

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Technologie
DEPARTEMENT : Electronique
N° :



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : Electronique
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par: Radja Nour El Houda

Ben Salem Soheyla

Intitulé

**Caractérisation structurale, électronique et
optique des semi-conducteurs CdTe et CdS
pour des applications dans les cellules
photovoltaïques**

Soutenu devant le jury composé de:

KETFI Mohamed Elamine	Université M'sila	Président
GHEBOULI MOHAMED AMINE	Université M'sila	Rapporteur
TABBAKH Mostafa	Université M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

DEDICACES

On dédie ce modeste travail avec un
grand amour, sincérité et fierté à nos chers parents, source de tendresse, de
noblesse et affectation. Vous m'avez apporté le meilleur, vous m'avez su me
guider et me conseiller le long de ce parcours. On souhaite
que ce travail soit le témoin de votre réussite.

À tous les membres de ma famille.

À nos amies et à tous ceux qui m'ont soutenus durant mon cursus.

REMERCIEMENT

On tient à remercier le Dieu tout puissant et tous avoir donné la santé et la volonté, afin de poursuivre et de finir notre cursus universitaire, ainsi que de réaliser ce modeste travail en vue de l'obtention du diplôme du Master Académique.

Je tiens tout à exprimer mon vif remerciement au Dr. Mohamed Amine GHEBOULI pour ses compétences et ses bonnes directives.

Je remercie aussi les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leur propositions.

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Références	3

CHAPITRE I Généralités sur les semi-conducteurs

I. 1. Introduction	4
1. 2. Historique des cellules photovoltaïques	4
I. 3. Définition d'un semi-conducteur	4
I. 4. Types des semi-conducteurs.....	5
I. 4. 1. Semi-conducteur intrinsèque.....	5
I. 4. 2. Semi-conducteur extrinsèque	6
I. 4. 2. 1. Semi-conducteur type	7
I. 4. 2. 2. Semi-conducteur type P.....	8
I.5. Bandes d'énergie	9
I-6 Bande interdite (gap énergétique).....	9
I.6.1. Gaps direct et indirect	10
I.6.2. Electrons et trous.....	11
I. 7. Groupes de semi-conducteurs.....	11
I.7.1. Semi-conducteurs simples.....	11
I.7.2. Semi-conducteurs II-VI.....	11
I.7.3. Semi-conducteurs IIIIV	11
I. 7. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires	12
I. 8. Structure cristalline.....	12
I.8.1. Réseau cristallin	12
I. 8. 2. Réseau réciproque	12
I. 8. 3. Zone de Brillouin	13
I.9. Jonctions P-N	13
I.9.1. Jonction polarisée par une tension continue	13
I. 10. Source de l'énergie solaire.....	13

I.10.1. Formes de l'énergie solaire	14
I.11. Effet Photovoltaïque.....	14
I. 12. Cellule photovoltaïque	14
I.13.La troisième génération	15
I. 14. Association des cellules	15
I.14.1. Association en série	15
I.14.2. Association en parallèle	15
I.14.3. Association de cellules mixte (série/parallèle).....	15
Références	16

CHAPITRE II Outils théoriques

II .Introduction	18
II. 1. Hamiltonien globale d'un système physique	18
II.2. Approximation apportée sur l'Hamiltonien global.....	18
II. 2.1. Approximation de Born Oppenheimer.....	19
II.2.2. Approximation de Hartree	20
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock	21
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.3.2 Approximations de gradient généralisé (GGA).....	25
Références.....	26

CHAPITRE III La méthode de pseudopotentiel

III.1. Théorème de Bloch et ondes planes.....	28
III.2. Conditions sur les points $\vec{k}$.....	29
III.3. L'approximation du cœur gelé.....	30
III.4. La méthode du pseudo-potentiel.....	30
III.5. Résolution de l'équation de Khon-Sham.....	31
Références.....	33

CHAPITRE IV Résultats et discussions

IV. 1. Introduction.....	34
IV. 3. Détails des calculs.....	34
IV. 3. 1. Paramètres d'entrée.....	34
IV. 3.1.1. Convergence Ecut et k-points	35
IV3.2.1. Effet de la pression sur les propriétés structurales de CdTe et CdS	38
IV2. Propriétés électroniques de CdTe et CdS	40
IV2. 1. Structure de bandes	40
IV2. 2. Gap énergétique	40
IV2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS)	43
IV3. Propriétés optiques	45
IV3. 1. Fonction diélectrique	45
IV3.2. Absorption optique.....	46
IV3. 3. Indice de réfraction	48
IV3. 4. Réflectivité et fonction de perte	49
Reference.....	52

CHAPITRE V Simulation de Cellules Solaires à base de CIGS

V.1. Introduction	53
V2. La cellule photovoltaïque	53
V2. 1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	53
V3. Cellule solaire en CIGS.....	53
V3. 1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée	53
V4. Résistances parasites	54
V 4.1 Résistance série	54
V 4. 2 La résistance parallèle (shunt)	54
V5. Schéma équivalent d'une cellule solaire.....	54

V5.1 Courant de court-circuit	54
V5.2 Tension en circuit ouvert.....	54
V5.3 Facteur de forme ‘FF’	55
V5.4 Rendement.....	55
V6. Résultats et discussions	55
V 6. 1. Introduction	55
V6. 2. Paramètres des différentes couches	56
V6. 3. Effet de la température.....	56
V6. 4.Éffet de l'épaisseur CIGS.....	58
V6. 5. Effet de la résistance	60
Référence	61
Conclusion générale	62

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig. I 1	Diagramme d'évolution des cellules photovoltaïques.	5
Fig. I 2	Conductivité électrique à température ambiante de différents matériaux.	5
Fig. I 3	Silicium dopé au Phosphore (dopage n) (a) $T = 0$ K et (b) $T \neq 0$	7
Fig. I 4	Silicium dopé au Bore (dopage p) (a) $T = 0$ K (b) $T \neq 0$ K	8
Fig. I 5	Structures de bandes énergétiques (isolant, semi-conducteur et métal	9
Fig. I 6	Un schéma descriptif du gap direct et indirect	10
Fig. I 7	Les différents types de semi-conducteurs.	12
Fig. I 8	Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.	13
Fig. I 9	Caractéristique résultante d'un groupement série de cellules identiques.	15
Fig. III 1	Pseudo-fonction d'onde de valence et pseudo-potentiel	31
Fig. III 2	Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudo-potentiel (PP-PW)	32
Fig. IV 1	Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires CdS.	35
Fig. IV 2	Convergence de l'énergie totale de CdTe en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour Kpoints (6x6x6)	36
Fig. IV 3	Convergence de l'énergie totale de CdTe en fonction du nombre de point k pour $E_{cut} = 500$ eV.	36
Fig. IV 4	Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour k-point (6x6x6)	36
Fig. IV 5	Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction du nombre de points k pour $E_{cut} = 500$ eV	36
Fig. IV 6	Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés CdTe et CdS.	39
Fig. IV 7	Structure de bandes de CdTe et CdS pour les points de haute	41

	symétrie W, L, Γ , X, K.	
Fig. IV 8	Gap directe E_{Γ}^F en fonction de la pression pour CdTe et CdS	42
Fig. IV 9	Gaps indirects E_X^F , E_L^F et E_K^F en fonction de la pression pour CdS et CdTe.	42
Fig. IV 10	Gaps indirects E_X^F , E_L^F et E_K^F en fonction de la pression pour CdS et CdTe.	43
Fig. IV 11	Densité d'état totale et partielle de CdTe et CdS.	44
Fig. IV 12	Constante diélectrique de CdTe en fonction de longueur d'onde.	47
Fig. IV 13	Constante diélectrique de CdS en fonction de la longueur d'onde.	47
Fig. IV 14	Spectre d'absorption linéaire en fonction de longueur d'onde pour CdTe et CdS.	48
Fig. IV 15	Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde pour CdTe et CdS.	50
Fig. IV 16	Réflectivité et perte en fonction de la longueur d'onde pour CdTe et CdS.	51
Fig. V 1	Schéma équivalent d'une cellule solaire	54
Fig. V 2	Représentation d'une cellule solaire.	55
Fig. V 3	(a) Variation du η et, (b) Variation de η et FF en fonction de la température.	57
Fig. V 4	Effet de l'épaisseur du CIGS sur (a) η et, (b) sur η et FF.	59

Liste des Tableau

Tableau	Titre	Page
Tableau IV1	Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et CdTe	35
Tableau IV2	Constante de la maille, module de compressibilité et sa dérivé dans CdS et CdTe	38
Tableau IV3	Gaps direct et indirect de CdTe et CdS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie.	40
Tableau V 1	Paramètres physiques des couches CdTe, CdS et CIGS donnés par SCAPS.	56
Tableau V 2	Les variations des performances de la cellule solaire pour des différentes valeurs de la température.	56
Tableau V 3	Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule.	58
Tableau V 4	Effet de la résistance série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.	60

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

En raison des besoins du développement industriel et la croissance de la population mondiale la consommation de l'énergie a augmentée rapidement pendant ces dernières décennies. Aujourd'hui, une grande partie utilise dans le monde les combustibles fossiles ou "non renouvelables" (le pétrole, le gaz naturel, le charbon). Ces énergies sont considérées comme ressources épuisées. Donc, il faut chercher d'autres alternatives pour produire cette énergie. En plus de leurs caractères épuisables, les ressources fossiles posent les inconvénients tels que le réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre, la pollution radioactive, l'émanation de CO₂ ... etc.

Pour ces raisons le monde fait recours aux énergies renouvelables telles que l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse, l'énergie géothermique, l'énergie solaire photovoltaïque. Ces énergies renouvelables sont d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein des matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété la libération des porteurs de charge (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure. Les cellules photovoltaïques standards mises sur le marché, ont un rendement électrique voisin de 17 %.

Les semi-conducteurs qui rentrent dans la fabrication des cellules solaires sont l'objet de multiples recherches. Les cellules de première génération à base de matériau constitué d'une plaquette de silicium occupent une place importante. La méthode de production est très coûteuse, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de la technologie des couches minces. Cette technique joue un rôle considérable dans la réduction du coût de fabrication des cellules. Dans cette génération, la filière la plus courante est à base des chalcogénures. Ces matériaux sont prometteurs à cause de leur grand coefficient d'absorption et leur gap optimal pour la conversion photovoltaïque.

