résultats pour la structure hexagonale (#164). La valeur mesurée ( $-337 \mu\text{VK}^{-1}$ ) du coefficient de Seebeck à  $300 \text{ K}$  est atteinte dans notre cas pour la structure hexagonale (#164) à des densités en porteurs de charge négatifs de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Pour une telle densité nous calculons un facteur de mérite  $ZT$  assez élevé de 0.84 alors que Guin et al. mesurent une valeur maximum de 0.23 à  $T = 705 \text{ K}$ . Bien sûr les valeurs de qualité ou de rendement calculées sont considérées comme des limites théoriques supérieures et peuvent s'écarter des valeurs expérimentales et de leurs conditions.

Les différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  ont un facteur de mérite proche de 1 pour de faibles concentrations en porteurs de charge ( $\sim 10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Nous pouvons conclure que les propriétés thermoélectriques de  $\text{AgBiS}_2$  sont assez bonnes et qu'il peut être un bon matériau thermoélectrique.

## CHAPITRE IV ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$

Le silicium cristallin (mono cristallin ou poly cristallin) est le matériau absorbeur le plus utilisé dans la première génération de cellule photovoltaïque. En plus de son abondance, la physique et la technologie de ce matériau sont bien développées. Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par la technologie silicium de première génération. L'inconvénient majeur de cette technologie est qu'elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de silicium très pur entraînant des coûts de matière élevés. Ceci a conduit à l'apparition d'une seconde génération de cellules photovoltaïques dites en couches minces. Dans cette nouvelle technologie, on utilise des matériaux absorbeurs ayant un coefficient d'absorption optique supérieur à celui du silicium cristallin.

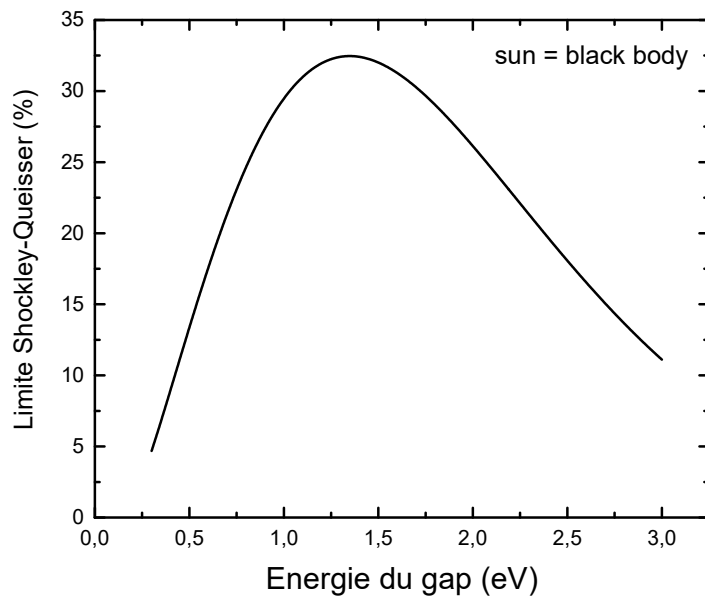
En plus du silicium ( $\text{Si}$ ), les matériaux les plus couramment utilisés comme absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques solaires comme l'arséniure de gallium ( $\text{GaAs}$ ) et le diséléniure d'indium et de cuivre ( $\text{CuInSe}_2$ ) ont été découverts accidentellement. Par la suite ces matériaux ont été améliorés progressivement sur des dizaines d'années avec un coût de recherche et de développement important [92]. D'où la nécessité de critères de sélection comme filtre initial de matériau absorbeur.

Le critère de sélection actuellement disponible établi par Shockley et Queisser [93] ne fournit pas de principes de conception décisifs, même comme critère de sélection initial du matériau absorbeur véritable dynamo de la cellule photovoltaïque. Le critère de Shockley et Queisser détermine la limite d'efficacité thermodynamique d'un matériau absorbeur uniquement par la largeur de sa bande interdite, *i.e.* le gap fondamental  $E_g$ . Cependant l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque est l'expression complexe de plusieurs caractéristiques thermodynamiques, structurales et optiques. En plus il faut ajouter à ces caractéristiques intrinsèques d'autres considérations comme celles concernant l'abondance des éléments chimiques et leur toxicité ainsi que les techniques de fabrication et leur coût.

Dans ce chapitre nous avons utilisé la métrique introduite par Yu et Zunger [92] afin d'évaluer le potentiel absorbeur des différentes structures de  $\text{AgBiS}_2$  étudiées dans le présent travail. Ensuite, l'alignement des bandes que présentent deux matériaux à leur interface nous a permis l'étude des contacts que peut avoir  $\text{AgBiS}_2$  avec certains oxydes et sulfures utilisés comme fenêtres dans les cellules photovoltaïques.

## IV.1 CARACTÉRISTIQUES PHOTOVOLTAÏQUES

La stratégie pour établir un critère de sélection de bons absorbeurs était basée sur la favorisation de matériaux à gap direct par rapport à ceux qui ont un gap indirect. Cette distinction repose sur le quantum d'impulsion supplémentaire intervenant dans une transition à gap indirect. Il n'y a pas si longtemps, le critère de Shockley et Queisser [93] basé sur la valeur du gap était le seul utilisé comme critère de sélection pour déterminer l'efficacité théorique d'un matériau absorbeur d'une cellule solaire à jonction *p-n*. Cette limite d'efficacité théorique maximale, pour être plus précis, a été calculée par Shockley et Queisser en s'appuyant sur le principe du bilan détaillé (*the principle of detailed balance*) et en ne considérant que les recombinaisons radiatives électron-trou. Ce principe stipule qu'en équilibre thermodynamique, chaque processus élémentaire se fait dans les deux sens de façon égale, *i.e.* à la même vitesse moyenne. Cette limite d'efficacité théorique maximale est représentée dans la figure IV.1 en fonction de l'énergie du gap.



**Figure IV.1** Limite d'efficacité théorique maximale de Shockley et Queisser [93]

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$

Cette limite d'efficacité théorique maximale a été calculée en modélisant le soleil et la cellule photovoltaïque par des corps noirs rayonnants à des températures de  $6000\text{ K}$  et  $300\text{ K}$  respectivement. D'après Shockley et Queisser un bon absorbeur est un semi-conducteur de gap direct et de valeur  $1.3\text{ eV}$  ou proche de cette valeur pour atteindre un rendement maximal de l'ordre de  $33\%$  (voir figure IV.1).

Cependant l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque est l'expression complexe de plusieurs caractéristiques thermodynamiques, structurales et optiques. En plus il faut ajouter à ces caractéristiques intrinsèques d'autres considérations comme celles concernant l'abondance des éléments chimiques et leur toxicité ainsi que les techniques de fabrication et leur coût.

Au cours de ces dernières années, le succès des matériaux absorbeurs récemment découverts a suscité un intérêt croissant pour la sélection systématique de matériaux pour les applications photovoltaïques. Toutefois la clé pour avoir des résultats réussis est une métrique de sélection appropriée qui va au-delà du critère de sélection de Shockley et Queisser qui détermine la limite d'efficacité thermodynamique d'un matériau absorbant uniquement par son énergie de bande interdite. Il est évident que la considération de l'énergie du gap de bande seulement ne suffit pas à estimer le potentiel d'un matériau absorbeur. D'autres propriétés comme le coefficient d'absorption, la mobilité et la durée de vie des porteurs de charge peuvent influencer les performances d'un matériau absorbeur. C'est pourquoi plusieurs métriques sont apparues récemment pour y remédier [92], [94], [95]. Afin d'étudier le potentiel absorbeur de  $\text{AgBiS}_2$  et estimer son efficacité photovoltaïque, notre choix s'est porté sur la métrique la plus utilisée ses dernières années [96], [97], [98], [99], [100] de Yu et Zunger [92].

La limite maximale d'efficacité spectroscopique (*SLME Spectroscopic Limited Maximum Efficiency*) introduite par Yu et Zunger est une métrique (*i.e.* filtre) de sélection basée sur les propriétés physiques fondamentales de l'absorbeur comme le gap fondamental  $E_g$ , le seuil d'absorption  $E_g^{abs}$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  et les caractéristiques des mécanismes d'émission et de recombinaison des porteurs de charge [92]. Le grand avantage de cette métrique est que les grandeurs spectroscopiques utilisées pour évaluer cette limite maximale d'efficacité spectroscopique sont obtenues à partir de calculs de premiers principes.

L'efficacité de conversion de la puissance solaire reçue par une couche mince dépend du taux de recombinaisons radiatives électron-trous ( $f_r$ ) et de l'absorbance des photons ( $a(E)$ ) [101]. Dans la limite de Shockley et Queisser  $f_r = 1$  car seules les recombinaisons radiatives

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

électrons-trous étaient prises en compte et l'absorbance  $a(E)$  est supposée être une fonction en marche d'escalier de la forme suivante (équation IV.1)

$$a(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E \leq E_g \\ 1 & \text{si } E > E_g \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

Ceci peut être une bonne approximation pour des matériaux comme *GaAs* où les recombinaisons radiatives dominant [102]. Cependant ceci n'est plus vrai pour d'autres types de matériaux où les recombinaisons non radiatives peuvent dominer (*e.g.* les recombinaisons Auger dans le silicium) [103], [104] et dans ce cas  $f_r \ll 1$ .

Dans la métrique *SLME* le taux de recombinaisons radiatives est approximé par

$$f_r = e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (\text{IV.2})$$

où

$$\Delta = E_g^{abs} - E_g \quad (\text{IV.3})$$

où  $E_g^{abs}$  est le seuil d'absorption ou gap de bande optique donné par la valeur de l'énergie  $E$  pour laquelle la partie imaginaire de la fonction diélectrique commence son ascension et devient non nulle. Ceci indique que plus  $f_r$  est petit plus il y a de perte par recombinaison non radiative. Pour  $f_r$  grand, le rapport entre recombinaison radiative et non radiative devient grand et l'absorbeur gagne en qualité photovoltaïque [105].

L'absorbance  $a(E)$  représente la probabilité pour que les photons soient absorbés par un matériau. L'absorbance  $a(E)$  dépend de la géométrie de la cellule solaire. Dans le papier original de Yu et Zunger [92] décrivant la métrique de la limite maximale d'efficacité spectroscopique (*SLME*),  $a(E)$  a été prise égale à

$$a(E) = 1 - e^{-2 \alpha(E) L} \quad (\text{IV.4})$$

Cette absorbance correspond à une géométrie d'une couche mince d'épaisseur  $L$  dont la face avant est totalement transparente et la face arrière totalement réfléchissante (voir figure IV.2.b). Le facteur 2 dans l'exponentielle rend compte de la réflectivité totale à la surface arrière de la couche absorbante. Dans notre travail nous avons essayé de savoir l'effet de la géométrie de la cellule sur son efficacité de conversion en considérant d'autres géométries. Dans la figure IV.2 nous avons représenté deux nouvelles configurations de plus [101], [106].

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

La première a une surface avant texturée et une surface arrière totalement réfléchissante (figure IV.2.a) et dont l'absorbance s'écrit comme (équation IV.5)

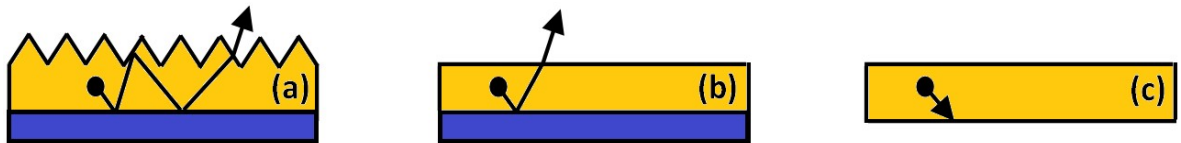
$$\alpha(E) = \frac{4n(E)^2 \alpha(E)L}{4n(E)^2 \alpha(E)L + 1} \quad (\text{IV.5})$$

Cette configuration contribue à l'amélioration de l'absorption optique grâce à un meilleur confinement des photons à l'intérieur de l'absorbeur.

La deuxième configuration a une surface avant plane et une surface arrière absorbante (figure IV.2.c) de telle sorte qu'il y a perte des photons par absorption. Dans ce cas l'absorbance s'écrit (équation IV.6)

$$\alpha(E) = 1 - e^{-\alpha(E)L} \quad (\text{IV.6})$$

Dans les équations IV.4-6,  $\alpha(E)$  représente le coefficient d'absorption et  $n(E)$  l'indice de réfraction de l'absorbeur en fonction de l'énergie des photons.  $\alpha(E)$  et  $n(E)$  sont déterminés à partir de calculs d'optique de premiers principes.

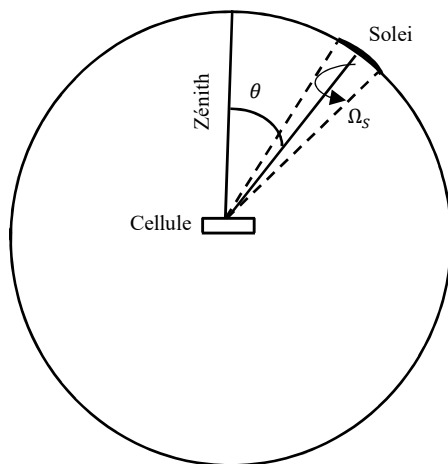


**Figure IV.2** Géométrie d'une cellule solaire (a) Surface avant texturée et surface arrière réfléchissante (TR), (b) Surface avant plane et surface arrière réfléchissante (PR), (c) Surface avant plane et surface arrière absorbante (PA).

Pour déterminer l'efficacité de conversion d'une cellule solaire nous simulons ici une diode (jonction  $pn$ ) idéale à une température  $T_{cell}$  éclairée par un flux de photons  $I_{soleil}$  issu du soleil. Dans la figure IV.3 nous avons représenté cette cellule au centre d'une sphère représentant la trajectoire du soleil.  $\Omega_S$  est l'angle solide intercepté par une partie de la surface du soleil en face de la cellule.



## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$



**Figure IV.3** Cellule solaire recevant un rayonnement du soleil.

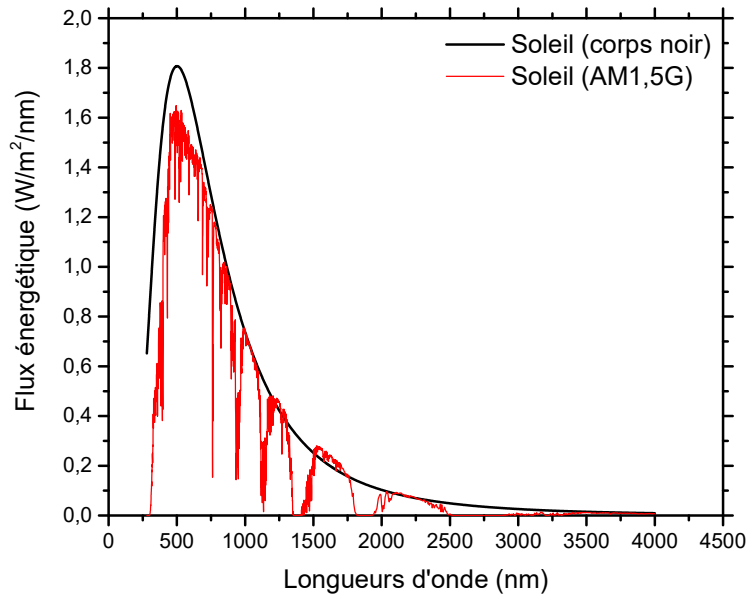
Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil est compris entre  $0.28 \mu\text{m}$  et  $4 \mu\text{m}$  ( $0.31 \text{ eV} - 4.43 \text{ eV}$ ). La portion du spectre visible qui est généralement exploitée par les dispositifs photovoltaïques est située entre  $0.4 \mu\text{m}$  et  $0.8 \mu\text{m}$  ( $1.55 \text{ eV} - 3.10 \text{ eV}$ ). En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est atténué par des phénomènes d'absorption (gaz, poussières, *etc...*) et de dispersion optique (molécules, aérosols, *etc...*). Ainsi le rayonnement global au sol est fonction de la composition et de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux au cours de la journée, c'est-à-dire de la position relative du soleil par rapport au sol. En d'autres termes l'épaisseur d'atmosphère traversée influence donc le spectre solaire. Les normes internationales définissent différents types de spectre. *AM0* correspond au spectre hors atmosphère, *AM1* est le spectre lorsque le rayonnement a traversé une épaisseur d'atmosphère et *AM1.5* est un spectre correspondant à la traversée d'une atmosphère et demi. Pour les tests standardisés de dispositifs photovoltaïques on utilise le spectre *AM1.5G* dont la puissance lumineuse est normalisée à  $1000 \text{ W/m}^2$  (comparé à  $1367 \text{ W/m}^2$  pour un rayonnement hors atmosphère terrestre, *AM0*) [107]. Le rayonnement solaire à la frontière de l'atmosphère terrestre ( $1367 \text{ W/m}^2$ ) est appelé constante solaire. Sur la figure IV.4 nous avons représenté la répartition énergétique des différentes longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique du soleil (spectre solaire standard *AM1.5G* [107]). Il est aussi possible de représenter le spectre solaire standard en modélisant le soleil par un corps noir émettant à une température de  $5780 \text{ K}$ . Le spectre émis par un tel corps noir est aussi représenté sur la figure IV.4. Nous remarquons qu'il reproduit assez fidèlement le spectre standard.

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

Le coefficient de masse d'air noté  $AM$  (*Air Mass*) est une quantification de la réduction de la puissance du rayonnement traversant l'atmosphère due à une absorption par l'air et la poussière. Il définit la longueur du chemin optique direct à travers l'atmosphère terrestre normalisé par rapport à la longueur du chemin vertical (*i.e.* direction du zénith). Le coefficient de masse d'air est alors défini par l'équation IV.7

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{IV.7})$$

Le terme « 1.5 », correspondant à un rayonnement qui a traversé une atmosphère et demi, désigne dans ce cas un soleil situé à un angle de  $\theta = 48.2^\circ$  par rapport au zénith (voir figure IV.3). Le suffixe  $G$ , pour *Global*, indique que le spectre intègre la lumière directe et diffuse.



**Figure IV.4** Spectre solaire : Densité énergétique des photons en fonction de la longueur d'onde des photons

L'efficacité de conversion de puissance d'un matériau absorbeur est définie comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule et de la puissance solaire incidente reçue par cette même cellule [93], équation IV.8

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} \quad (\text{IV.8})$$

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

où  $P_{max}$  est la puissance maximale de sortie de la cellule obtenue en maximisant numériquement le produit de la densité de courant  $J$  traversant la cellule et de la tension  $V$  au bords de la cellule.

Pour une cellule ayant une température  $T_{cell}$  éclairée par un flux de photons  $I_{soleil}$ , la densité de courant  $J$  et la tension  $V$  sont relié par l'équation IV.9 [101]

$$J = J_{sc} - J_0 \left( \exp \left[ \frac{qV}{k_B T_{cell}} \right] - 1 \right) \quad (IV.9)$$

$J_{sc}$  est la densité de courant de court-circuit défini par, équation IV.10

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} a(E) I_{soleil}(E) dE \quad (IV.10)$$

où  $q$  est la charge élémentaire de l'électron et  $a(E)$  l'absorbance des photons.  $T_{cell}$  est la température de la cellule. La cellule est considérée à l'air ambiant et la température  $T_{cell}$  est prise ici dans notre travail égale à 300 K.

$J_0$ , la densité de courant inverse de saturation, correspond à la somme de deux composantes dues aux recombinaisons électron-trou radiatives et non radiatives à l'équilibre et dans l'obscurité, équation IV.11

$$J_0 = J_0^r + J_0^{nr} \quad (IV.11)$$

Dans ce cas  $J_0$  représente tout simplement la densité de courant de recombinaison électron-trou totale à l'équilibre et dans l'obscurité. Le taux de recombinaisons radiatives  $f_r$  défini dans la *SLME* (équation IV.2) peut être redéfini par

$$f_r = \frac{J_0^r}{J_0} \quad (IV.11)$$

Comme il est requis par le principe de l'équilibre détaillé, le taux d'émission et d'absorption à travers les surfaces de la cellule doivent être égal à l'équilibre et dans l'obscurité. Par conséquent, il est facile de calculer  $J_0^r$  en modélisant la cellule par un corps noir rayonnant à une température  $T_{cell}$  [108]

$$J_0^r = q \int_0^{\infty} a(E) I_{bb}(E, T_{cell}) dE \quad (IV.12)$$

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

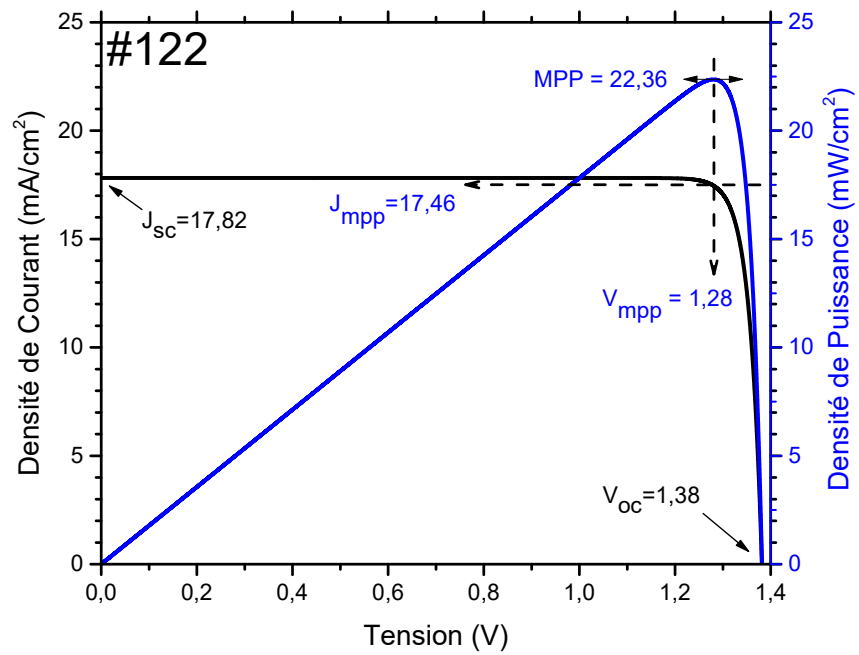
où  $I_{bb}(E, T_{cell})$  est le spectre de rayonnement d'un corps noir (cellule à la température  $T_{cell}$ ) par unité de surface, par unité de temps et par unité d'énergie exprimé par la formule de Planck [109]

$$I_{bb}(E, T_{cell}) = \frac{2\pi}{c^2} \frac{\left(\frac{E}{h}\right)^2}{e^{(E/k_B T_{cell})} - 1} \quad (\text{IV.13})$$

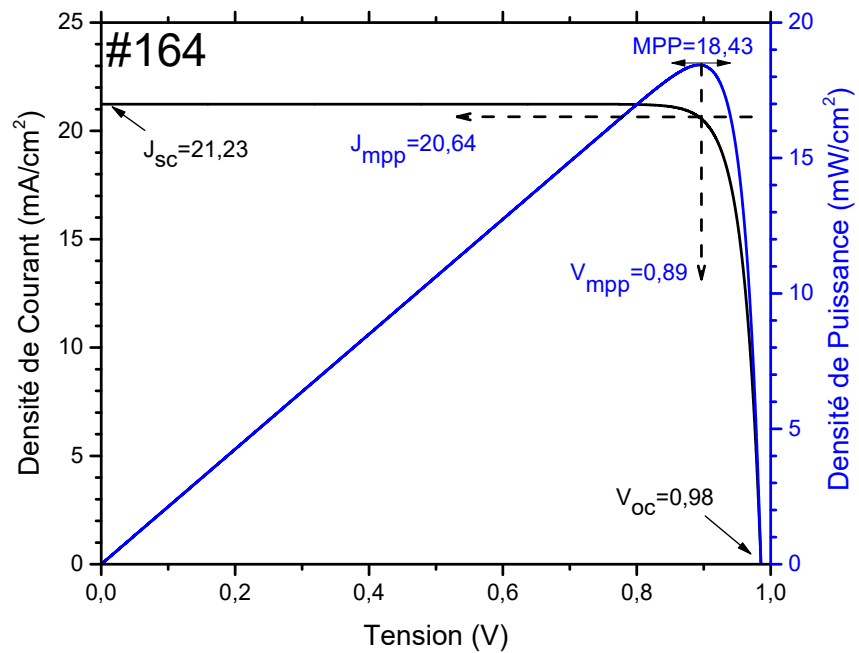
où  $h$  est la constante de Planck et  $k_B$  la constante de Boltzmann. L'indice « *bb* » signifiant *black body*, corps noir en anglais.

Afin de déterminer le point de puissance maximum (*MPP*, *Maximum Power Point*) de la cellule solaire dans les conditions d'essai standards « *AM1.5G* », nous avons représenté dans les figures IV.5-8 les deux caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) pour les différentes structures affichant un caractère semi-conducteur. Le point de puissance maximum définit le point de fonctionnement souhaité de la cellule. Dans les systèmes photovoltaïques on intègre des dispositifs électroniques appelés trackers pour rechercher ce point et obtenir ainsi une puissance maximale. Les deux caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) des figures IV.5-8 ont été tracées pour une géométrie de cellule ayant une face frontale plane et une face arrière parfaitement réfléchissante (configuration PR de la figure IV.2.b). L'épaisseur de la couche mince est typiquement prise égale à  $0.5 \mu\text{m}$ .

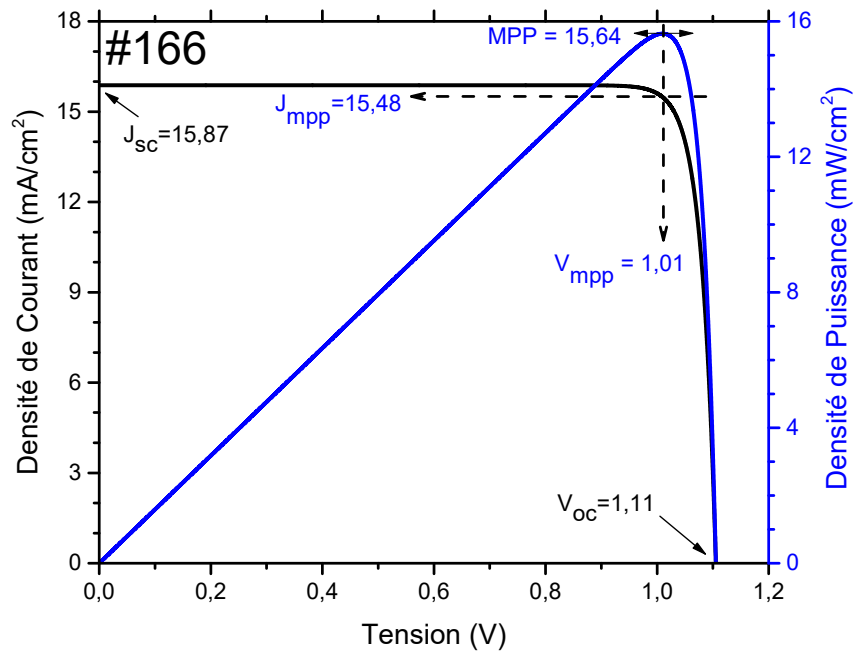
Les courbes de puissance montrent clairement un point de puissance maximum (*MPP*) déterminé par le couple de tension  $V_{mpp}$  et de densité de courant  $J_{mpp}$ . Les valeurs de la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  et de la tension à vide (de circuit ouvert)  $V_{oc}$  sont également indiquées sur les figures IV.5-8. Nous constatons que  $J_{sc}$  est toujours supérieur à  $J_{mp}$ . Ceci est dû à la définition même des deux courants.  $J_{sc}$  est le courant maximum qu'on peut tirer de la cellule puisqu'il est obtenu par un court-circuit. Nous pouvons faire la même remarque concernant la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  et la tension de puissance maximum  $V_{mpp}$ .  $V_{oc}$  est toujours supérieure à  $V_{mpp}$  puisque  $V_{oc}$  est une tension maximale récupérée lorsque le circuit est ouvert (à vide). La tension est définie comme la différence entre les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous. Dans le présent cas, la tension provient des photons incidents qui viennent frapper la cellule solaire. La tension varie généralement entre zéro et sa valeur maximale  $E_g/e$  [100].