Notre travail consiste à comprendre les comportements des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdTe, CdS. Puis, on propose de nouvelles structures de cellules solaires à base de CIGS pour réduire le cout et améliorer la performance.

Ce travail comporte deux parties, où on étudie les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdTe, CdS avec le code CASTEP. On vérifie que les propriétés citées ci-dessus sont adéquates.

INTRODUCTION GENERALE

La seconde partie est consacrée à la simulation numérique de nouvelle structure de cellules solaire à base de CIGS, en utilisant le simulateur SCAPS-1D. Le but est l'amélioration de caractéristiques électriques telles que le rendement électrique, le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert.

Ce modeste mémoire est réparti en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion générale.

On présente dans le premier chapitre des généralités sur des semi- conducteurs.

Dans le second chapitre, on décrit la méthode de pseudo potentiel utilisée par logiciel de calcul.

Le troisième chapitre est une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » utilisée dans les calculs ab-initio.

Le quatrième chapitre englobe l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdTe , CdS à l'aide de l'approximation GGA.

On présente dans le dernier chapitre la cellule solaire à base de la couche absorbante CIGS, et comporte les hétérojonctions CdTe /CdS/CIGS. La simulation a été réalisée par le logiciel unidimensionnel appelé SCAPS-1D. Dans cette étude, on traite l'effet de l'épaisseur CIGS, la température et la résistance série R_s sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire. Ces paramètres sont la tension en circuit ouvert, la densité de courant en court-circuit J_{sc} , le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque η de la cellule solaire.

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] Ziani Zakarya, Etude des Propriétés Physiques et Optiques des Couches Minces et des Nanomatériaux pour les Matériaux IV-IV. Application aux Cellules Solaires d Troisième Génération, thèse de doctorat, université Abou-Bakr BelkaidTlemcen(2012).
- [2] Bouchama Idris, contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, thèse de doctorat, université Sétif (2012).

CHAPITRE I

Généralités sur les semi-conducteurs

I. 1. Introduction

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en une énergie électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste en l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération des porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction. La cellule solaire est une jonction PN dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire, la génération et la collecte des charges. Dans ce chapitre on présente des généralités sur des semi-conducteurs, le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques et les différentes voies technologiques.

1. 2. Historique des cellules photovoltaïques

En 1839 l'effet photovoltaïque a été découvert en observant le comportement électrique des électrons dans un liquide. Il en conclut que si un matériau est exposé à un rayonnement solaire suffisant, les électrons génèrent un courant électrique continu qui traduit l'effet photovoltaïque et l'énergie photovoltaïque. En 1875, Werner Von Siemens publie un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. William dépose son brevet en 1913 qui montre que la cellule photovoltaïque convertit l'énergie solaire en une énergie électrique. Les travaux de Robert Millikan confirment l'étude d'Albert Einstein (fait en 1905) en 1916 et fut le premier à produire de l'électricité à courant continu avec une cellule photovoltaïque. Les panneaux photovoltaïques font un grand pas en avant grâce à la crise pétrolière et la recherche d'énergie pour les satellites. En 1954, les chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque à un rendement d'environ 6%, et en 1958 il atteint environ 9%. En 1973, l'Université de Delaware alimente la première maison par des cellules photovoltaïques et installe les panneaux (ensemble de cellules) dans cette maison. Après toutes ces avancées ce n'est qu'entre 1995 et 2001 que les panneaux photovoltaïques ont été commercialisés[1]. On schématise l'évolution des cellules photovoltaïque sur la Fig. I 1.

I. 3. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts cristallins)[2, 3]. La conductivité électrique à température ambiante des isolants, semi-conducteurs et conducteurs est schématisée sur la Fig. I 2.

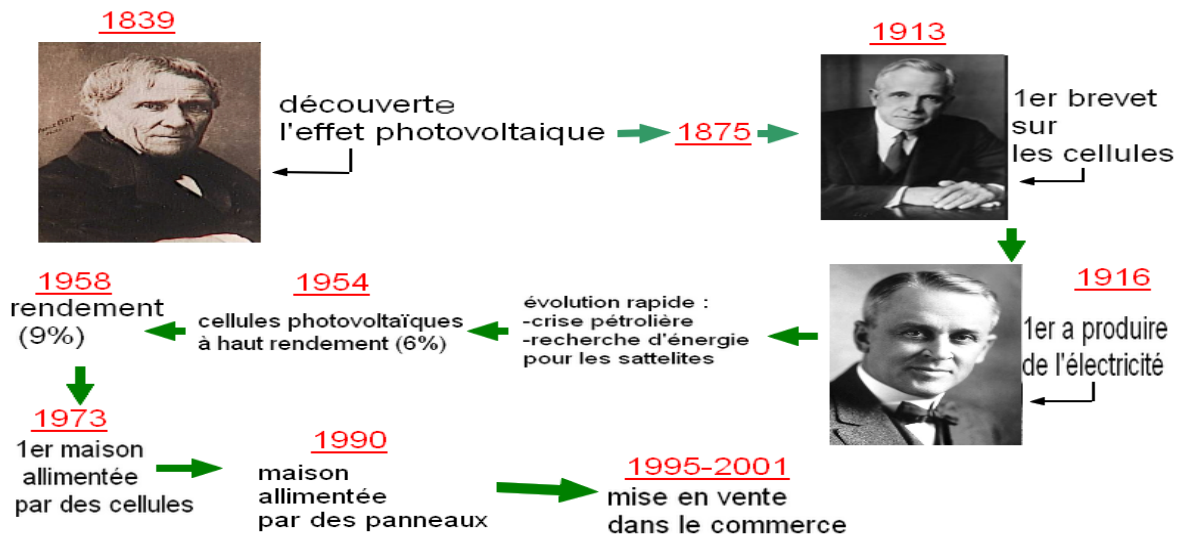


Fig. I 1. Diagramme d'évolution des cellules photovoltaïques.

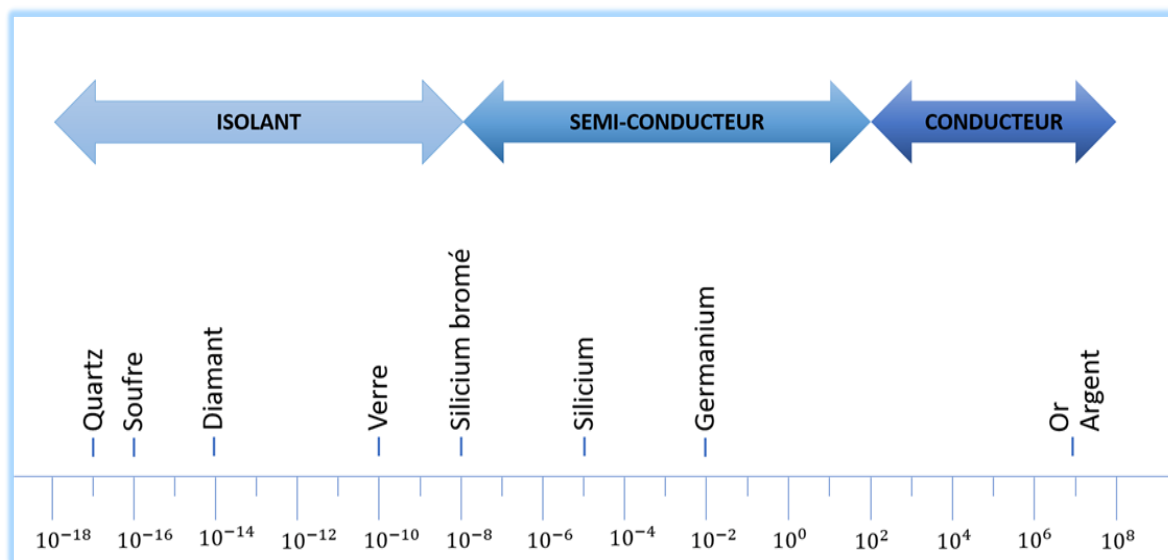


Fig. I 2. Conductivité électrique à température ambiante de différents matériaux.

I. 4. Types des semi-conducteurs

I. 4. 1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur **intrinsèque** est dit **pur** ou non dopé quand les porteurs de charges proviennent de la rupture de la paire électron-trou due à l'agitation thermique du réseau cristallin. Le comportement électrique dépend uniquement de la structure et de l'excitation thermique.

1- Quand $T = 0 \text{ K}$, le matériau est isolant.

2- En chauffant un matériau, le nombre d'électrons arrachés dans la bande de valence augmente et le matériau devient un conducteur.

On note qu'un semi-conducteur n'est jamais intrinsèque car il correspond à un modèle parfait sans défauts structuraux ni impuretés chimiques et il conduit peu au courant, exception à températures élevées. La technique du dopage permet de pallier ce problème. Dans un semi-conducteur intrinsèque, chaque électron de la bande de conduction correspond à un trou dans la bande de valence, Ceci s'exprime par la relation $n_i = n = p$ correspondant à une densité intrinsèque homogène, tel que n est le nombre d'électrons qui se déplacent et p le nombre de trous générés.

$$\begin{cases} n = N_C \exp - \frac{E_C - E_F}{K_B T} \\ p = N_V \exp - \frac{E_F - E_V}{K_B T} \end{cases} \quad (I.1)$$

$$\begin{cases} N_C = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e K_B T)^{\frac{3}{2}} = 2.510^{19} \left[\frac{m_e}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{T_0} \right]^{3/2} \\ N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m_h K_B T)^{\frac{3}{2}} = 2.510^{19} \left[\frac{m_h}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{T_0} \right]^{3/2} \end{cases} \quad \dots (I.2)$$

n_i est appelée densité des porteurs intrinsèques, qui est une caractéristique du semi-conducteur à une température donnée.

N_C représente la densité effective d'état dans la bande de conduction.

N_V représente la densité effective d'état dans la bande de valence.