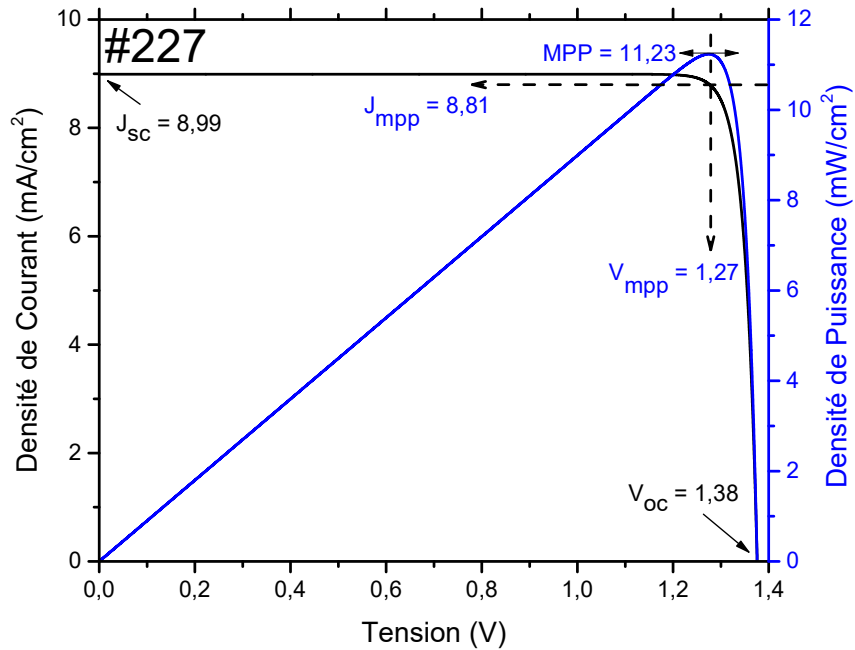
**Figure IV.5** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure chalcopryrite (#122)



**Figure IV.6** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure hexagonale (#164)



**Figure IV.7** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure rhomboédrique (#166)



**Figure IV.8** Caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) de la structure cubique à face centrée (#227)

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

Dans les tableaux IV.1-4, nous avons résumé toutes ces caractéristiques importantes pour les trois géométries de la figure IV.2. PA correspond à une face avant plane totalement transparente et une face arrière absorbante. PR correspond à une face avant plane totalement transparente et une face arrière totalement réfléchissante. TR correspond à une face avant texturée et une face arrière totalement réfléchissante.

Paramètre\Structure	Chalcopyrite (#122)		
Géométrie	PA	PR	TR
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	17.54	17.82	18.40
$V_{oc}$ (V)	1.39	1.38	1.36
MPP (mW/cm <sup>2</sup> )	22.16	22.36	22.77
$\eta_{SLME}$ (%)	22.15	22.36	22.76
FF (%)	90.87	90.83	90.73

**Tableau IV.1** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #122 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

Paramètre\Structure	Hexagonale (#164)		
Géométrie	PA	PR	TR
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	18.69	21.23	24.00
$V_{oc}$ (V)	1.00	0.98	0.91
MPP (mW/cm <sup>2</sup> )	16.43	18.43	19.15
$\eta_{SLME}$ (%)	16.42	18.42	19.15
FF (%)	88.19	88.08	87.37

**Tableau IV.2** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #164 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

Paramètre\Structure	Rhomboédrique (#166)		
Géométrie	PA	PR	TR
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	14.15	15.88	17.05
$V_{oc}$ (V)	1.11	1.10	1.10
MPP (mW/cm <sup>2</sup> )	14.03	15.64	16.65
$\eta_{SLME}$ (%)	14.02	15.63	16.65
FF (%)	89.14	89.09	89.03

**Tableau IV.3** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #166 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

Paramètre\Structure	Cubique à faces centrée (#227)		
Géométrie	PA	PR	TR
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.95	8.99	9.28
$V_{oc}$ (V)	1.38	1.38	1.36
MPP (mW/cm <sup>2</sup> )	11.20	11.23	11.43
$\eta_{SLME}$ (%)	11.19	11.23	11.43
FF (%)	90.81	90.80	90.70

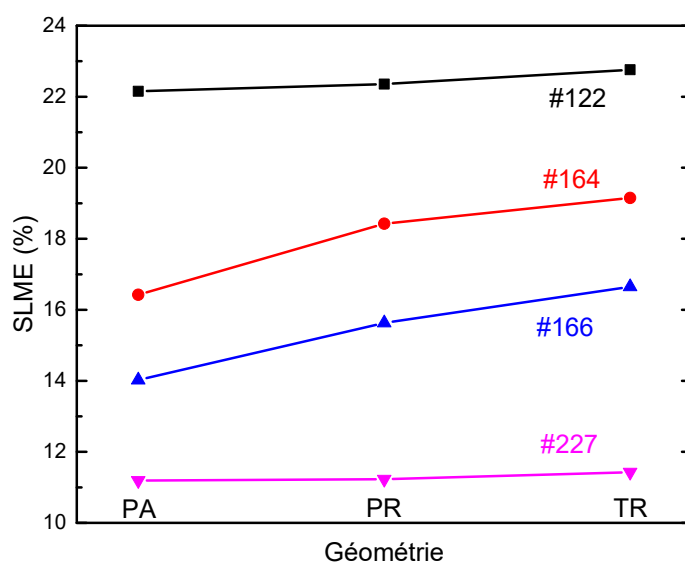
**Tableau IV.4** Caractéristiques photovoltaïques de la structure #227 : densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , point de puissance maximum  $MPP$ , efficacité  $SLME$ , et facteur de forme  $FF$ .

En plus de la densité de courant de court-circuit et de la tension à vide (circuit ouvert), le facteur de forme  $FF$  (*fill factor* en anglais, ce qui signifie facteur de remplissage) est un critère de qualité important qui définit le rendement de la cellule solaire. Il indique la surface effective de matériau capable de transformer les photons incidents en électrons par effet photoélectrique. Le facteur de forme  $FF$  est défini par l'équation IV.14

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (IV.14)$$

La figure IV.9 montre l'efficacité  $SLME$  en fonction de la géométrie de la cellule pour toutes les structures. Nous constatons que la géométrie PA est la moins performante à cause des pertes de photons par absorption sur la face arrière. La performance s'améliore avec la géométrie PR où la face arrière réfléchit les photons créant ainsi plus de paires électron-trou. La performance devient meilleure avec une texturisation de la face avant de la cellule dans la géométrie TR. Cette architecture en dents de scie contribue au piégeage des photons à l'intérieur de la cellule par un mécanisme de réflexion multiple. Ce qui augmente encore plus le nombre de paires électron-trou créées. À notre grande surprise la structure chalcopyrite (#122) montre le rendement le plus élevé (~23 %) et un facteur de forme qui avoisine les 91 %. Les structures chalcopyrites sont très prometteuses puisque le rendement théorique des cellules à base de  $CuInSe_2$  ( $CIS$ ) se situe autour de 25 % et notamment quand on ajoute un peu de gallium à la place de l'indium ( $CIGS$ ) [14]. L'élargissement de la bande interdite des structures chalcopyrites peut être à l'origine de ce rendement élevé [59]. Rappelons que le gap de la structure chalcopyrite de  $AgBiS_2$  ( $E_g = 1.65$  eV) déterminé au chapitre III était le plus élevé.





**Figure IV.9** Efficacité *SLME* en fonction de la géométrie de la cellule pour les structures #122, #164, #166 et #227.

La structure expérimentale hexagonale (#164) présente aussi des paramètres de performance (*SLME*, *MPP*, *J<sub>sc</sub>*, *V<sub>oc</sub>*) plus qu'intéressant. Le rendement de cette structure frôle les 20 % pour une géométrie de face avant texturée (voir tableau IV.2). La densité de courant de court-circuit atteint une valeur de 24 *mA/cm<sup>2</sup>*.

Les différentes performances observées sont dues en grande partie au courant de recombinaisons électron-trou *J<sub>0</sub>*. Le tableau IV.5 regroupe les valeurs de *J<sub>0</sub>* de toutes les structures. La structure chalcopyrite présente le meilleur rendement grâce à son courant de recombinaisons électron-trou faible. Notons que les performances dépendent aussi du courant de court-circuit *J<sub>sc</sub>*. En effet malgré le fait que le courant de recombinaisons électron-trou de la structure #227 est faible, son rendement est faible à cause d'un courant de court-circuit *J<sub>sc</sub>* faible (*cf.* tableau IV.4). Cependant le taux *f<sub>r</sub>* est plus pertinent pour justifier ces performances.

Structure	Paramètre	courant de recombinaisons ( <i>J<sub>0</sub></i> (mA/cm <sup>2</sup> ))	Taux de recombinaisons radiatives ( <i>f<sub>r</sub></i> )
Chalcopyrite (#122)		$2.25 \times 10^{-22}$	$7.28 \times 10^{-4}$
Hexagonale (#164)		$1.09 \times 10^{-14}$	$1.91 \times 10^{-7}$
Rhomboédrique (#166)		$6.33 \times 10^{-18}$	$3.81 \times 10^{-9}$
Cubique à faces centrées (#227)		$1.42 \times 10^{-22}$	$8.33 \times 10^{-11}$

**Tableau IV.5** Courant de recombinaison électron-trou et taux de recombinaisons radiatives des structures #122, #164, #166, #227.

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

En effet, comme discuté plus haut, plus  $f_r$  est petit plus il y a des pertes par recombinaisons non radiatives. Mais pour  $f_r$  grand le rapport entre recombinaison radiative et non radiative devient grand et dans ce cas l'absorbeur gagne en qualité photovoltaïque [105]. Le tableau IV.5 regroupe aussi les taux de recombinaisons radiatives  $f_r$  de toutes les structures. Le meilleur taux de recombinaisons radiatives est celui de la structure chalcopyrite. Pour cette raison la structure chalcopyrite présente le meilleur rendement. Plus  $f_r$  est petit plus le rendement est faible (*cf.* tableau IV.5 et IV.6).

Il est intéressant de comparer la limite maximum d'efficacité spectroscopique (*SLME*) introduite par Yu et Zunger [92] et la limite d'efficacité théorique calculée par Shockley et Queisser [93]. Dans le tableau IV.6, nous comparons les performances déterminées par les deux méthodes pour une épaisseur de couche typique  $L = 0.5 \mu m$ .

Structure \ Paramètre	Énergie du gap (eV)	$\eta$ <i>SLME</i> (%)	$\eta$ théorique (%)
Chalcopyrite (#122)	1.65	22.36	30.78
Hexagonale (#164)	1.07	18.43	30.60
Rhomboédrique (#166)	1.39	15.63	32.43
Cubique à faces centrées (#227)	1.57	11.23	31.52

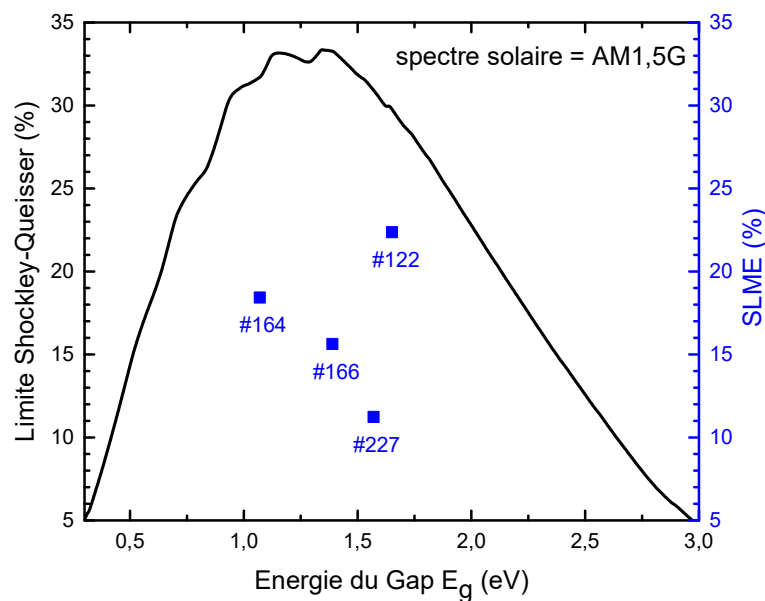
**Tableau IV.6** Comparaison des efficacités *SLME* de Yu et Zunger et théorique de Shockley et Queisser (à partir de la figure IV.1) des structures #122, #164, #166, #227 pour  $L = 0.5 \mu m$ .

La limite d'efficacité théorique de Shockley et Queisser est déterminée uniquement sur la base de la valeur de l'énergie du gap. Selon Shockley et Queisser tous les matériaux de gap compris entre  $1.03 eV - 1.72 eV$  ont un rendement supérieur à 30 % (*cf.* figure IV.1). Dans le cas présent toutes les structures ont un rendement comparable et ne se distinguent l'une de l'autre que par une différence de 1 ou 2 % d'efficacité. Nous constatons alors que le calcul du rendement en tenant compte des propriétés structurales, énergétiques et optiques de ses différentes structures les classe suivant une échelle de rendement qui varie du simple au double (*cf.* tableau IV.6). D'où l'intérêt de métriques pouvant faire cette distinction entre bons et mauvais absorbeurs.