E_C est le niveau énergétique du bas de la bande de conduction du semi-conducteur.

E_V est le niveau énergétique du haut de la bande de valence du semi-conducteur.

E_{Fi} est le niveau de Fermi intrinsèque.

Le niveau de Fermi délimite dans un système énergétique les états occupés des états vides.

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est au milieu de la bande interdite à température ambiante.

$$E_{Fi} = \frac{E_C - E_V}{2} \quad (I.3)$$

Il est aussi important de noter la loi d'action de masse :

$$n_i^2 = np = N_C N_V \exp - \left(\frac{E_g}{K_B T} \right) \quad (I.4)$$

I. 4. 2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de

l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types de semi-conducteurs.

I. 4. 2. 1. Semi-conducteur type N

Un semi-conducteur dopé N possède un grand nombre d'électrons libres, la plupart de ces électrons libres proviennent des impuretés dopantes. Cela correspond aux températures usuelles, à un grand nombre de places occupées dans la bande de conduction [4]. Si on remplace un atome de silicium par un atome pentavalent (Phosphore). 4 électrons de la bande de valence du dopant assurent ainsi les liaisons avec les 4 atomes voisins du Si tandis que le cinquième est libre dans la bande de valence en émigrant aisément vers la bande de conduction, ce qui fait augmenter le nombre des électrons libres $n \gg p$. L'atome du phosphore qui fournit un électron libre est appelé atome donneur. Il a perdu sa neutralité en devenant un ion positif fixe. Pour une température ambiante, la totalité des atomes donneurs sont ionisés. La concentration N_d des atomes donneurs libère une population n d'électrons libres, tel que $n = N_d^+$ (porteurs majoritaires). La loi d'action de masse relie, à une température T , la densité de porteurs (électrons ou trous) avec la densité intrinsèque du semi-conducteur par $n_i^2 = np$. On en déduit la concentration des porteurs minoritaires dans un semi-conducteur dopé N par $p = \frac{n_i^2}{n}$. En conséquence, le niveau de Fermi E_{Fn} se déplace du milieu de la bande interdite E_{Fi} vers la bande de conduction de façon que $E_{Fn} - E_{Fi} = KT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right)$. On schématise un réseau cristallin de Silicium dopé au phosphore sur la Fig. I 3.

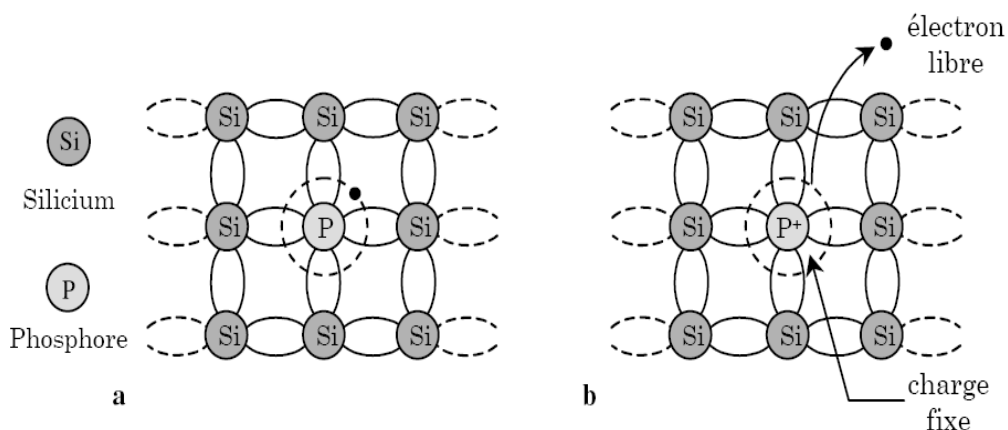


Fig. I 3. Silicium dopé au Phosphore (dopage n) (a) $T = 0K$ et (b) $T \neq 0$

I. 4. 2. 2. Semi-conducteur type P

Un semi-conducteur type p possède plus de trous, dont la globalité résultent de l'introduction d'atomes accepteurs dans le cristal. Ceci se traduit par plus de places vides d'électrons dans la bande de valence [4]. Si on introduit des atomes trivalents (Bore) à la place des atomes de Si, les trois électrons assurent les liaisons covalentes avec trois atomes voisins et laissent un trou au quatrième. Dans ce cas, le nombre de trous est très supérieur au nombre d'électrons libres.

L'atome de bore qui capte un électron d'un atome de silicium voisin est appelé atome accepteur et perd sa neutralité et devient un ion négatif fixe. À température ambiante, la totalité des atomes donneurs sont ionisés. Si N_a est la concentration des atomes accepteurs qui libèrent une population p de trous libres donnée par $p = N_a = N_a^-$. Comme les concentrations en électrons libres n et en trous libres p sont toujours liées par la loi d'action de masse $n_i^2 = nP$. On représente sur la Fig. I 4 un réseau cristallin de Si dopé de Bore.

On en déduit la concentration de porteurs minoritaires dans un semi-conducteur dopé P

$$n_p = \frac{n_i^2}{N_a} .$$

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fi}}{KT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_v}{KT}\right) = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad (I 5)$$

$$\begin{cases} n = n_i \exp - \frac{E_{Fi} - E_F}{K_B T} \\ P = n_i \exp - \frac{E_F - E_{Fi}}{K_B T} \end{cases} \quad (I 6)$$

Par conséquent, le niveau de Fermi E_{FP} se déplace du milieu de la bande interdite E_{Fi} vers la bande de valence de façon que $E_{Fi} - E_{FP} = KT \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right)$. On schématise un réseau cristallin de Silicium dopé au Bore sur la Fig. I 4.

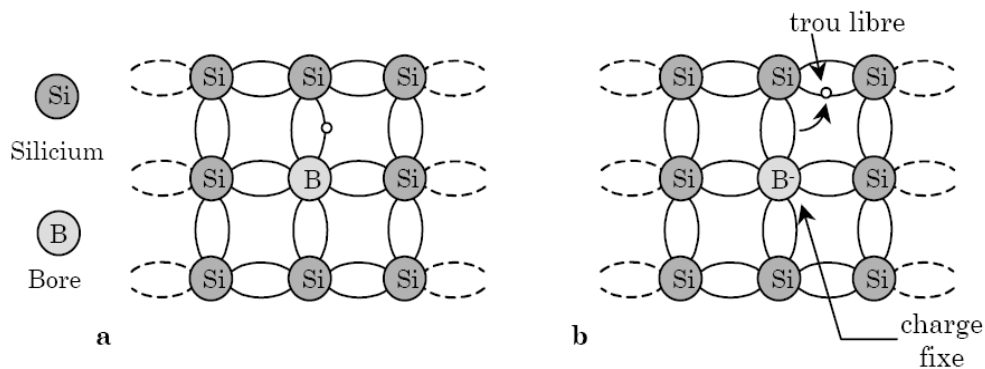


Fig. I 4. Silicium dopé au Bore (dopage p) (a) $T = 0K$ (b) $T \neq 0K$ [5].

Dans chaque type de semi-conducteur le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande de porteurs majoritaires que le dopage est important.

I.5. Bandes d'énergie

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande[2].

- 1- Bande de valence qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
- 2- Bande de conduction qui est le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.
- 3- Bande interdite (gap) représente l'énergie fournie à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

I-6 Bande interdite (gap énergétique)

Dans un semi-conducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et celle de valence est appelé largeur de bande interdite ou gap noté E_g , où un porteur de charge ne peut se retrouver. C'est un paramètre fondamental déterminant dans les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Dans les isolants, cette grandeur est assez large où les électrons ne peuvent la surpasser. Alors que pour les semi-conducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Une structure de bandes comparative des trois types de matériaux métal, semi-conducteur et isolant est représentée sur la Fig. I5.

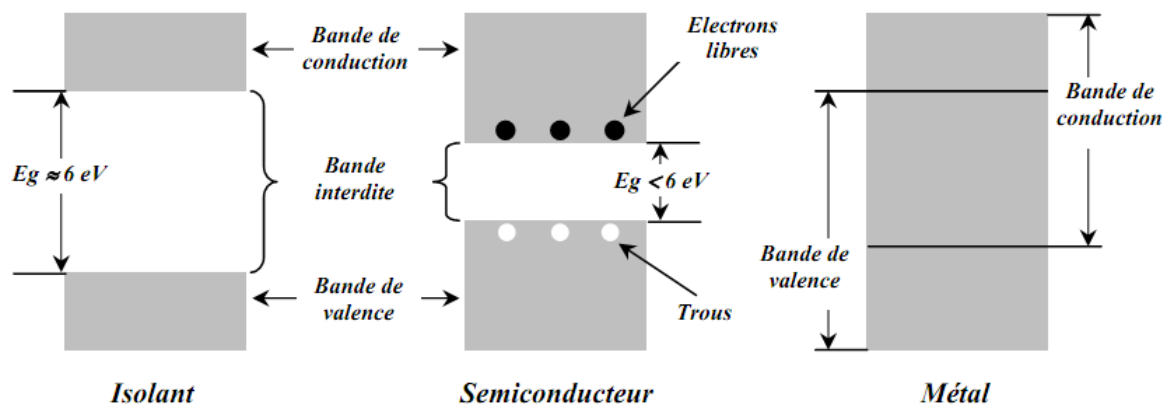


Fig. I 5. Structures de bandes énergétiques (isolant, semi-conducteur et métal [6].

Par contre dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, où les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [2].

I.6.1. Gaps direct et indirect

a- Gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde $\vec{k}$) dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la Fig. I 6 (a). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ($\Delta\vec{k} = 0$).

Dans ce cas ($\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} = 0$). $\vec{k}$ est le vecteur d'onde associé à l'électron.

$\vec{p} = \hbar\vec{k} = mv$: La quantité de mouvement.

$E_c(\vec{k})$ $E_v(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence. E_c et E_v sont respectivement l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence.

b- Gap indirect

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande de conduction est situé à une distance $\Delta\vec{k} \neq 0$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la Fig. I 6 (b). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement $\Delta\vec{p}$. Le vecteur d'onde n'est pas conservé ($\Delta\vec{k} \neq 0$ et $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \neq 0$).