Dans la figure IV.10, les efficacités théoriques de Shockley et Queisser et de la *SLME* sont tracées en fonction de l'énergie de gap des différentes structures. Dans la figure IV.10, la limite de Shockley et Queisser a été calculée en utilisant le spectre du soleil *AM1.5G*, ce qui

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$

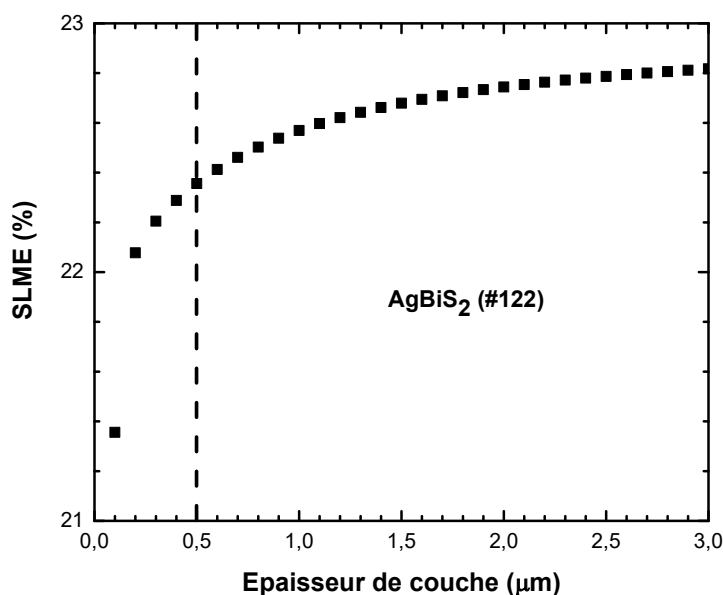
explique les petites différences qui peuvent exister comparée à la figure IV.1 (tracée en modélisant le soleil par un corps noir rayonnant à la température de  $6000\text{ K}$  comme dans le papier original de Shockley et Queisser [93]). Il est clair, d'après la figure IV.10, que le rendement calculé par la méthode *SLME* rend bien compte des différentes caractéristiques fondamentales des structures. La *SLME* est plus puissante que la limite de Shockley et Queisser dans le classement des composés en fonction de leur efficacité de conversion de puissance en incluant les propriétés optiques et énergétiques des matériaux. D'après la limite de Shockley et Queisser, la structure rhomboédrique (#166) devrait avoir l'efficacité la plus élevée comparée à la structure chalcopyrite (#122). Cependant, malgré le fait que la structure chalcopyrite (#122) accusait quelques faiblesses dans sa propriété d'absorption (*cf.* section III.6), elle affiche une efficacité plus élevée grâce à un meilleur taux de recombinaisons radiatives (*cf.* tableau IV.5). D'après nos calculs, la structure expérimentale (hexagonale #164) est toujours dans la course pour être un bon absorbeur avec une efficacité de conversion de puissance de l'ordre de 20 %.



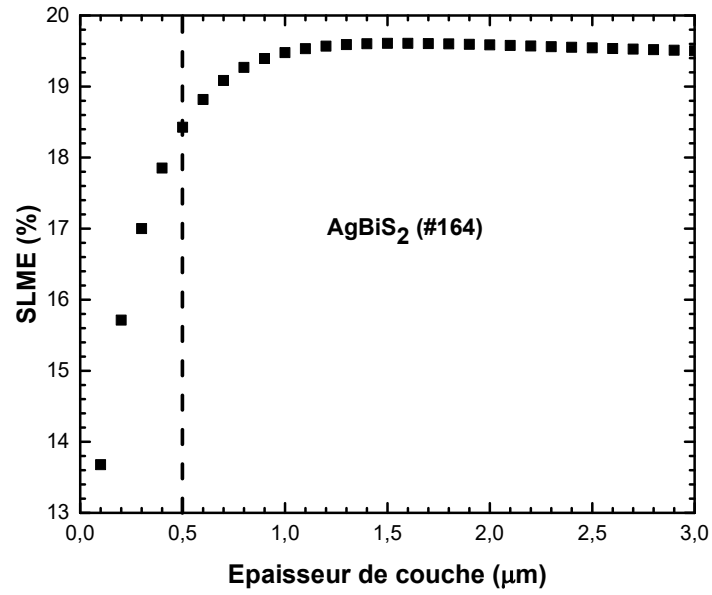
**Figure IV.10** Comparaison des efficacités *SLME* de Yu et Zunger et théorique de Shockley et Queisser des structures #122, #164, #166, #227.

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$

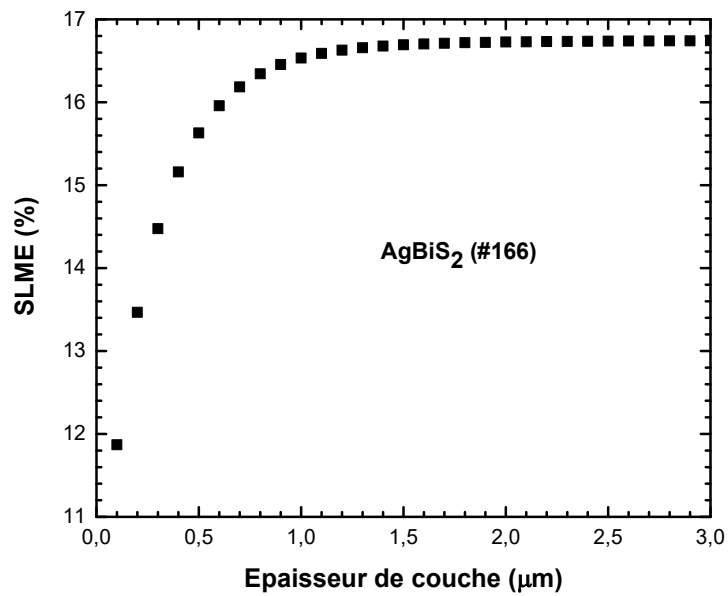
L'épaisseur des couches absorbantes des cellules solaires à couches minces existantes aujourd'hui comme les cellules à base de  $\text{Cu}\{\text{In}, \text{Ga}\}\text{Se}_2$  est de quelques micromètres [110]. Une réduction de cette épaisseur avec seulement une perte mineure des performances de la cellule solaire est très souhaitable pour réduire le coût et la durée d'élaboration des matériaux photovoltaïques. La détermination de la *SLME* d'un matériau permet d'évaluer cette épaisseur optimisée sans perte significative d'efficacité. Dans les figures IV.11-14 nous avons tracé l'efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche de l'absorbant de toutes les structures étudiées dans le présent travail. Nous remarquons que l'efficacité de toutes les structures augmente rapidement lorsque l'épaisseur de la couche absorbante croît. Ceci montre le potentiel absorbant des structures étudiées dans les cellules solaires à couches minces. L'efficacité *SLME* devrait tendre vers la limite de Shockley et Queisser lorsque l'épaisseur de la couche absorbante devient très grande (*i.e.* lorsque  $L$  tend vers l'infini). Ceci est dû à la construction même de la *SLME*. Dans les équations IV.4-6, l'absorbance tend vers 1 lorsque  $L \rightarrow \infty$ .



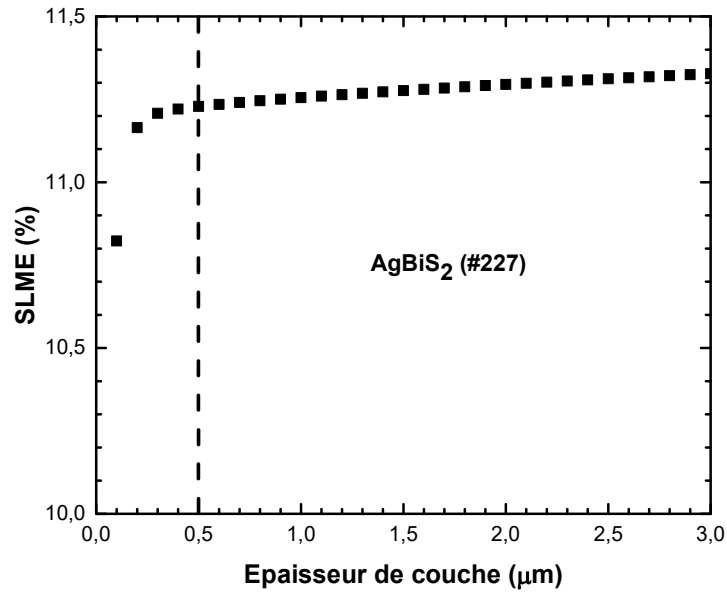
**Figure IV.11** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #122 pour une géométrie PR.



**Figure IV.12** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #164 pour une géométrie PR.



**Figure IV.13** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #166 pour une géométrie PR.



**Figure IV.14** Efficacité *SLME* en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante de la structure #227 pour une géométrie PR.

Dans le tableau IV.7 nous avons porté les valeurs du rendement *SLME* pour certaines valeurs particulières de l'épaisseur de la couche absorbante.

Structure \ L	0.5 μm	1 μm	2 μm	3 μm
<b>122</b>	22.36	22.57	22.74	22.82
<b>164</b>	18.43	19.48	19.59	19.50
<b>166</b>	15.63	16.53	16.73	16.74
<b>227</b>	11.23	11.26	11.29	11.33

**Tableau IV.7** Comparaison des efficacités *SLME* (en %) pour certaines épaisseurs de couche d'absorption pour les structures #122, #164, #166, #227 et pour une géométrie PR.

En passant de 0.5 μm à 3 μm d'épaisseur de couche absorbante, nous perdons au maximum une efficacité de l'ordre de 1 %. Ce qui donne une grande flexibilité dans le choix de l'épaisseur de couche absorbante à utiliser pour plus d'économie en matière première.

### IV.2 ÉTUDE DES CONTACTS

Une cellule solaire photovoltaïque est un empilement de plusieurs couches (*cf.* chapitre I). L'une des couches importantes est la couche transparente et conductrice (*TC*) dont rôle est de récolter efficacement les charges tout en laissant passer la lumière visible. La couche transparente conductrice ou les couches d'une cellule solaire peuvent former avec l'absorbeur une hétérojonction. Le comportement des hétérojonctions semi-conductrices dépend de l'alignement des bandes d'énergie à l'interface. L'alignement relatif des bandes d'énergie est une propriété importante qui peut être utilisée pour évaluer le transport de charges dans les dispositifs à hétérojonctions comme les cellules solaires à couches minces. Cet alignement relatif des bandes d'énergie au niveau de ces hétérojonctions est appelé le décalage de bande (*band offsets* en anglais).

Dans cette partie de notre travail nous allons étudier les propriétés électroniques des interfaces entre l'absorbeur  $AgBiS_2$  et certains matériaux (oxydes et sulfures). Particulièrement nous allons nous intéresser aux discontinuités des bandes électroniques à l'interface des matériaux en contact, *i.e.* la position relative des bords de bandes de conduction et de valence des deux côtés de la jonction. Cette position détermine la séparation des porteurs de charge photo générés dans les dispositifs photovoltaïques [111] et par conséquent pourrait affecter grandement l'efficacité d'une cellule photovoltaïque à base de  $AgBiS_2$ .

Les modèles d'alignement de bandes s'intéressèrent d'abord aux empilements métal-semiconducteur et semiconducteur-semiconducteur. Par la suite le semiconducteur a été remplacé par un isolant, ce qui a permis d'étendre les modèles au cas de structures plus complexes comme les transistors *MOS* (Métal-Oxyde-Semiconducteur). Les premiers fondateurs de la modélisation des alignements de bandes pour les jonctions de types métal-semiconducteur furent Schottky [112], Mott [113] et Bardeen [114].

Depuis, différents modèles ont été établis pour estimer les alignements de bandes. Cependant tous ces modèles découlent des travaux de Schottky et Bardeen [115]. Parmi ces modèles nous pouvons citer le modèle de l'affinité électronique [116], le modèle de la règle de l'anion commun (*common anion rule*) [117], le modèle de Tersoff [118] et le modèle des liaisons fortes [119]. De tous ces modèles il ressort deux méthodes pour l'alignement des bandes de deux matériaux semi-conducteurs en contact. La première est la méthode de Schottky-Anderson via la règle de l'affinité électronique. Cette méthode utilise le niveau du vide (*vacuum level*) comme une référence universelle pour aligner les structures de bande de

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

matériaux massifs des deux côtés de l'interface. La deuxième méthode est celle de l'alignement du branch-point proposée pour la première fois par Tejedor et Flores [120] et affinée plus tard par Tersoff [118]. Cette méthode est basée sur la supposition d'existence d'états électroniques dans le gap fondamental près de l'interface dont l'origine peut être les liaisons pendantes ou les états de gap virtuels.

Malgré cela, tous ces modèles et toutes ces règles ne parviennent pas à prédire correctement l'alignement et le comportement de chaque empilement. Depuis les années 2000, l'avènement de codes *ab initio* et l'explosion de la puissance de calcul des ordinateurs modernes a permis de réaliser un grand pas dans cette voie. Le calcul des alignements de bandes à partir des premiers principes est devenu aujourd'hui une solution très intéressante puisque les calculs *ab initio* n'ont besoin que des positions atomiques des empilements (données maîtresses dans une étude *ab initio*) pour être appliqués. Nous avons adopté cette solution dans notre travail afin d'étudier l'alignement de bande entre l'absorbeur AgBiS<sub>2</sub> et les matériaux considérés dans cette partie consacrée à l'étude des contacts.

Dans le présent travail nous avons utilisé la méthode de Tersoff modifiée par Schleife [121] qui ne nécessite aucune connaissance des détails de structures des interfaces. Dans cette méthode, les positions relatives des niveaux de bande de conduction  $E_c$  et de bande de valence  $E_v$  à l'interface de deux matériaux 1 et 2 (voir figure IV.15) sont alors les paramètres fondamentaux pour déterminer beaucoup de propriétés physiques des hétérostructures non métalliques [122].

Le décalage des bandes est défini par les équations IV-15 [123]

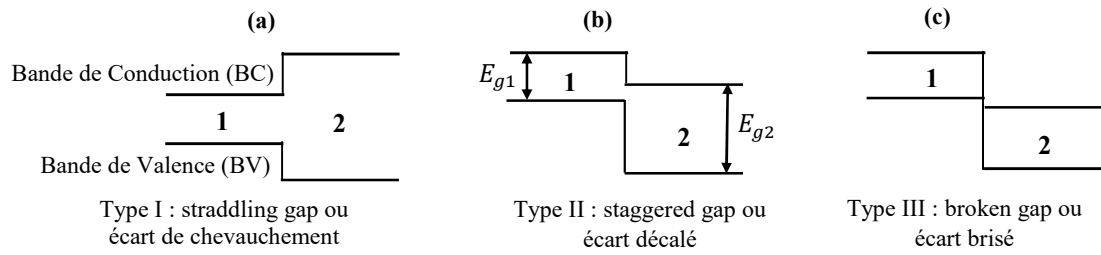
$$\Delta E_c = E_{c2} - E_{c1} \text{ et } \Delta E_v = E_{v1} - E_{v2} \quad (\text{IV.15})$$

où

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} = \Delta E_g \quad (\text{IV.16})$$

représente la différence entre les deux gaps. Trois types d'hétérojonctions sont alors possibles. Le signe des décalages des bandes  $\Delta E_v$  et  $\Delta E_c$  est choisi de telle manière que le semi-conducteur de gap élevé (semi-conducteur 2 de la figure IV.15) forme une hétérojonction de type I (*straddling gap* ou écart de chevauchement) [123] avec l'autre semi-conducteur (semi-conducteur 1 de la figure IV.15) si  $\Delta E_v > 0$  et  $\Delta E_c > 0$  [122].