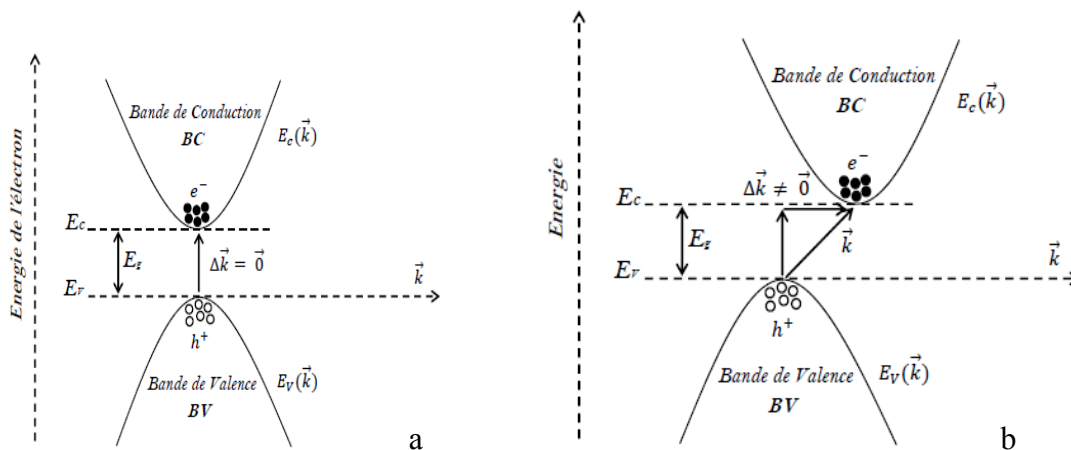


Fig. I 6. Un schéma descriptif du gap direct et indirecte[7].

I.6.2. Electrons et trous

On brise une liaison de valence quand on apporte une énergie suffisante. On arrache un ou plusieurs électrons engagés dans ces liaisons, ces électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction appelés électrons libres. Ces électrons participent à la conduction électrique et ne participe pas à une liaison cristalline. Un électron libre qui quitte la bande de valence s'installe dans la bande de conduction et laisse une place vide appelée trou. Il en résulte que la conduction électrique dans un semi-conducteur a pour origine les électrons libres dans la bande de conduction et les états inoccupés ou trous, présent dans la bande de valence[5].

I. 7. Groupes de semi-conducteurs**I.7.1. Semi-conducteurs simples**

Un semi-conducteur simple est constitué d'un seul élément tels que le semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique comme le silicium(Si) et le germanium(Ge)[7].

I.7.2. Semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs binaires de la classe (IIVI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre de la colonne VI du tableau périodique. On cite oxyde de Zinc

(ZnO), Sulfure de cadmium (CdS), Sulfure de zinc (ZnS), Sélénium de zinc (ZnSe), Tellurure de zinc(ZnTe), Sélénium de cadmium (CdSe)[7].

I.7.3. Semi-conducteurs IIIV

Un semi-conducteur IIIV est un composite fabriqué à partir des éléments de la colonne III du tableau périodique (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et des éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). Les semi-conducteurs IIIV présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- 1- Ils sont robustes.
- 2- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- 3- Leur point de fusion est élevé.
- 4- Ils ont une bande interdite directe.

Ces matériaux sont utilisés en microélectronique dans les circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais). On montre ces types de semi-conducteurs sur la Fig. I 7.

	III	IV	V	VI
II	B	C	N	O
Zn	Al	Si	P	S
Cd	Ga	Ge	As	Se
	In	Sn	Sb	Te

Fig. I 7. Les différents types de semi-conducteurs.

I. 7. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires

Certains composés formés des éléments III et V présentent des propriétés d'un semi-conducteur. On note aussi des semi-conducteurs II et VI. Cette catégorie de composé est constituée d'au moins deux types d'atomes différents. Ils existent des semi-conducteurs ternaires formés par des éléments appartenant à trois groupes différents. Les composés incluant le bore, l'aluminium ont un intérêt dans le domaine électronique[8]et l'optoélectronique[9].

I. 8. Structure cristalline

La matière condensée prend un état solide qui dépend de sa formation. On distingue l'état amorphe, où la disposition des atomes est aléatoire. Un état cristallisé est caractérisé par un arrangement périodique des atomes. On note les structures blende de zinc et hexagonale.

I.8.1. Réseau cristallin

Les solides cristallins sont caractérisés par un arrangement périodiquement d'atomes suivant les trois directions de l'espace appelé réseau cristallin. Il existe 14 types de réseaux cristallins appelés réseaux de Bravais. On cite comme exemple le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC), hexagonale compacte (HC) et diamant [10].

I. 8. 2. Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs K tels que: $e^{iKR}=1$, K est un vecteur du réseau réciproque et R est un vecteur de translation du réseau direct.

I. 8. 3. Zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont dépendent du vecteur d'onde de l'électron. La structure de bandes d'énergie du semi-conducteur est représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde $\vec{k}$. Le réseau réciproque, associé à la structure blende de zinc est représenté sur la Fig. I 8. La maille élémentaire de la structure blende de zinc correspond à la première zone de Brillouin, qui a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine Γ . La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive du réseau réciproque, d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs[11, 12].

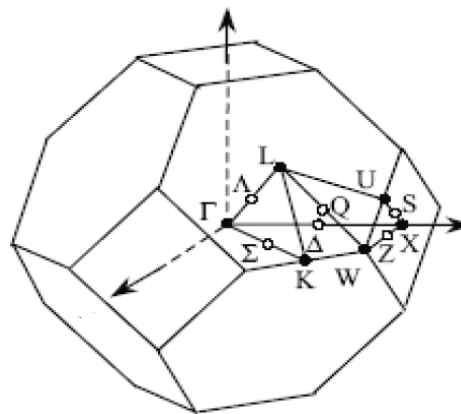


Fig. I 8. Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.

I.9. Jonctions P-N

Une jonction P-N est constituée de deux zones dopées P et N et juxtaposées de telle manière que l'on suppose abrupte (transition de la zone P à la zone N se fait brusquement), L'assemblage des deux régions provoque une différence de concentration entre les porteurs majoritaires des régions P et N. Il en résulte une circulation d'un courant de diffusion qui tend à égaliser la concentration de ces porteurs d'une région à l'autre[13].

I.9.1. Jonction polarisée par une tension continue

La polarisation d'une jonction PN consiste à appliquer une différence de potentiel entre les régions N et P. On distingue alors deux types de polarisation directe et inverse.

I. 10. Source de l'énergie solaire

Le Soleil est une énorme boule de gaz chaud qui produit de l'énergie et qui rayonne. Le Soleil est l'étoile la plus proche de la terre (150 millions de kilomètres). Son rayon est de 100 fois le rayon terrestre, et sa masse 330000 fois celle de la terre.

I.10.1. Formes de l'énergie solaire**a- L'énergie solaire thermique**

L'énergie solaire thermique est utilisée principalement dans le chauffage de l'eau ou des locaux. On utilise pour cela des capteurs thermiques [14].

b- l'énergie solaire photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » est formé de deux mots : "photo" qui signifie lumière et de volta nom du physicien Alessandro Volta inventeur de la pile électrique en 1800 [15]. Il désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs, cette conversion appelée effet photovoltaïque.

I.11. Effet Photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la transformation directe de la lumière en électricité. Lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap est absorbé par le matériau semi-conducteur, il passe une partie de son énergie par collision à un électron. L'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et laisse un trou derrière lui, d'où l'apparition d'une paire électron- trou, c'est la génération des charges libres[16].

I. 12. Cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est un phénomène physique appelé effet photovoltaïque, qui consiste à établir une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée varie en fonction du matériau utilisé et autres paramètres. Une cellule PV est réalisée généralement à partir de deux couches, une dopée P et l'autre dopée N, créant ainsi une jonction PN avec une barrière de potentiel. Cette jonction est constituée d'un même matériau (homo jonction P-N) ou entre deux matériaux (hétérojonction)[17].

a- Filière chalcopyrite

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et prometteur dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbeur sont CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaSe_2 avec des énergies de gap respectives 1.04, 1.5, 1.7eV. Le CuInSe_2 est le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5%[18].

I.13. La troisième génération

La troisième génération comprend les nouvelles cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. L'abondance, le faible coût de ces matériaux et la technique simple de conception ont fait de cette technologie très attractive. On distingue Les cellules à colorant de Gratzel, Les cellules organiques et Les cellules à pérovskites [19, 20, 21].

I. 14. Association des cellules

I.14.1. Association en série

L'association en série des photopiles délivre une tension égale à la somme des tensions individuelles et un courant égal à celui d'une seule cellule comme le montre la Fig. I 9.

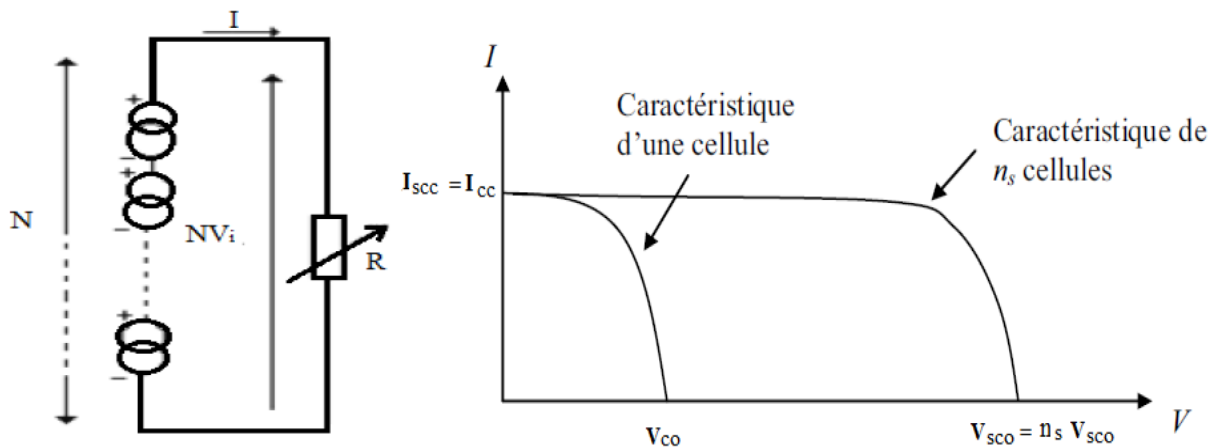


Fig. I 9. Caractéristique résultante d'un groupement série de cellules identiques.