**Figure IV.15** Les trois types d'hétérojonctions. **(a)** Type I : écart de chevauchement ou *straddling gap*, **(b)** Type II : écart décalé ou *staggered gap*, **(c)** Type III : écart brisé ou *broken gap*.

Dans le type I (figure IV.15.a), la bande de conduction du premier semi-conducteur est inférieure à celle du deuxième, tandis que sa bande de valence est supérieure à celle du deuxième ( $\Delta E_c > 0$  et  $\Delta E_v > 0$ ). En conséquence la bande interdite du deuxième semi-conducteur est supérieure à la bande interdite du premier semi-conducteur. Il y a donc une barrière de potentiel qui empêche la séparation des porteurs de charge (électrons et trous) à l'interface.

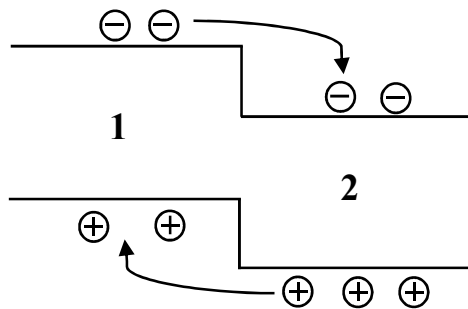
La figure IV.15.b représente le type II (*staggered gap* ou écart décalé). Dans le type II, la bande de conduction et la bande de valence du deuxième semi-conducteur sont toutes deux inférieures aux bandes du premier semi-conducteur ( $\Delta E_v > 0$  et  $\Delta E_c < 0$ ). De plus, dans cet intervalle décalé, la bande interdite du deuxième semi-conducteur est partiellement contenue dans la bande interdite du premier semi-conducteur et dans ce cas on a  $|\Delta E_c| < E_{g1}$ .

Dans le troisième type (*broken gap* ou écart brisé), comme représenté sur la figure IV.15.c la bande interdite du deuxième semi-conducteur chevauche la bande de valence du premier semi-conducteur. On a alors dans le type III :  $\Delta E_v > 0$ ,  $\Delta E_c < 0$  et  $|\Delta E_c| > E_{g1}$ . En raison de ce chevauchement, la bande interdite du premier semi-conducteur n'est plus contenue dans la bande interdite du deuxième semi-conducteur et il n'y a pas d'énergies interdites à l'interface. Ce qui permet facilement un transfert de charges à l'interface et décaler par la suite les bords de bande vers une hétérojonction de type II stable [111]. En fait, cet alignement est un cas particulier du type II dans lequel il n'y a plus de chevauchement entre les bandes interdites.

Dans une cellule solaire la séparation des porteurs de charges (électrons et trous) entre les électrodes de la couche absorbante et d'une couche transparente et conductrice (*TC transparent and conductive layer*), par exemple, requiert un décalage de bande (de valence et de conduction) de la couche transparente et conductrice vers le bas par rapport à celles de l'absorbeur. C'est-à-

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $\text{AgBiS}_2$

dire que l'idéal est d'avoir l'absorbeur à la place du matériau 1 et une couche transparente et conductrice à la place du matériau 2 formant ensemble une hétérojonction à écart décalé (type II, figure IV.15.b). Cette hétérojonction permettra alors d'établir une barrière de potentiel pour les trous afin de les garder dans la couche absorbante et transmettre les électrons vers l'électrode transparente et conductrice. Il en résulte une hétérostructure dans laquelle les électrons et les trous ont tendance à ne pas se trouver dans le même matériau comme illustré dans la figure IV.16.



**Figure IV.16** Séparation des porteurs de charges à l'interface d'une hétérojonction à alignement de bande de type II.

Les matériaux comme  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$  [124] et  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  [125] sont souvent utilisés comme couches transparentes conductrices (cas de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnS}$ ) ou électrodes ( $\text{MgO}$  et  $\text{CdS}$ ) dans les dispositifs photovoltaïques. Par conséquent, la connaissance des interfaces entre ces matériaux et la couche cristalline d'un absorbeur photovoltaïque est extrêmement importante. En particulier, ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit de l'alignement des bandes de leurs hétérostructures. Cependant le décalage de bandes des oxydes comme  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et des sulfures comme  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  avec  $\text{AgBiS}_2$  est encore inconnu aujourd'hui et, à notre connaissance, n'a jamais été abordé. Pour cette raison, l'interface entre les différentes phases de  $\text{AgBiS}_2$  avec ces différents matériaux a été étudiée dans le présent travail.

L'étude de l'interface entre deux matériaux de structures différentes est assez compliquée du point de vue de la géométrie du contact (différentes orientations de surfaces et donc différentes géométrie d'interfaces). Comme discuté plus haut, une des possibilités pour éviter cette difficulté est l'application de méthodes théoriques ne tenant pas compte des détails de géométrie atomique à l'interface mais se basant sur des modèles macroscopiques plus appropriés pour décrire l'alignement de structures électroniques.

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE AgBiS<sub>2</sub>

L'accès à la structure de bande électronique via les méthodes de calculs *ab initio* permet la détermination de l'énergie du branch point qui est utilisée ici pour aligner les bandes électroniques des deux côtés de l'interface.

À partir de la structure de bande électronique de chaque matériau, l'énergie du branch point  $E_{BP}$  a été calculée en moyennant, pour chaque point  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin, l'énergie des  $N_{BC}$  bandes de conduction inférieures et des  $N_{BV} = 2N_{BC}$  bandes de valence supérieures selon la formule suivante [121]

$$E_{BP} = \frac{1}{2N_k} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{N_{BC}} \sum_{i=1}^{N_{BC}} \varepsilon_{c_i}(\mathbf{k}) + \frac{1}{N_{BV}} \sum_{j=1}^{N_{BV}} \varepsilon_{v_j}(\mathbf{k}) \right] \quad (\text{IV.17})$$

ici  $N_k$  est le nombre de points  $\mathbf{k}$  dans le maillage utilisé pour calculer la structure de bande.  $\varepsilon_{c_i}(\mathbf{k})$  et  $\varepsilon_{v_j}(\mathbf{k})$  sont les énergies des bandes de conduction et de valence respectivement.

Le nombre de bandes considérées pour déterminer l'énergie de branch point (équation IV.17) dépend du nombre d'électrons de valence dans la maille primitive utilisée dans le calcul de la structure électronique du matériau sans prise en compte des électrons  $d$  [121].

Pour les matériaux ayant deux atomes par maille élémentaire (structure rock salt ou zinc blende, cas de  $MgO$  et  $CdO$ ) et huit électrons de valence, seulement la plus basse bande de conduction et les deux plus hautes bandes de valence sont incluses, *i.e.*  $N_{BC} = 1$  et  $N_{BV} = 2$ . Dans le cas d'une structure wurtzite ayant quatre atomes par maille (cas de  $ZnO$ ,  $ZnS$  et  $CdS$ ) et seize électrons de valence, les deux plus basses bandes de conduction et les quatre plus hautes bandes de valence sont incluses, *i.e.*  $N_{BC} = 2$  et  $N_{BV} = 4$ . Pour  $SnO_2$  rutile (rt, il s'agit d'un système cristallin quadratique (tétraгонаle) de groupe d'espace  $P4_2mnm$ , n°136 avec  $Z = 2$ )  $N_{BC} = 4$  et  $N_{BV} = 8$  [121] [122] [126]. En conséquence de cette proportionnalité, pour les structures #164 et #166 nous avons choisi  $N_{BC} = 6$  ( $N_{BV} = 12$ ) et pour les structures #122 et #227  $N_{BC} = 9$  ( $N_{BV} = 18$ ).

La structure de bande utilisée pour calculer l'énergie du branch point  $E_{BP}$  est fortement liée aux états de surface (*virtual gap states*) [127]. Le niveau de neutralité de charge est défini comme le niveau pour lequel les états de surface changent leur comportement de type donneur à un comportement de type accepteur. Par conséquent, le niveau de Fermi de la surface est accordé à ce niveau d'énergie qui peut être utilisé pour l'alignement des bandes. Les énergies du branch-point  $E_{BP}$  et celles du gap fondamental  $E_g$  conduisent alors aux équations de décalage de bandes suivantes [126]

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $AgBiS_2$

$$\Delta E_c = [E_g(TC) - E_{BP}(TC)] - [E_g(AgBiS_2) - E_{BP}(AgBiS_2)] \quad (IV.18)$$

$$\Delta E_v = E_{BP}(TC) - E_{BP}(AgBiS_2) \quad (IV.19)$$

Les écarts  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  expriment maintenant les positions relatives des extrema des bandes ( $E_c$  et  $E_v$ ) des deux côtés de l'interface [128].

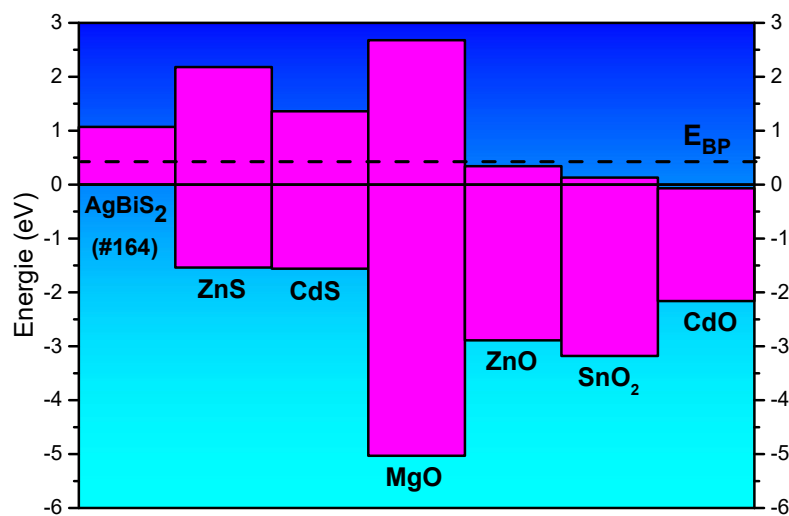
Dans le tableau IV.8 sont listées les positions des énergies du branch-point  $E_{BP}$  (équation IV.17) par rapport au maximum de la bande de valence ainsi que les gaps fondamentaux  $E_g$  de la structure #164 de  $AgBiS_2$  et des différents matériaux ( $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnS$  et  $CdS$ ). Les calculs des décalages de bandes (équations IV.18 et 19) pour la structure hexagonale (#164) nous ont conduits aux résultats indiqués dans le même tableau (*i.e.* tableau IV.8). Les valeurs expérimentales et théoriques, lorsqu'elles sont disponibles, des différents paramètres ont été aussi portées dans le tableau IV.8. Nous constatons qu'en général nos résultats de calcul sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [121] [122] [126] [129] [130] [131] [132] [133] [134].

Structure \ écart	$E_g(mBJ)$	$E_g(Th)$	$E_g(Exp)$	$E_{BP}(mBJ)$	$E_{BP}(Th)$	$E_{BP}(Exp)$	$\Delta E_c$	$\Delta E_v$	Type
$AgBiS_2$ (#164)	1.07	--	1.1	0.41	--	--	--	--	--
$ZnS$ (wz)	3.72	3.86	3.8	1.94	2.03	--	1.11	1.54	I
$CdS$ (wz)	2.91	2.66	2.6	1.97	1.95	--	0.29	1.56	I
$MgO$ (rs)	7.71	7.49	7.83	5.44	5.42	--	1.61	5.03	I
$ZnO$ (wz)	3.23	3.21	3.38	3.30	3.82	3.04 – 3.78	-0.73	2.89	II
$SnO_2$ (rt)	3.31	3.64	3.6	3.60	3.82	--	-0.94	3.18	II
$CdO$ (rs)	2.08	1.82	1.2 – 2	2.57	2.45	1.30	-1.14	2.16	III

**Tableau IV.8** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#164) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_g$  est le gap fondamental et  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point. Les valeurs expérimentales et théoriques sont tirées à partir des références [121] [122] [126] [129] [130] [131] [132] [133] [134].

Dans la figure IV.17, nous avons représenté l'alignement des bords des bandes de conduction et de valence de  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$  avec la structure hexagonale  $AgBiS_2$  (#164).

L'utilisation du branch-point comme niveau d'énergie de référence commune pour aligner les bandes d'énergie de  $AgBiS_2$  (#164) avec des matériaux de contact permet d'identifier le type d'hétérojonction.



**Figure IV.17** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#164) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ . La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

Le type d'hétérojonction est indiqué dans la dernière colonne du tableau IV.8 et clairement identifié dans la figure IV.17. L'énergie du branch-point est notamment représentée sur la figure IV.17 en pointillé et se trouve à  $0.41\text{ eV}$  du niveau choisi pour origine des énergies, *i.e.* celui de la bande de valence de  $AgBiS_2$  (#164).

$AgBiS_2$  (#164) forme une hétérojonction de type I (écart de chevauchement) avec  $ZnS$ ,  $CdS$  et  $MgO$ . L'écart de chevauchement introduit une barrière de potentiel à l'interface empêchant les porteurs de charge de se déplacer. Ce qui élimine ces trois matériaux.

$ZnO$  et  $SnO_2$  forment un écart décalé (type II) avec  $AgBiS_2$  (#164). Cet alignement est très souhaitable puisque favorable à la transmission des porteurs de charge (*cf.* figure IV.16). L'écart entre  $AgBiS_2$  (#164) et  $CdO$  est brisé (type III). Comme expliqué plus haut, cet écart est un cas particulier du type II. L'oxyde de cadmium ( $CdO$ ) peut être alors un matériau de contact intéressant pour  $AgBiS_2$  (#164).

Une équipe espagnole dirigée par Konstantatos Gerasimos [43] a fabriqué une cellule photovoltaïque avec  $AgBiS_2$  comme absorbeur et dont le rendement du meilleur échantillon a atteint une valeur de l'ordre de 6%. Ils ont utilisé comme couche transparente et conductrice

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $AgBiS_2$

l'oxyde de zinc  $ZnO$ . En utilisant une sonde ionique focalisée et un microscope à balayage électronique, ils ont pu obtenir une image des niveaux d'énergie approximatifs des différentes couches formants cette cellule. Les résultats obtenus par cette équipe confirme bien que  $AgBiS_2$  forme une hétérojonction de type II avec  $ZnO$ .