I.14.2. Association en parallèle

L'association en parallèle des photopiles délivre un courant égal à la somme des courants individuels et une tension égale à celle d'une seule cellule [35].

I.14.3. Association de cellules mixte (série/parallèle)

On peut également grouper les cellules dans des panneaux selon les tensions et courants désirés qui dépendent des besoins d'utilisation. Cette branche de l'énergie solaire est un autre vaste domaine de spécialité.

Références

- [1] <http://s3.e-monsite.com/2011/02/03/16229405histoire-bmp.bmp> .
- [2] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [3] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [4] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Edition Masson, Paris, 1996.
- [5] A. Chovet, P. Masson «physique des semi-conducteurs», Département Micro-électronique et télécommunications (2004-2005).
- [6] M. Labidi, Thèse Doctorat, Univ Badji Mokhtar Annaba (2011).
- [7] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014).
- [8] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arsénure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989)... qui demande des semi-conducteurs, à forte.
- [9] S.Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [10] GHEBOULI MOHAMED AMINE, Etude des propriétés des semi-conducteurs $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{A}$ ($\text{A}=\text{S}, \text{Se et Te}$) et $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ par les méthodes ab-initio, UNIVE de BORDJ BOU ARRERIDJ, 2014.
- [11] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys. 53 (10). October (1982).
- [12] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995).
- [13] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Edition Masson, Paris, 1996.
- [14] COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE : “Le Soleil : De l'étoile à l'énergie domestique” ? Direction de la communication, Yvette cedex ; (2004).
- [15] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [16] A. Labouret, M. Villos, Energie solaire photovoltaïque, 3ème édition, Dunod Paris, 2006.

- [17] N. Oleksiy, Simulation fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [18] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007) augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé Cu (In, Ga) Se₂.
- [19] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).
- [20] WWW. Grenoble-isere.com, (2010).
- [21] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S.Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).
- [22] F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19- 196208(2007).

CHAPITRE II

Outils théoriques

II. PROBLEME à N CORPS AVEC LES APPROXIMATIONS

II Introduction :

Le comportement d'un système est décrit par la théorie quantique des solides (exploitation de l'équation de Schrödinger) et permettrait de calculer les propriétés mécaniques, chimiques et magnétiques d'un système.

toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$

m_e désigne la masse de l'électron, e sa charge élémentaire et $\hbar$ la constante de Planck.

II.1. Hamiltonien globale d'un système physique [1,2] :

Le problème soulevé par le traitement quantique de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et son cortège électronique lié à un système physique. Ce système est décrit par l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien contenant des opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle en fonction des degrés de libertés ioniques et électroniques :

$$H\Psi_\mu(r_i, R_\alpha) = E_\mu\Psi_\mu(r_i, R_\alpha) \quad (I.1)$$

H est l'hamiltonien total du système donné par :

$$H = T_e + T_{\text{noy}} + V_{ee} + V_{e-\text{noy}} + V_{\text{noy}-\text{noy}} \quad (I.2)$$

r_i désignent les position des électrons.

R_α désignent les positions des noyaux.

E_μ Représente l'énergie propre.

$T_e = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i$: L'opérateur énergie cinétique des électrons.

$T_{\text{noy}} = -\frac{1}{2}\sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \Delta_\alpha$: L'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'opérateur d'interaction entre les électrons.

$V_{e-\text{noy}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$: L'opérateur d'interaction entre les électrons et les noyaux.

$V_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha} Z_k}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ R_{\alpha} & R_k \end{smallmatrix} \right|}$: L'opérateur d'interaction entre les noyaux.

L'équation de Schrödinger qui décrit un système physique contenant N électrons:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ r_i & r_j \end{smallmatrix} \right|} - \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ r_i & R_{\alpha} \end{smallmatrix} \right|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha} Z_k}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ R_{\alpha} & R_k \end{smallmatrix} \right|} \right\} \Psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) = E_{\mu} \Psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) \quad (I.3)$$

Une solution exacte de cette équation est impossible dans le cas des systèmes poly-électroniques. Il est donc nécessaire de recourir à quelques approximation pour rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.2. Approximation apportée sur l'Hamiltonien global :

II.2.1. Approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer [1,2] est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ($m_e=1$ et $M_{\alpha} \gg 1$).

La dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on peut supposer que les noyaux sont immobiles et il en résulte:

- L'énergie cinétique des noyaux s'annule.
- L'énergie d'interaction des noyaux devient constante.

L'hamiltonien devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{e\text{-noy}} + cte \quad (I.4)$$

Avec

$$H = H_e + cte$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ r_i & R_{\alpha} \end{smallmatrix} \right|} + \sum_{i < j} \frac{1}{\left| \begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ r_i & r_j \end{smallmatrix} \right|} + cte \quad (I.5)$$

On peut factoriser la fonction d'onde $\Psi(r_i, R_{\alpha})$ en produit d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_N(R_{\alpha})$ et d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(r_i, R_{\alpha})$:

$$\Psi(r_i, R_{\alpha}) = \Psi_e(r_i, R_{\alpha}) \Psi_N(R_{\alpha}) \quad (I.6)$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors:

$$H_e(r_i, R_\alpha) \Psi_e(r_i, R_\alpha) = E_e \Psi_e(r_i, R_\alpha) \quad (I.7)$$

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ que créent les noyaux fixes. L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux :

$$E_{sys} = E_e + cte \quad (I.8)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . Cependant cette approximation seule est insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron.

II.2.2. Approximation de Hartree :

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme

$$h_i \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-9)$$

Avec : $\Psi_i(\vec{r})$ la fonction d'onde mono-électronique, reliée à la fonction d'onde électronique par :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_i(\vec{r}_i) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I-10)$$

L'hamiltonien h_i à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + v_{ext}(\vec{r}) + v_i(\vec{r}) \quad (I-11)$$

Où : $v_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel due aux interactions noyaux –noyaux et celles des autres électrons- noyaux dans le système.

$$v_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I-12)$$

Le potentiel de Hartree $v_i(\vec{r})$, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (I-12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée *approximation du champ auto-cohérent*.

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :

Les solutions de l'hamiltonien (I-10) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisations de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi_e(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-13})$$

Cela n'est pas le cas dans la fonction d'onde de Hartree,

Fock a généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «*déterminant de Slater*» :

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(q_1) & \Psi_1(q_2) & \dots \\ \Psi_2(q_1) & \Psi_2(q_2) & \dots \\ \dots & \dots & \Psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

N est le nombre d'électrons.

q_i représente une combinaison de quatre variables: les trois variables de l'espace x_i , y_i et z_i et la quatrième variable S_z représente la projection du spin de l'électron j sur l'axe z.

$\Psi_i(q_i)$ (i=1, N) : fonctions d'ondes mono-électroniques

Dans cette approximation l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme supplémentaire purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de façon auto-cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante [2]:

- ✓ On suppose une distribution spatiale de noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
- On résolve de façon cohérente les équations mono-électroniques (I.7).
 - ✓ Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcul les potentiels d'interactions que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
 - ✓ La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les potentiels d'interaction.
 - ✓ On répète la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions d'ondes mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode assez lourde n'est pas exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** (**D**ensity **F**unctional **T**heory) sont celles qui en pratique sont utilisées en sciences des matériaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 60 par *Hohenberg-Kohn* et *Kohn-Sham*. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement la solution de l'état fondamental de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle [4]. Hohenberg et Kohn ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la **DFT**:

- ✓ L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire [2] :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (I.15)$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux - électrons.

✓ Principe variationnel : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$ quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental [2]:

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (I.16)$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Reste à déterminer $F[\rho(r)]$. Formellement :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (I.17)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électrons. Comme on ne connaît pas les expressions de T et V_{ee} , Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes :

- **Premièrement**

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (I.18)$$

Où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant les orbitales :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \Phi_i(r) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(r) dr \quad (I.19)$$

Où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales ($\rho(r) = \sum_i f_i |\Phi_i(r)|^2$)

- **Deuxièmement**

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (I.20)$$

Où $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique. Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (I.21)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.22)$$

On définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (I.23)$$

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui n'est pas facile à calculer.

Les équations de kohn-Sham qui permettent la résolution du problème on posant que :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.24)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(r)|^2$$

Sont donnée par :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (I.25)$$

Où

Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{Le potentiel d'échange et de corrélation inconnu.}$$

L'équation (I.25) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif définie en (I.24).

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables en pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

II.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

La LDA (*Local Density Approximation*) consiste à utiliser directement le résultat de l'énergie exacte d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La détermination de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène se fera en remplaçant la densité $\rho = \text{const}$ par $\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, elle repose sur

l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivante [3]:

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

Où $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

II.3.2. Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Dans la *LDA*, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(r)$. L'idée consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$: C'est l'approximation de gradient généralisé *GGA* (*Generalised Gradient Approximation*). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d\mathbf{r} \epsilon(\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)) \quad (I.27)$$

A la fin de ce chapitre, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet elle ramène le problème de N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif, et donc on peut résoudre l'équation de Schrödinger.

Références

1. P.Kiréev. La physique des semi conducteurs. Edition MIR. Mosco. 1975.
2. Medkour Youcef, mémoire de Magister, Institut de Physique de L'Université Ferhat Abbas,SETIF.
3. Lebgaa Noudjoud, mémoire de Magister, Institut de Physique de L'Université Ferhat Abbas–SETIF.
4. M. W. Ashcroff, N.D.Mermin. Physique des solides. Cedex. France.2002.