Dans les tableaux IV.9-11, nous avons porté les résultats des calculs des énergies du branch-point et des décalages de bandes des structures  $AgBiS_2$  (#122),  $AgBiS_2$  (#166) et  $AgBiS_2$  (#227) avec les matériaux de contact considérés dans le présent travail.

Structure\ écart	$E_{BP}(mBJ)$	$\Delta E_c$	$\Delta E_v$	Type
$AgBiS_2$ (#122)	1.03	--	--	--
$ZnS$ (wz)	1.94	1.16	0.91	I
$CdS$ (wz)	1.97	0.33	0.93	I
$MgO$ (rs)	5.44	1.66	4.40	I
$ZnO$ (wz)	3.30	-0.68	2.26	II
$SnO_2$ (rt)	3.60	-0.89	2.56	II
$CdO$ (rs)	2.57	-1.10	1.53	II

**Tableau IV.9** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#122) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

Structure\ écart	$E_{BP}(mBJ)$	$\Delta E_c$	$\Delta E_v$	Type
$AgBiS_2$ (#166)	0.63	--	--	--
$ZnS$ (wz)	1.94	1.02	1.31	I
$CdS$ (wz)	1.97	0.19	1.34	I
$MgO$ (rs)	5.44	1.52	4.81	I
$ZnO$ (wz)	3.30	-0.82	2.66	II
$SnO_2$ (rt)	3.60	-1.03	2.96	II
$CdO$ (rs)	2.57	-1.24	1.94	II

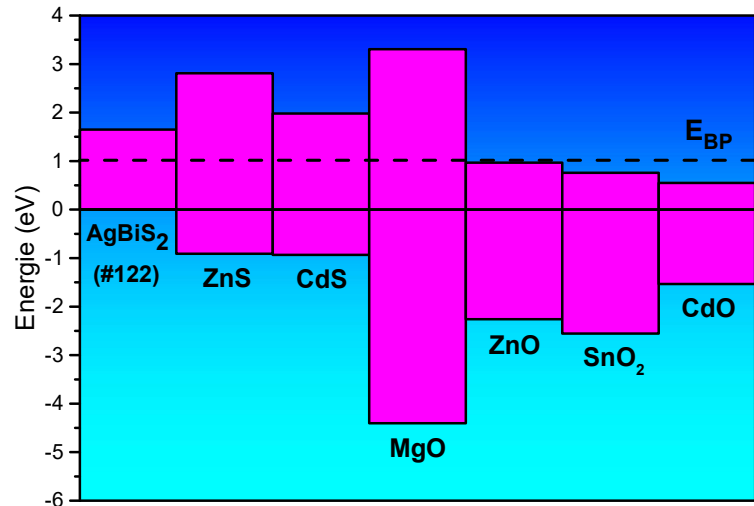
**Tableau IV.10** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#166) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

Structure\ écart	$E_{BP}(mBJ)$	$\Delta E_c$	$\Delta E_v$	Type
$AgBiS_2$ (#227)	0.64	--	--	--
$ZnS$ (wz)	1.94	0.84	1.31	I
$CdS$ (wz)	1.97	0.01	1.33	I
$MgO$ (rs)	5.44	1.34	4.80	I
$ZnO$ (wz)	3.30	-1.00	2.66	II
$SnO_2$ (rt)	3.60	-1.21	2.95	II
$CdO$ (rs)	2.57	-1.42	1.93	II

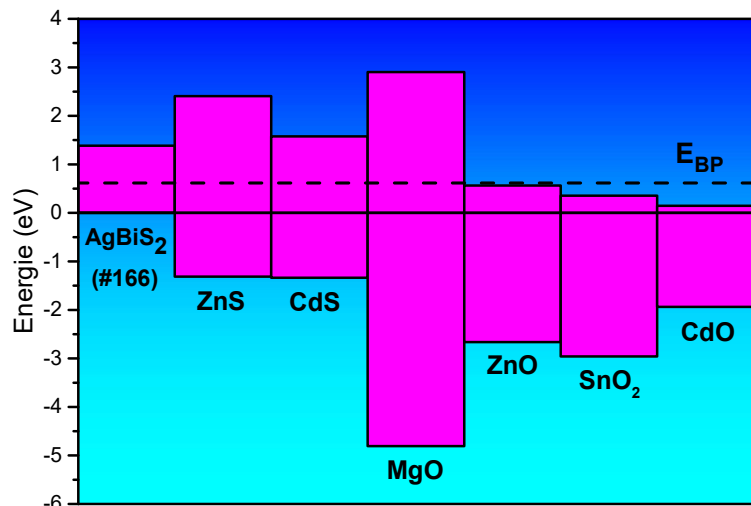
**Tableau IV.11** Décalage de bandes  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  de la structure  $AgBiS_2$  (#227) avec  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdO$ .  $E_{BP}$  est l'énergie du Branch-point.

## CHAPITRE IV – ABSORBEUR PHOTOVOLTAÏQUE À BASE DE $AgBiS_2$

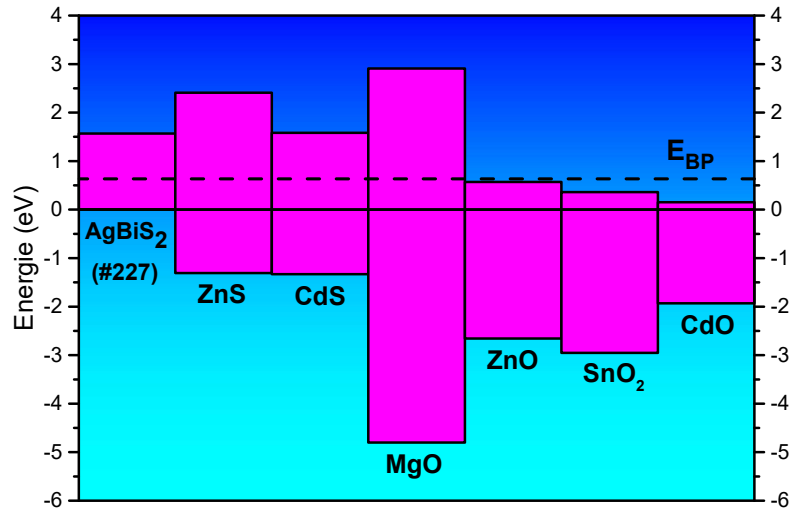
Les résultats des calculs des énergies du branch-point et des décalages de bandes des structures  $AgBiS_2$  (#122),  $AgBiS_2$  (#166) et  $AgBiS_2$  (#227) avec les matériaux de contact considérés dans le présent travail ont été tracés dans les figures IV.18-20.



**Figure IV.18** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#122) avec ZnS, CdS, MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CdO. La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.



**Figure IV.19** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $AgBiS_2$  (#166) avec ZnS, CdS, MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CdO. La bande de valence de  $AgBiS_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.



**Figure IV.20** Alignement des bords des bandes de conduction et de valence de la structure  $\text{AgBiS}_2$  (#227) avec  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ . La bande de valence de  $\text{AgBiS}_2$  a été prise comme origine des énergies. L'énergie du branch-point relative aux bandes de valence a été représentée par une ligne droite horizontale en pointillé.

Nous remarquons que les structures  $\text{AgBiS}_2$  #122, #166 et #227 forment un contact de type I avec  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  et  $\text{MgO}$  alors que leur contact avec  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{CdO}$  est de type II (écart décalé).

En conclusion  $\text{AgBiS}_2$  est plutôt favorable d'établir une hétérojonction propice à une application en photovoltaïques avec des oxydes comme  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{CdO}$ .



# CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons réalisé dans le présent travail de recherche une étude détaillée du pouvoir absorbeur du disulfure d'argent et de bismuth ( $AgBiS_2$ ) sous ses différentes formes de structure cristalline. Il nous a semblé ensuite intéressant d'évaluer en plus son pouvoir thermoélectrique. Le choix de ce semi-conducteur découle de ses caractéristiques optiques et électroniques intéressantes. En effet, son coefficient d'absorption et sa largeur de bande interdite (gap) permettent un meilleur recouvrement du spectre solaire.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la structure cristalline de ce composé. Une recherche bibliographique approfondie nous a révélé que les composés de type  $I - V - VI_2$  auquel appartient  $AgBiS_2$  peuvent adopter des structures cristallines très variées. À basse température  $AgBiS_2$  cristallise dans la structure hexagonale ( $P\bar{3}m1$ ). Vers une température de 200 K, il se transforme en une structure cubique de type chlorure de sodium  $NaCl$  ( $Fm\bar{3}m$ ) en passant probablement par une phase rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) intermédiaire. Nous avons trouvé cette structure très intéressante car les atomes d'argent ( $Ag$ ) et de bismuth ( $Bi$ ) se distribuent aléatoirement sur les positions  $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \bar{1})$  alors que les atomes de soufre ( $S$ ) occupent des positions périodiques  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0,0, \frac{1}{2}; \bar{1})$ . Ceci conduit à des configurations diverses dans la structure de  $AgBiS_2$ . Ce qui rend possible la conception et l'ingénierie de nouveaux matériaux en contrôlant la distribution des atomes sur les sites du réseau. Pour cette raison nous avons étudié, en plus des structures expérimentales ( $P\bar{3}m1$  et  $Fm\bar{3}m$ ), trois autres structures hypothétiques. La première est la structure rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) qui est une phase intermédiaire possible lors de la transition de phase  $P\bar{3}m1 \rightarrow Fm\bar{3}m$ . La deuxième est une structure cubique à faces centrées ( $Fd\bar{3}m$ ). Et la troisième est une structure chalcopyrite ( $I\bar{4}2d$ ), en raison de l'intérêt porté pour ce type de structure (*i.e.* chalcopyrite) aujourd'hui.

Dans la deuxième phase de notre travail, nous avons déterminé les propriétés électroniques et optiques de toutes les structures de  $AgBiS_2$  à partir de calcul de premier principes élaborés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité. Comme premiers résultats, nous confirmons les résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux stipulent que la phase hexagonale ( $P\bar{3}m1$ ) est semi-conductrice avec un gap mesuré  $E_g = 0.9 - 1.1 eV$  alors que la phase cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) est métallique. Ces résultats sont en bon accord avec nos calculs. Nous avons trouvé que la phase hexagonale ( $P\bar{3}m1$ ) est semi-conductrice avec un gap

## CONCLUSION GÉNÉRALE

calculé  $E_g = 1.07 \text{ eV}$  et que la phase cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) est métallique. Cette dernière n'a aucun intérêt pour les applications photovoltaïques. Les trois structures hypothétiques (rhomboédrique  $R\bar{3}m$ , cubique à faces centrées  $Fd\bar{3}m$  et chalcopyrite  $I\bar{4}2d$ ) ont été trouvées semi-conductrices avec des gap très intéressants puisque compris entre 1 et 2 eV. Les gaps calculés des structures  $R\bar{3}m$ ,  $Fd\bar{3}m$  et  $I\bar{4}2d$  sont 1.39 eV, 1.57 eV et 1.65 eV respectivement. Ces premiers résultats nous ont fortement encouragés à poursuivre notre travail dans cette voie.

Les résultats d'optique ont ensuite conforté notre volonté à poursuivre le travail de recherche entamé. En effet, les calculs d'optique ont montré que toutes les phases que nous avons étudiées avaient un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont atteintes dans la plage des longueurs d'onde visibles (380 – 780 nm correspondant à des énergie variant entre 1.5 – 3.3 eV). Ce qui signifie que les matériaux peuvent absorber la majeure partie du spectre solaire visible. Les constantes diélectriques calculées varient de 10.73 à 13.23 mis à part celle de la structure chalcopyrite qui a été trouvée égale à 6.40. Ces valeurs sont comparables à la constante diélectrique du silicium (12.1). Le silicium étant le matériau le plus utilisé, encore aujourd'hui, dans la fabrication des cellules solaires.

Avant de passer à la dernière étape de notre travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques de  $AgBiS_2$ . En parcourant la littérature, nous avons remarqué que  $AgBiS_2$  pouvait être un bon candidat pour la thermoélectricité et que l'actualité de recherche scientifique s'intéresse encore à ce matériau. Ceci nous a incité à déterminer ses propriétés thermoélectriques. Le fait que  $AgBiS_2$  possède une très faible conductivité thermique de réseau (de l'ordre de  $0.4 - 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dans la gamme de température 290 – 830 K était un très bon signe pour espérer un bon pouvoir thermoélectrique. En effet, le coefficient de Seebeck des structures semi-conductrices est de l'ordre du  $\text{mV}/\text{K}$  ou supérieur. Ce qui correspond aux valeurs souhaitées pour un bon matériau thermoélectrique. Toutefois, les calculs montrent que le coefficient de Seebeck diminue avec la concentration des porteurs de charge et avec la température. Mais pour des concentrations faibles en porteurs de charge, le coefficient de Seebeck atteint ses valeurs maximales à basse température. Ce qui fait du composé  $AgBiS_2$  un bon matériau thermoélectrique puisqu'il peut fonctionner à basse température avec un dopage faible.