CHAPITRE III
***La méthode de pseudo-
potentiel***

III. La méthode de pseudo-potentiel

III.1. Théorème de Bloch et ondes planes

Les ions d'un cristal parfait sont positionnés de manière régulière et périodique. En conséquence, les potentiels créés par les électrons ont la même périodicité du réseau de Bravais considéré [1]. Leur période correspond à la longueur de la maille élémentaire, on écrit

$$V\left(\vec{r} + \vec{R}\right) = V\left(\vec{r}\right) \quad (II.1)$$

$\vec{R}$ c'est le vecteur du réseau direct.

Notamment la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham ont $\vec{R}$ comme vecteur de translation :

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \rho\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \quad (II.2)$$

$$V_{eff}\left(\vec{r}\right) = V_{eff}\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \quad (II.3)$$

Bloch a eu l'idée d'utiliser la périodicité du cristal pour réduire le nombre des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger. Le théorème de Bloch nous permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (II.4)$$

$\vec{k}$ Vecteur dans l'espace réciproque confiné dans la première zone de Brillouin. La fonction $f_i(\vec{r})$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque du cristal [2] :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (II.5)$$

$\vec{G}$ Le vecteur de la maille du réseau réciproque définie par :

$$\vec{G} = 2\pi\vec{n}$$

Avec n est un nombre entier

Par conséquence la fonction d'onde électronique est écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_i^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (II.6)$$

i l'indice de bande

Ω Le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct.

III.2. Conditions sur les points $\vec{k}$

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point $\mathbf{k}$ peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les

coefficients $C_{i,k+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [3,4].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "*cutoff energy*" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique.

- Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.
- Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elle induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Et dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo-potentiel.

III.3. L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé** [3,5].

III.4. La méthode du pseudo-potentiel

La méthode du **pseudo-potentiel** est une tentative pour remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (II-1)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde. Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres.

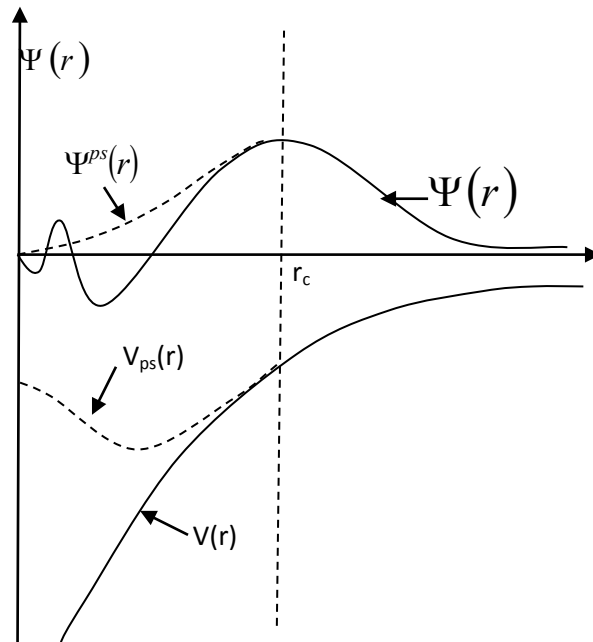


Figure (III-1) : Pseudo-fonction d'onde de valence et pseudo-potentiel
(Illustration tirée de la référence [5]).

III-5 Résolution de l'équation de Khon-Sham

L'équation de Khon-Sham (I-26), équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, pour un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ peut être résolue de façon auto-cohérente. A partir d'une densité $\rho(r)$ on calcule V_H V_{xc} pour une approximation choisie. Les états propres vont générer une densité de charge $\rho^{\text{out}}(r)$ différente de $\rho^{\text{in}}(r)$, une nouvelle matrice Hamiltonien doit être construite et les états propres correspondants sont calculés. Cette Procédure peut continuer jusqu'à avoir atteints l'autocohérence Voir la **figure II.2**.

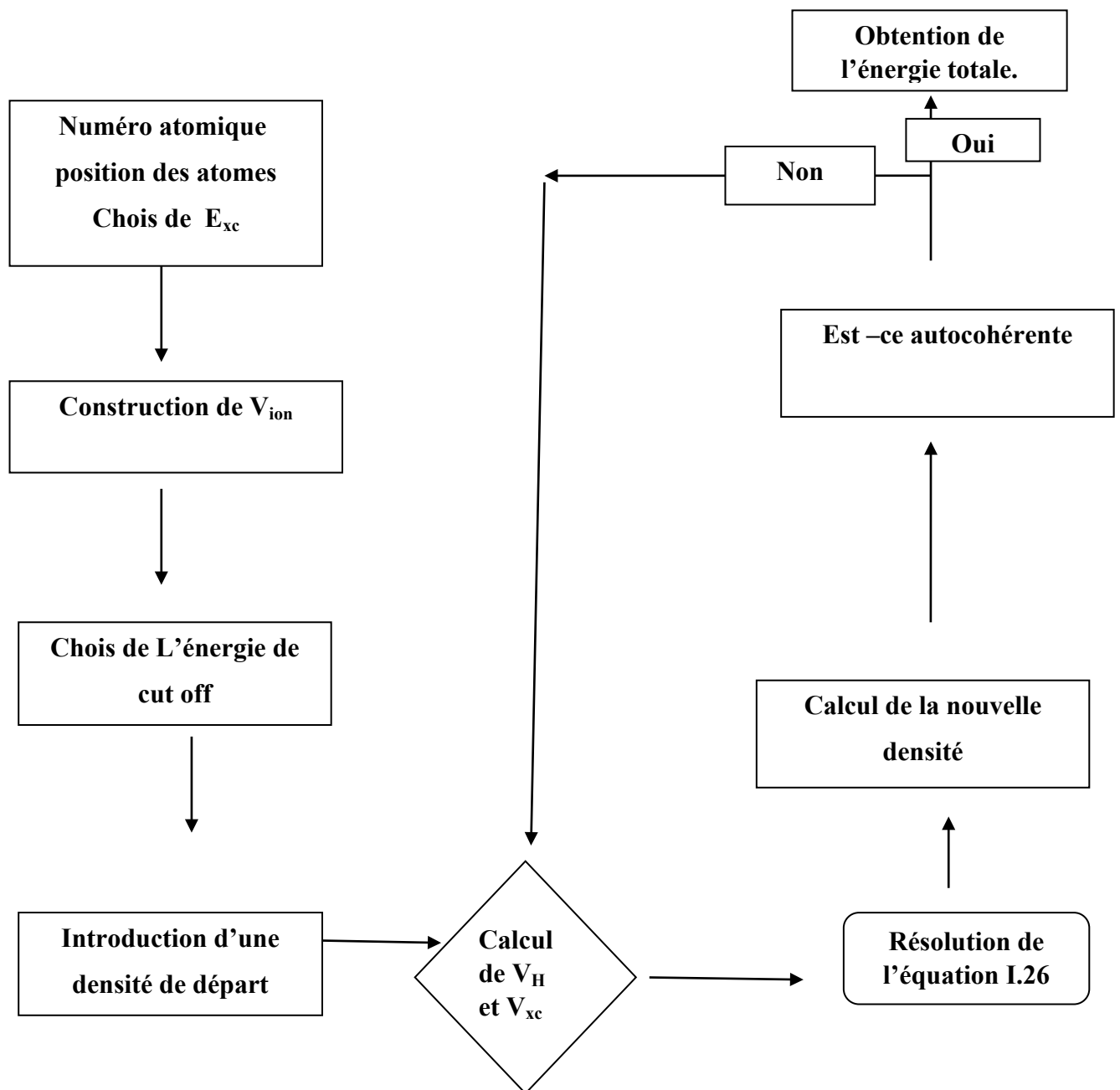


Figure III.2. Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudo-potentiel (PP-PW)

Références

- [1] The ABINIT computer code, a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. (URL <http://www.abinit.org>).
- [2] Medkour Youcef, mémoire de Magister, Institut de Physique de L'Université Ferhat Abbas, SETIF.
- [3] P. Pavlov, A. Khokhlov. PHYSIQUE DU SOLIDE. EDITION MIR. Mosco.1989.
- [4] N. Troullier and J. L. Martins. Phy. Rev. Lett. **43**. p 1494. (1979).
- [5] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D.J. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**.p 1045. (1992).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on discute les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de tellure de cadmium (CdTe) et le sulfure de cadmium (CdS) dans la structure cubique blende de zinc en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DET) avec la méthode de pseudo-potentiel. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) avec un potentiel d'échange et de corrélation traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces matériaux font partie de la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ces composants les rendent candidats idéal comme film fenêtre ou contact électrique transparent dans les cellules solaires en couches minces.

IV. 2. Propriétés structurales de CdS et CdTe

L'étude des propriétés structurales qui consiste à déterminer la constante de la maille et le module de compressibilité, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression. Ces paramètres ont une grande importance dans la compréhension des propriétés électroniques et optiques.

IV. 3. Détails des calculs

Les propriétés structurales et électroniques des composés binaires CdS et CdTe dans la phase blende de Zinc ont été déterminé par la méthode de pseudo potentiel avec ondes planes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où l'énergie d'échange-corrélation est traité avec l'approximation gradient généralisée (GGA).

IV. 3. 1. Paramètres d'entrée

Les données d'entrées dans un calcul sont indispensables dans l'utilisation d'un code tel que le CASTEP. On cite parmi ces données:

- 1-Les éléments dans le matériau.
- 2-Le système cristallin du réseau de bravais (groupe d'espace).
- 3-La constante de la maille ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$).
- 4-Les positions atomiques. (0, 0,0), (1/4,1/4,1/4).

On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau IV. 1.

On schématise sur la Fig. IV. 1 la structure cristalline et les positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires CdS et CdTe

Tableau IV. 1. Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et CdTe.

Composé	Constante de la maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	Etat de valence
CdS	$a = 5.825 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Cd : 48 S : 16	$[\text{Kr}]4d^{10}.5s^2$ $[\text{Ne}]3s^2.3p^4$
CdTe	$a = 6.62 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Cd : 48 Te : 52	$[\text{Ar}]3d^{10}.4s^2$ $[\text{Ar}]4d^{10}.5s^2.5p^4$

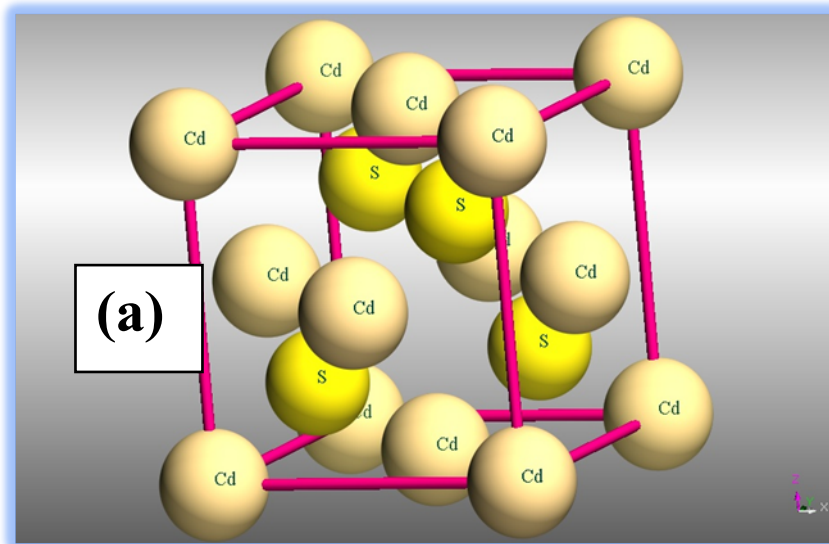


Fig. IV. 1. Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans le composé binaire CdS.

Le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques nécessite la réalisation de l'optimisation avec les paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin k point.

IV. 3. 1. 1. Convergence E_{cut} et k-points

On teste la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin appelé K-points. L'obtention de valeurs crédibles de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système nécessite la variation de l'énergie E_{cut} entre 50 - 400 eV. On calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off. Quand on fixe la valeur E_{cut} , on procède à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB). On suit la même procédure de convergence précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin.

Le nombre de points k est varié de (2x2x2) à (7x7x7) pour tous les composés. Pour chaque valeur, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en

fonction du nombre de points k pour une structure blende de Zinc dans l'approximation GGA.

1- Cas CdTe

On montre sur les Fig. IV 2 et Fig. IV 3 la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans l'approximation GGA.

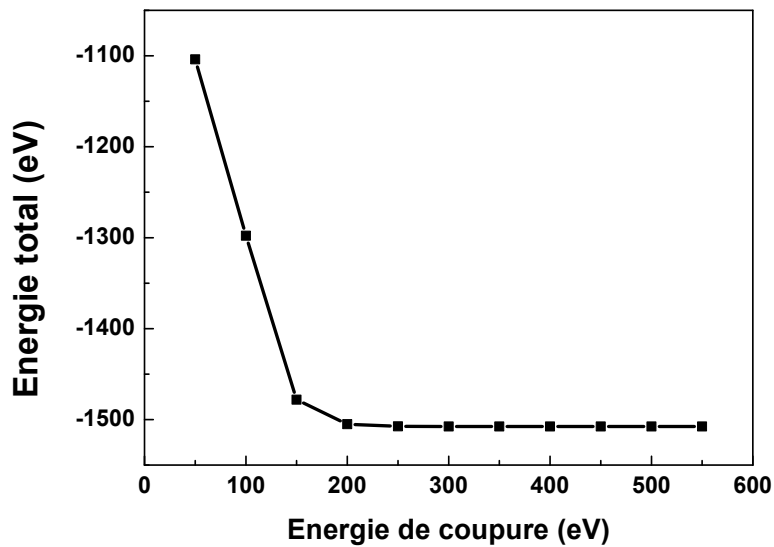


Fig. IV. 2. Convergence de l'énergie totale de CdTe en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour k -points (6x6x6)

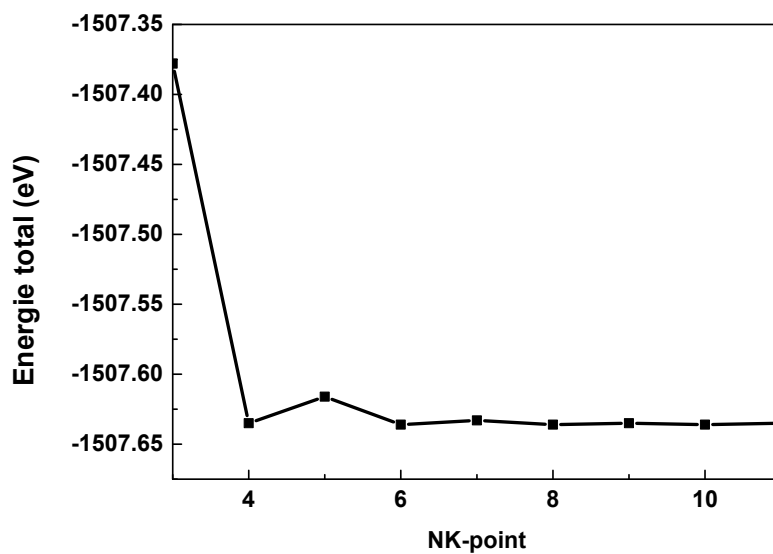


Fig. IV 3. Convergence de l'énergie totale de CdTe en fonction du nombre de point k pour $E_{cut} = 200$ eV.

2- Cas du composé CdS

Les Fig. IV 4 et Fig. IV 5 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et en fonction du nombre de points k dans l'approximation GGA.

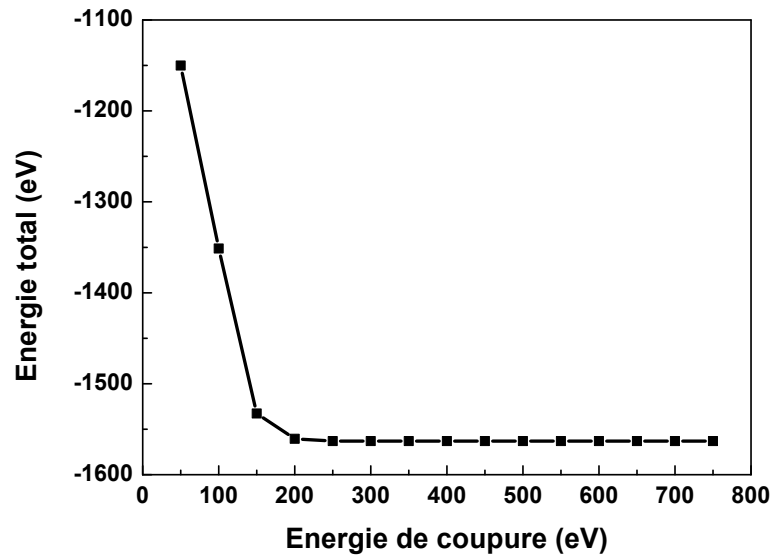


Fig.IV4. Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour k-point (6x6x6)

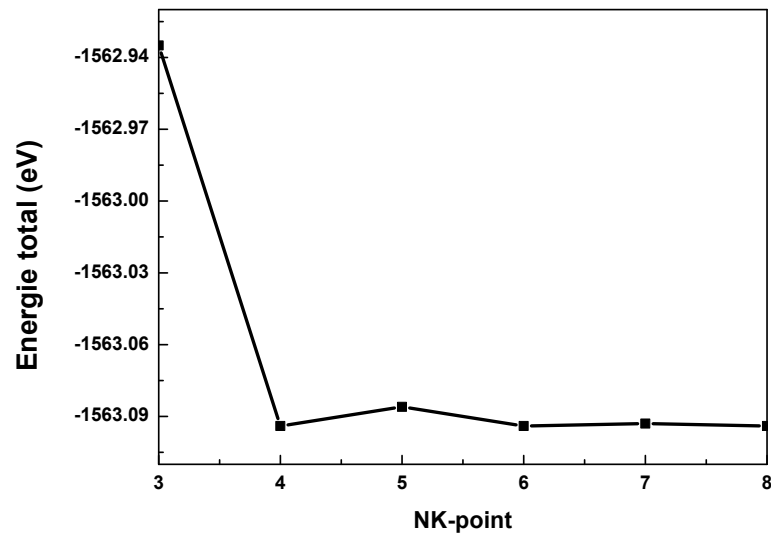


Fig. IV 5. Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction du nombre de points k pour Ecut =200 eV

IV 3. 2. 1. Effet de la pression sur les propriétés structurales de CdTe et CdS

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux a une importance dans les applications technologiques. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de la pression en fonction du volume normalisé. On visualise l'effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés CdTe et CdS sur la Fig. IV 6. Le volume subit une diminution par rapport au volume à l'état d'équilibre. La pression en fonction du volume normalisé est interpolée (fitée) par l'équation de Birch- Murnaghan [1] donnée par :

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (\text{IV } 1)$$

où V , V_0 , B_0 et B' sont respectivement le volume de la maille, le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

On reporte dans le Tableau VI 2 la constante de la maille a ($\text{\AA}$), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B' dans l'approximation GGA. On compare les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et théoriques cités dans la littérature.

Tableau IV 2. Constante de la maille, module de compressibilité et sa dérivé dans CdS et CdTe.