La dernière étape de notre travail était de s'attaquer aux propriétés photovoltaïques à proprement dites.  $AgBiS_2$  est un matériau qui devrait être utilisé comme absorbeur dans une

## CONCLUSION GÉNÉRALE

cellule photovoltaïque. Ce matériau doit absorber le rayonnement solaire, *i.e.* les photons, et le transformer en courant électrique, *i.e.* en électrons. Le critère de Shockley et Queisser, se basant seulement sur la valeur du gap direct, ne rendait pas compte de la performance d'un absorbeur photovoltaïque. Il n'expliquait pas pourquoi des matériaux à gap indirect comme le silicium sont de bons absorbeurs. Il fallait donc un critère de sélection qui tiendrait compte, en plus de la valeur du gap, des propriétés spectroscopiques des matériaux comme le coefficient d'absorption et le taux de recombinaisons radiatives dans les matériaux. Notre choix s'est porté sur la métrique de Yu et Zunger (*SLME, Spectroscopic Limited Maximum Efficiency*). L'un des avantages importants de cette métrique est que les données spectroscopiques utilisées pour déterminer le rendement d'un matériau sont obtenues à partir de calculs de premiers principes. Comme l'efficacité de conversion de puissance d'un matériau absorbeur est définie comme le rapport de la puissance délivrée et de la puissance solaire incidente reçue, nous avons utilisé le spectre *AM1.5G* destiné aux tests standardisés de dispositifs photovoltaïques. La détermination des caractéristiques densité de courant – tension ( $J - V$ ) et puissance – tension ( $P - V$ ) pour les différentes structures affichant un caractère semi-conducteur nous a permis de montrer que les courbes de puissance (tracées toutes pour une géométrie plane avec une face arrière réfléchissante) montrent clairement un point de puissance maximum (*MPP*). Ce point est très important pour les industriels car il définit le point de fonctionnement de la cellule. La structure expérimentale ( $P\bar{3}m1$ ) présente un point de puissance maximum de l'ordre  $19 \text{ mW/cm}^2$ . Celui de la structure chalcopyrite ( $I\bar{4}2d$ ) est supérieur ( $\sim 23 \text{ mW/cm}^2$ ) alors que ceux des structures restantes (rhomboédrique  $R\bar{3}m$  et cubique à faces centrées  $Fd\bar{3}m$ ) sont inférieures ( $\sim 16 \text{ mW/cm}^2$  et  $\sim 12 \text{ mW/cm}^2$ ). Les valeurs de la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  calculées varient entre 10 et 20  $\text{mA/cm}^2$ . Celles de la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), quant à elles sont de l'ordre de 1 V. Comparées aux valeurs expérimentales les plus récentes des cellules en couches minces comme le silicium ( $V_{oc} = 0.49 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 29.7 \text{ mA/cm}^2$ ) et l'arséniure de gallium ( $V_{oc} = 1.1 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 29.8 \text{ mA/cm}^2$ ), nos résultats sont très prometteurs. L'efficacité *SLME* calculée pour les structures semi-conductrices varie de 11 à 22 %. La structure expérimentale affiche une efficacité de 16.4 %. Aujourd'hui les cellules en couche mince les plus performantes comme *GaAs* affiche une efficacité de l'ordre de 29 %. Des calculs pour d'autres géométries de cellule montrent qu'il faut surtout éviter que la face arrière de la cellule soit absorbante pour éviter les pertes en efficacité. Par contre, il est possible d'améliorer l'efficacité et le rendement de la cellule en considérant une face avant texturée et une face arrière totalement réfléchissante. Ces résultats sont très encourageant pour *AgBiS<sub>2</sub>*

## CONCLUSION GÉNÉRALE

afin qu'il soit utilisé comme absorbant dans une cellule photovoltaïque. Quoique nos résultats sont purement théorique, nous pensons que il est toujours possible d'améliorer expérimentalement un dispositif à coup de recherche et développement.

Nous avons achevé notre travail par l'étude des contacts de  $AgBiS_2$  avec certains oxydes ( $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  et  $CdO$ ) et sulfures ( $ZnS$  et  $CdS$ ) utilisés comme fenêtres ou électrodes de contact dans les cellules photovoltaïques. Ces matériaux forment avec  $AgBiS_2$  une hétérojonction dont le comportement dépend de l'alignement des bandes d'énergie à l'interface. Notre étude a montré que toutes les phases de  $AgBiS_2$  forment une hétérojonction de type I (*i.e.* écart de chevauchement ou *straddling gap* en anglais) avec  $MgO$ ,  $ZnS$  et  $CdS$ . Cet alignement de bandes introduit une barrière de potentiel qui empêche la séparation de porteurs de charge (électrons et trous) à l'interface. Par conséquent, ces trois matériaux sont disqualifiés. Les matériaux restants ( $ZnO$ ,  $SnO_2$  et  $CdO$ ) forment une hétérojonction de type II (*i.e.* écart décalé ou *staggered gap* en anglais) avec toutes les structures de  $AgBiS_2$  sauf  $CdO$  avec  $AgBiS_2$  hexagonale qui forment quant à eux une hétérojonction de type III (*i.e.* écart brisé ou *broken gap* en anglais). Cette dernière étant un cas particulier du type d' hétérojonction II, il est toujours possible qu'elle soit décalée vers une hétérojonction de type II par un transfert de charges à l'interface. Comme l'idéal est d'avoir une hétérojonction de type II pour séparer les porteurs de charge et récolter un courant électrique, alors ces trois matériaux ( $ZnO$ ,  $SnO_2$  et  $CdO$ ) sont retenus pour jouer le rôle de fenêtres dans une cellule photovoltaïque à base de  $AgBiS_2$ .

Ainsi, nous avons donc démontré à travers ce travail de recherche que  $AgBiS_2$ , sous toutes ses formes, est un candidat sérieux et fort intéressant pour fabriquer des cellules photovoltaïques économiques, sans contraintes sur les matériaux et sans effets nocifs sur la santé.

Pour clore cette conclusion générale, nous prévoyons en perspectives d'attaquer la partie dopage de ce matériau très prometteur. Ensuite étudier les contacts métallique et arriver à la fin à simuler une cellule photovoltaïque complète à base de  $AgBiS_2$ .

Notre travail a fait l'objet d'une publication dans la revue internationale de classe A avec comité de lecture : Physica B: Condensed Matter [135].

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Agence Internationale de l'Energie, «Key world energy statistics,» 2020. [En ligne]. Available: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>. [Accès le 01 04 2021].
- [2] S. De Vecchi, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium et contacts interdigités en face arrière, thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2013.
- [3] R. Candaes, «Impact des énergies fossiles,» [En ligne]. Available: <http://www.protegeonslaterre.com/impact-des-energies-fossiles/>.
- [4] B. Multon, G. Robin, M. Ruellan et H. Ben Ahmed, «Situation énergétique mondiale à l'aube du 3ème millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelable,» *La Revue 3EI, Société de l'électricité, de l'électronique et des technologies de l'information et de la communication*, pp. 20-30, 2004.
- [5] J. M. Huacuz, J. Agredano and L. Gunaratne, "Photovoltaic and development," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed., A. Luque and S. Hegedus, Eds., 2011, pp. 1078-1105.
- [6] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France, 2013.
- [7] «SolarPower Europe,» [En ligne]. Available: <http://www.solarpowereurope.org/>.
- [8] A. E. Becquerel, «Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires,» *Comptes Rendus Acad. Sc.*, vol. 9, pp. 561-567, 1839.
- [9] C. E. Fritts, "On a new form of selenium photocell," in *Proceeding of the America Association for the Advanced of Science*, 1883.
- [10] D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, «A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power,» *J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [11] S. Hegedus and A. Luque, "Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed., S. Hegedus and A. Luque, Eds., 2011, pp. 10-11.
- [12] R. L. Easton et M. J. Votaw, «Vanguard I IGY satellite (1958 Beta),» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, pp. 70-75, 1959.
- [13] P. Malbranche, «Le solaire Photovoltaïque,» *Clefs CEA*, pp. 32-35, 61, Printemps 2013.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita et A. W. Ho-Baillie, «Solar cell efficiency tables (Version 53),» *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 27, pp. 3-12, 2019.
- [15] T. Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies, thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, France, 2014.
- [16] NREL, «National Renewable Energy Laboratory,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>. [Accès le 12 Octobre 2019].
- [17] D. Myers, «Review of Consensus Standard Spectra for Flat Plate and Concentrating Photovoltaic Performance,» Technical Report NREL/TP-5500-51865 September 2011.
- [18] «Global Thin Film Solar Cell Market Professional Survey Report 2019,» QY Research, 2019.
- [19] H. Casademont, Semi-conducteurs 2D pour l'électronique flexible : évaluation du potentiel du MoS2 monocouche en tant que matériau de canal, thèse de Doctorat, Université Paris Saclay, France, 2016.
- [20] E. Schrödinger, «An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules,» *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1049-1070, 1926.
- [21] D. R. Hartree, "The calculation of atomic structures," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 11, pp. 113-143, 1947.
- [22] V. V. Fock, «Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkorperproblems,» *Z. Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [23] J. C. Slater, «A simplification of the Hartree-Fock method,» *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [24] J. P. Perdew and S. Kurth, "Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century," in *A primer in density functional theory : lecture notes in physics*, Springer, Eds. Fiolhais C., Nogueira F. and Marques M.A.L., 2003, pp. 1-55.
- [25] S. Cottenier, Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step by step introduction, ISBN 978-90-807215-1-7, freely available at [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), 2002-2013 (2nd edition).
- [26] M. Born et J. R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln,» *Ann. Physik*, vol. 84, pp. 457-484, 1927.
- [27] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation effects,» *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [29] L. H. Thomas, «The calculations of atomic fields,» *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [30] E. Fermi, «Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta del atomo,» *Rend. Accad. Naz. Linceig*, vol. 6, pp. 602-607, 1927.
- [31] J. W. Rayleigh, «In finding the correction for the open end of an organ pipe,» *Phil. Trans.*, vol. 161, p. 77, 1870.
- [32] W. Ritz, «Über eine neue method zur lözung gewisser variations problem der mathematischen physik,» *J. Reine Angew. Math.*, vol. 135, pp. 1-61, 1908.
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, «Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis,» *Can. J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.
- [34] X. Rocquefelt, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, thèse de doctorat, Université de Nantes, France , 2001.
- [35] A. D. Becke, «Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange,» *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [36] I. Gerber, Description des forces de van der waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée, thèse de doctorat, Université Nancy-I, France, 2005.
- [37] S. N. Guin et K. Biswas, «Cation disorder and bond anharmonicity optimize the thermoelectric properties in kinetically stabilized rocksalt AgBiS<sub>2</sub> Nanocrystals,» *Chem. Mater.*, vol. 25, pp. 3225-3231, 2013.
- [38] S. N. Guin, S. Banerjee, D. Sanyal, S. K. Pati et K. Biswas, «Origin of the order-disorder transition and the associated anomalous change of thermopower in AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals : a combined experimental and theoretical study,» *Inorg. Chem.* , vol. 55, pp. 6323-6331, 2016.
- [39] Y. Guan, Y. Huang, D. Wu, D. Feng, M. He et J. He, «Enhanced thermoelectric performance realized in AgBiS<sub>2</sub> composited AgBiSe<sub>2</sub> through indium doping and mechanical alloying,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, p. 213905, 2018.
- [40] P. C. Huang, W. C. Yang et M. W. Lee, «AgBiS<sub>2</sub> semiconductor-sensitized solar cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 18308-18314, 2013.
- [41] N. Liang, W. Chen, F. Dai, X. Wu, W. Zhang, Z. Li, J. Shen, S. Huang, Q. He, J. Zai et N. Fang, «Homogenously hexagonal prismatic AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals : controlled

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- synthesis and application in quantum dot-sensitized solar cells,» *Cryst. Eng. comm.*, vol. 17, pp. 1902-1905, 2015.
- [42] S. Zhou, J. Yang, W. Li, Q. Jiang, Y. Luo, D. Zhang, Z. Zhou et X. Li, «Preparation and photovoltaic properties of ternary AgBiS<sub>2</sub> quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanorods photoanodes by electrochemical atomic layer deposition,» *J. electrochem. Soc.*, vol. 163, pp. D63-D67, 2016.
- [43] M. Bernechea, N. C. Miller, G. Xercavins, D. So, A. Stavrinadis et G. Konstantatos, «Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals,» *Nat. Photon.*, vol. 10, pp. 521-525, 2016.
- [44] F. Roessler, «Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen,» *Anorg. Chem.*, vol. 9, pp. 31-77, 1895.
- [45] A. M. Gaudin et D. W. McGlashan, «Sulphide silver minerals; a contribution to their pyrosynthesis and to their identification by selective iridescent filming,» *Econ. Geol.*, vol. 33, pp. 143-193, 1938.
- [46] P. Ramdhor, «Über Schapbachite, Matildite und den Silber- und Wismut Gehalt mancher Bleiglanz,» *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. Wiss., Phys.- Math. Kl.*, pp. 71-91, 1938.
- [47] A. R. Graham, «Matildite, Aramayoite, Miargyrite,» *Amer. Min.*, vol. 36, pp. 436-449, 1951.
- [48] S. Geller et J. H. Wernick, «Ternary semiconducting compounds with sodium chlorid-like structure : AgSbSe<sub>2</sub>, AgSbTe<sub>2</sub>, AgBiS<sub>2</sub>, AgBiSe<sub>2</sub>,» *Acta cryst.*, vol. 12, pp. 46-54, 1959.
- [49] J. H. Wernick, «Constitution of the AgSbS<sub>2</sub>-PbS, AgBiS<sub>2</sub>-PbS, AgBiS<sub>2</sub>-AgBiSe<sub>2</sub> systems,» *Amer. Mineral.*, vol. 45, pp. 591-598, 1960.
- [50] H. J. Van Hook, «The ternary system Ag<sub>2</sub>S-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS,» *Econ. Geol.*, vol. 55, pp. 759-788, 1960.
- [51] J. R. Craig, «Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system,» *Miner. Deposita*, vol. 1, pp. 278-306, 1967.
- [52] A. C. Glatz et A. Pinella, «X-ray and neutron diffraction studies of the high temperature β-phase of the the AgBiSe<sub>2</sub>/AgBiS<sub>2</sub> system,» *J. Mater. Sci.*, vol. 3, pp. 498-501, 1968.
- [53] P. Bayliss, «Crystal chemistry and crystallography of some minerals in the tetradymite group,» *Am. Mineral.*, vol. 76, pp. 257-265, 1991.
- [54] K. Hoang, S. D. Mahanti, J. R. Salvador et M. G. Kanatzidis, «Atomic ordering and gap formation in Ag-Sb-based ternary chalcogenides,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 156403, 2007.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [55] F. Vines, M. Bernechea, G. Kanstantatos et F. Illas, «Matildite versus schapbachite : First-principles investigation of the region of photoactivity in AgBiS<sub>2</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 235203, 2016.
- [56] J. J. Rousseau et A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Paris: Dunod, pp. 78-83, 3ème édition, 2007.
- [57] E. Quarez, K. F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis, «Nanostructuring, compositional fluctuations and atomic ordering in the thermoelectric materials AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>. the myth of solid solutions,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 9177-9190, 2005.
- [58] K. Hoang et S. D. Mahanti, «Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides : Ab initio calculations,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 205107, 2008.
- [59] D. Lincot et J. F. Guillemoles, «Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe<sub>2</sub>,» *Reflète Phys.*, vol. 5, pp. 16-19, 2007.
- [60] W. S. Shafarman, S. Siebentrill and L. Stolt, "Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells," in *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Edited by A. Luque and S. Hegedus, John Wiley and sons, 2011, pp. 546-599.
- [61] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luits, *WIEN2k: an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Revised edition WIEN2k\_14.2*, Release 10/15/2014. <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, «Generalized gradient approximation made simple,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77 (18), pp. 3865-3868, 1996.
- [63] F. D. Murnaghan, «The compressibility of media under extreme pressure,» *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [64] G. Shen, D. Chen, K. Tang et Y. Qian, «Novel Polyol route to AgBiS<sub>2</sub> nanorods,» *J. Cryst. Growth*, vol. 252, pp. 199-201, 2003.
- [65] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Traduit par N. Bardou et E. Kolb, Paris, France: 7ème édition, Dunod, 1998.
- [66] Z. W. Huang, Y. H. Zhao, H. Hou et P. D. Han, «Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Si and Al<sub>2</sub>Y phases from first-principles calculations,» *Physica B*, vol. 407, pp. 1075-1081, 2012.
- [67] P. Blaha, K. Schwarz et J. Luitz, «WIEN2k-FAQ: How to calculate atomization and cohesive energies?,» 2001. [En ligne]. Available: [http://www.wien2k.at/reg\\_user/faq/cohesive\\_energies.html](http://www.wien2k.at/reg_user/faq/cohesive_energies.html). [Accès le 04 février 2021].
- [68] V. Berland et P. Galy, *Description des monocristaux parfaits*, Edition ellipses, 1999.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [69] F. Tran et P. Blaha, «Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [70] W. Setyawan et S. Curtarolo, «High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools,» *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. 299-312, 2010.
- [71] D. Nesheva, Z. Aneva, B. Pejova, I. Grozdanov et A. Petrova, «Photoelectrical characterization of nanocrystalline AgBiS<sub>2</sub> thin films,» *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 1347-1350, 2009.
- [72] M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford: Oxford Univ. Press, 2008.
- [73] F. Bassani, G. Pastori Parravicini et R. A. Ballinger, *Electronic states and optical transitions in solids*, International series of Monographs in the science of the solid state, Vol. 8, Oxford, New York: Pergamon Press,, 1975.
- [74] R. Abt, C. Ambrosch-Draxl et P. Knoll, «Optical response of high temperature superconductors by full potential LAPW band structure calculations,» *Physica B*, vol. 194, pp. 1451-1452, 1994.
- [75] C. Ambrosch-Draxl et J. O. Sofo, «Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented planewave method,» *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, pp. 1-14, 2006.
- [76] H. A. Kramers, "La diffusion de la lumière par les atome," in *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*, Como-Pavia-Roma, 1927.
- [77] R. D. L. Kronig, «On the theory of dispersion of X-rays,» *J. Opt. Soc. Am.* , vol. 12, pp. 547-557, 1926.
- [78] F. Stern, «Elementary theory of the optical properties of solids,» *Solid State Physics*, vol. 15, pp. 299-408, 1963.
- [79] F. Goubin, *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : Application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*, Thèse de doctorat, Université de Nante, France, 2003.
- [80] B. Bellal, M. H. Berger et M. Trari, «Chemical and photoelectrochemical properties of spherical nanoparticles of alpha-AgBiS<sub>2</sub>,» *J. Solid State Chem.*, vol. 254, pp. 178-183, 2017.
- [81] A. M. Ibrahim et L. I. Soliman, «Optical properties of AgBiS<sub>2</sub>,» *Physika A*, vol. 5, pp. 177-183, 1996.
- [82] H. P. R. Frederikse, "Permittivity (dielectric constant) of inorganic solids," in *Handbook of chemistry and physics, 97th edition*, W. M. Haynes, D. R. Lide and T. J. Bruno, Eds., Boca Raton London New York, CRC Press, 2016-2017, pp. 2123-2131.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [83] T. J. Seebeck, «Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz,» *Annalen der physik*, vol. 82, pp. 253-286, 1826.
- [84] J.-C. A. Peltier, "suivi de recherche sur les causes de perturbation des couples thermo-électriques et sur les moyens de s'en garantir dans leur emploi à la mesure des températures moyennes," in *Mémoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un courant électrique et la déviation des aiguilles des multiplicateurs*, E.-J. Bailly, 1839.
- [85] D. M. Rowe, "General principles and basic considerations," in *Thermoelectrics handbook*, D. M. Rowe, Ed., Boca-Raton London New-york, Taylor and Francis, 2006, pp. 1.1-1.14.
- [86] S. Hébert, «La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques,» *refdp*, vol. 41, pp. 18-22, 2014.
- [87] G. K. Madsen et D. J. Singh, «BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,» *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, pp. 67-71, 2006.
- [88] J. H. Yun, M. H. Lee, J. N. Kim, J. H. Shim et J. S. Rhyee, «Boltzmann transport calculation of thermoelectric properties in  $\text{Ag}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.0$  and  $0.5$ ),» *J. Appl. Phys.*, vol. 119, p. 165101, 2016.
- [89] R. Farris, M. B. Maccioni, A. Filippetti et V. Fiorentini, «Theory of thermoelectricity in  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  with an energy and temperature-dependent relaxation time,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 31, p. 065702, 2019.
- [90] V. Fiorentini, R. Farris, E. Argiolas et M. B. Maccioni, «High thermoelectric figure of merit and thermopower in layered perovskite oxides,» *arXiv: cond. mat. mtrl-sci*, vol. 1901, p. 04760v2, 2019.
- [91] G. A. Slack, "New materials and performance limits for thermoelectric cooling," in *CRC handbook of thermoelectrics*, D. M. Rowe, Ed., CRC Press, 1995.
- [92] L. Yu et A. Zunger, «Identification of photovoltaic absorbers based on first principles spectroscopic screening of materials,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 068701, 2012.
- [93] W. Shockley et H. J. Queisser, «Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells,» *J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 510-519, 1961.
- [94] U. Rau, U. W. Paetzold et T. Kirchartz, «Thermodynamic of light management in photovoltaic devices,» *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 035211, 2014.
- [95] B. Blak, T. Kirchartz, S. Lany et U. Rau, «Selection metric for photovoltaic materials screening based on detailed balance analysis,» *Phys. Rev. Appl.*, vol. 8, p. 024032, 2017.
- [96] A. Zakutayev, X. W. Zhang, A. Nagaraja, L. Yu, S. Lany, T. O. Mason, D. S. Ginley et A. Zunger, «Theoretical prediction and experimental realization of new stable inorganic

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- materials using the inverse design approach,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 10048-10054, 2013.
- [97] I. H. Lee, J. Lee, Y. J. Oh, S. Kim et K. J. Chang, «Computational search for direct band gap silicon crystals,» *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 115209, 2014.
- [98] J. Heo, R. Ravichandran, C. F. Reidy, J. Tate, J. F. Wager et D. A. Keszler, «Design meets nature: Tetrahedrite solar absorbers,» *Adv. Energy Mater.*, vol. 2015, p. 1401506, 2015.
- [99] M. Beerx et N. Sarmadian, «First principles analysis of the spectroscopic limited maximum efficiency of photovoltaic absorber layers for Cu-Au like chalcogenides and silicon,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 20542, 2016.
- [100] N. Sarmadian, R. Saniz, B. Partoens et D. Lamoen, «First principles study of the optoelectronic properties and photovoltaic absorber layer efficiency of Cu-based chalcogenides,» *J. Appl. Phys.*, vol. 120, p. 085707, 2016.
- [101] M. A. Green, *Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003-2006.
- [102] I. Schnitzer , E. Yablonovitch, C. Caneau et T. J. Gmitter, «Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7% internally and 72% externally, from AlGa/GaAs/AlGaAs double heterostructures,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, pp. 131-133, 1993.
- [103] L. Huldt, «band-to-band Auger recombination in semiconductors,» *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 8, pp. 173-187, 1971.
- [104] M. A. Green, «Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes,» *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, pp. 671-678, 1984.
- [105] O. D. Miller, E. Yablonovitch et S. R. Kurtz, «Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Quisser limit,» *IEEE J. of Photovoltaics*, vol. 2, pp. 303-311, 2012.
- [106] E. Yablonovitch, «Statistical ray optics,» *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 72, pp. 899-907, 1982.
- [107] «Grid Modernization Reference Air Mass 1.5 Spectra,» The National Renewable Energy Laboratory , 2019. [En ligne]. Available: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. [Accès le 17 April 2021].
- [108] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody et B. G. Brooks, «Limiting efficiency of silicon solar cells,» *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, pp. 711-716, 1984.
- [109] M. Planck, «On the theory of the energy distribution law of the normal spectrum,» *Verhandl. Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 2, pp. 237-245, 1900.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [110] T. Jäger, Y. E. Romanyruk, B. Bissig, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, P. Reinhard, J. Steinhauser, J. Schwenk et A. N. Tiwari, «Improved open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with high work function transparent electrodes,» *J. Appl. Phys.*, vol. 117, p. 225303, 2015.
- [111] B. Höffling, The interface between silicon and transparent conducting oxides, Thèse de doctorat, Université Friedrich-Schiller, Jena, Allemagne, 2015.
- [112] W. H. Schottky, «Halbeitertheorie der sperrschicht,» *Naturwissenschaften*, vol. 26, p. 843, 1938.
- [113] N. F. Mott, "Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor," *Mathematical Proceeding of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 34, pp. 568-572, 1938.
- [114] J. Bardeen, «Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact,» *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 717-727, 1947.
- [115] P. Y. Prodhomme, *Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilement métal-oxyde-semiconducteur*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, France, 2008.
- [116] R. L. Anderson, «Experiments on Ge-GaAs heterojunctions,» *Solid State Electron.*, vol. 5, pp. 341-351, 1962.
- [117] J. O. McCaldin, T. C. McGill et C. A. Mead, «Schottky barriers on compound semiconductors: the role of the anion,» *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 802-806, 1976.
- [118] J. Tersoff, «Theory of semiconductor heterojunctions: the role of quantum dipoles,» *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 4874-4877, 1984.
- [119] W. A. Harrison, «Theory of band line-ups,» *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 3, pp. 1231-1238, 1985.
- [120] C. Tejedor et F. Flores, «A simple approach to heterojunctions,» *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 11, pp. L19-L23, 1978.
- [121] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller et F. Bechstedt, «Branch-point energies and band discontinuities of III-/II-oxides from quasiparticle band structure calculations,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 012104, 2009.
- [122] B. Höffling, A. Schleife, C. Rödl et F. Bechstedt, «Band discontinuities at Si-TCO interfaces from quasiparticle calculations: Comparison of two alignment approaches,» *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 035305, 2012.
- [123] F. Bechstedt et R. Enderlein, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Berlin: Academic-Verlag, 1988.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [124] S. Lany et A. Zunger, «Dopability, intrinsic conductivity and nonstoichiometry of transparent conducting oxides,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 045501, 2007.
- [125] R. Hernandez Castillo, M. Acosta, I. Riech, G. Santana Rodriguez, J. Mendez Gamboa, C. Acosta et M. Zambrano, «Study of ZnS/CdS structures for solar cell applications,» *Optik*, vol. 148, pp. 95-100, 2017.
- [126] B. Höffling, A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl et F. Bechstedt, «Band lineup between silicon and transparent conducting oxides,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 032116, 2010.
- [127] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Berlin: Springer, 2001.
- [128] C. G. Van de Walle et J. Neugebauer, «Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions,» *Nature*, vol. 423, pp. 626-628, 2003.
- [129] M. Shishkin et G. Kresse, «Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators,» *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 235102, 2007.
- [130] d. Vogel, P. krüger et J. Pollmann, «Ab initio electronic structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials,» *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. R14316, 1995.
- [131] H. Dixit , R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen et B. Partoens, «Electronic structure of transparent oxides with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, p. 205503, 2012.
- [132] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, L. C. Marvin et S. G. Louie, «Quasiparticle band structures of six II-VI compounds : ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe and CdTe,» *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 10780-10787, 1994.
- [133] J. B. Varley, V. Lordi, X. He et A. Rockett, «Exploring Cd-Zn-O-S alloys for improved buffer layers in thin film photovoltaics,» *Phys. Rev. Mater.*, vol. 1, p. 025403, 2017.
- [134] N. Pai, J. Lu, D. C. Senevirathna, A. R. Chesman, T. Gengenbach, M. Chatti, U. Bach, P. C. Andrews, L. Spiccia, Y. B. Chen et A. N. Simonov, «Spray deposition of AgBiS<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 2483-2494, 2018.
- [135] L. Mehdaoui, R. Miloua , M. Khadraoui, M. O. Bensaid, D. Abdelkader, F. Chiker et A. Bouzidi, «Theoretical analysis of electric, optical, photovoltaic and thermoelectric properties of AgBiS<sub>2</sub>,» *Physica B : Condensed Matter*, vol. 564, pp. 114-124, 2019.

À la fin nous pouvons dire que  
Plus la science avance  
Plus elle donne raison à la nature

...

# Étude théorique de nouveaux matériaux absorbeurs destinés à la conversion photovoltaïque

## Résumé

Le présent travail de thèse porte sur l'étude théorique de nouveaux matériaux absorbeurs pour une utilisation dans le domaine du photovoltaïque. Notre choix s'est porté sur les chalcogénures de type  $I - V - VI_2$  et plus précisément sur le disulfure de bismuth et d'argent ( $AgBiS_2$ ). Le regain d'intérêt pour ces matériaux dans le domaine du photovoltaïque nous a poussé à aborder le présent travail de recherche pour déterminer le pouvoir photovoltaïque et par ricochet thermoélectrique de ce matériaux sous ses différentes phases polymorphiques.

Pour se faire, il a fallu utiliser des outils théoriques très performants comme la théorie de la fonctionnelle densité. Ce qui nous a permis de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des différentes structures de  $AgBiS_2$  étudiées dans notre travail.

Ces résultats de premiers principes nous ont permis par la suite d'accéder aux propriétés photovoltaïques et thermoélectriques de  $AgBiS_2$  en utilisant d'autres outils théoriques tels la *SLME* (*spectroscopic limited maximum efficiency*, métrique qui détermine l'efficacité maximale d'un matériau absorbeur à partir de données spectroscopiques) et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann (dont la résolution de l'équation de transport permet d'accéder aux propriétés thermoélectriques d'un matériau).

L'alignement des bandes entre matériaux, domaine fondamental pour l'étude d'hétérostructures, nous a permis d'explorer la possibilité de mettre en contact  $AgBiS_2$  avec certains matériaux utilisés comme fenêtre ou électrodes de contact dans les cellules photovoltaïque.

## Mots Clés :

Absorbeur Semi-Conducteur, Photovoltaïque, Thermoélectrique, Hétérostructure, Rendement.