Composé	Référence	a ($\text{\AA}$)	B_0 (GPa)	B'
CdS	NT	5.825	53.207	4.534
	Th	5.94 [2]	55.8 [2]	4.3 [2]
		5.81 [3]	69.44 [3]	4.57 [3]
		5.80 [4]	70.3 [4]	
	Exp	5.82 [5]	62 [5]	
CdTe	NT	6.623	40.5	4.58
	Th	6.626 [6]		
		6.48 [7]	48.94 [6]	
	Exp	6.48 [8]	44.5 [8]	

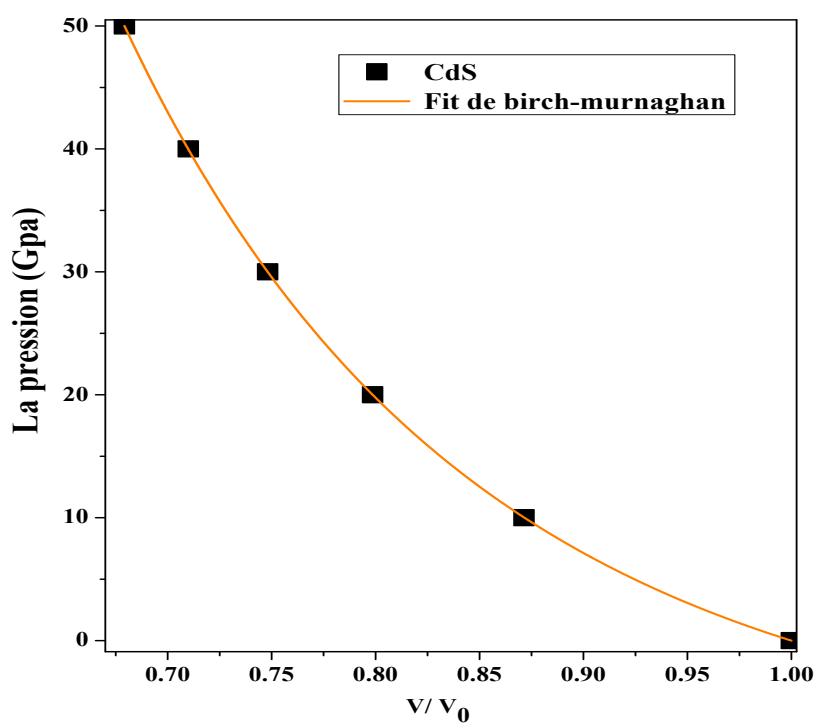
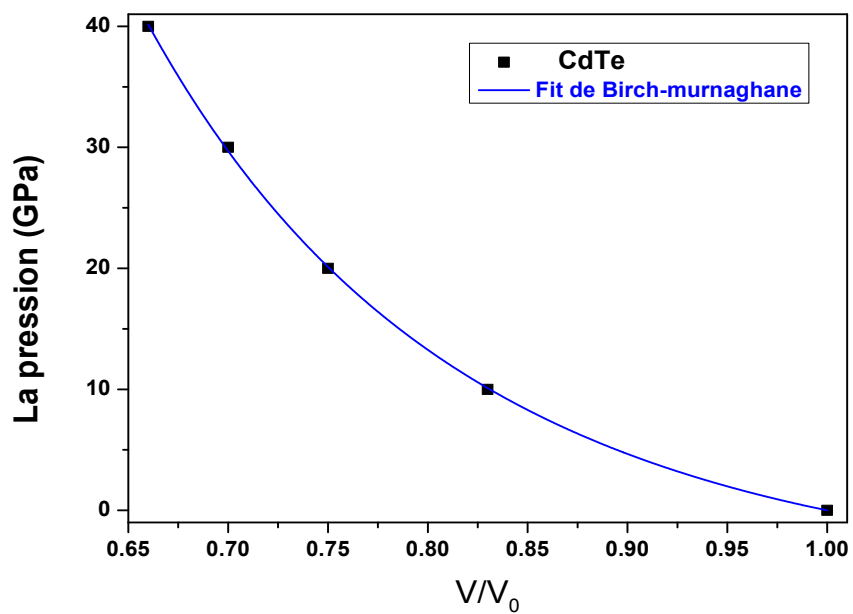


Fig. IV 6. Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés CdTe et CdS.

IV 2. Propriétés électroniques de CdTe et CdS

IV 2. 1. Structure de bandes

On a étudié la structure de bandes des composés CdTe et CdS dans l'approximation GGA. On représente la structure de bandes des composés CdTe et CdS le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sur la Fig. IV 7. On note que le gap d'énergie est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. On signale aussi que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident au point de symétrie Γ pour CdTe et CdS. Par conséquent, ces deux composés montrent un gap direct.

IV 2. 2. Gap énergétique

La variation du gap d'énergie directe et indirecte de la structure blende de zinc entre les points de haute symétrie cités ci-dessus en fonction de la pression pour CdTe et CdS est représentée sur les Fig. IV 8 et Fig. IV 9. Les figures précédentes montrent que le gap direct de ces deux composés dans l'approximation GGA est 0.6413 eV pour CdTe et 1.0782 eV pour CdS. On reporte l'ensemble des résultats dans le Tableau IV 3. On remarque que les résultats des gaps calculés sont en bon accord avec l'expérience et avec les valeurs théorique citées dans la littérature. On représente l'effet de la pression sur le gap E_{Γ}^{Γ} pour CdTe et CdS dans la Fig. IV 8.

Tableau IV 3. Gaps direct et indirect de CdTe et CdS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie.

Matériaux	CdTe				CdS			
P(Gpa)	E_{Γ}^{Γ}	E_{X}^{Γ}	E_{L}^{Γ}	E_{K}^{Γ}	E_{Γ}^{Γ}	E_{X}^{Γ}	E_{L}^{Γ}	E_{K}^{Γ}
0	0.552	2.632	1.74	2.91	1.054	3.64	2.94	3.58
	0.489[10]	2.636[10]	-	-	1.37[9]	-	-	-
	1.6 [8]	-	-	-	2.55[8]	6[11]	5.6[11]	-
10	1.17	2.34	1.81	2.78	1.4029	3.452	3.169	4.229
20	1.52	2.22	1.91	2.58	1.5970	3.261	3.266	4.128
30	1.75	1.81	2.3	2.43	1.7336	3.099	3.315	4.017
40	1.95	1.61	2.6	2.27	1.8370	2.962	3.339	3.908

Valeurs théoriques Réf [9] , [10]

Valeurs expérimentales Réf [11], [8]

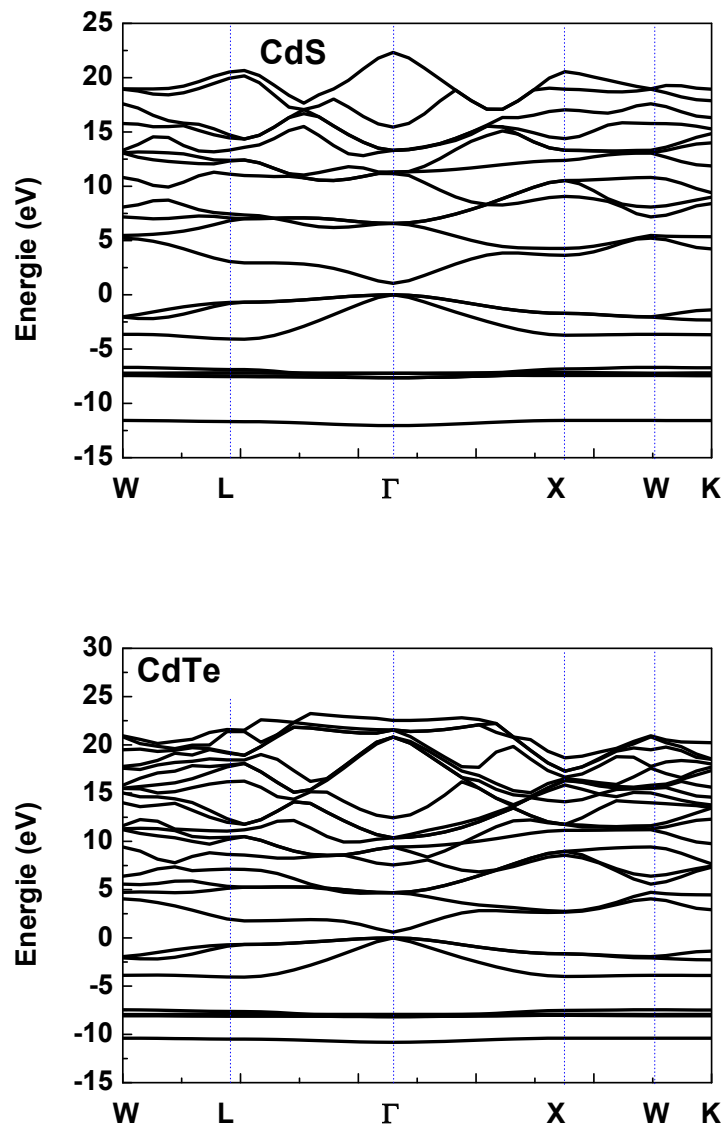


Fig. IV 7. Structure de bandes de CdTe et CdS pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K.

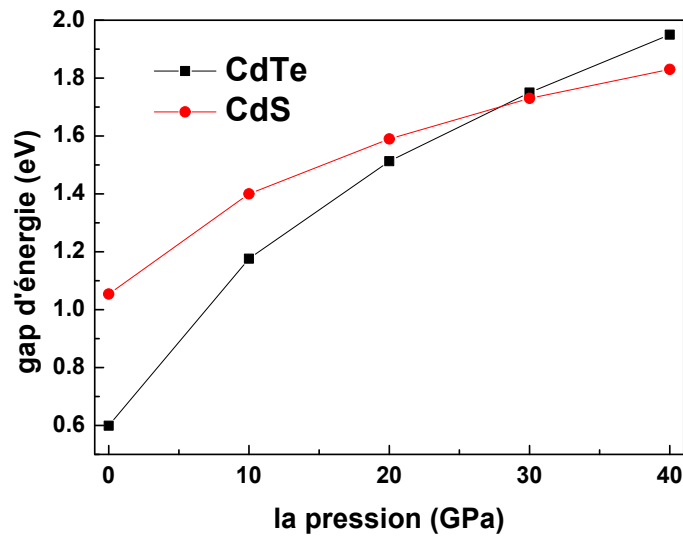


Fig. IV 8. Gap directe E_{Γ}^{Γ} en fonction de la pression pour CdTe et CdS.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps directs donne:

CdTe:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma} = 1.735 + 6.71 \cdot 10^{-4} P - 5.35 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 2)$$

CdS :

$$E_{\Gamma}^{\Gamma} = 1.06 + 0.034 \cdot P - 3.81 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 3)$$

On observe que les deux gaps directs augmentent avec l'augmentation de la pression. Le gap direct de CdS est supérieur à celui de CdTe, On signale aussi que CdTe et CdS sont des semi-conducteurs à gap direct. Ce gap varie de (0.6-1.9) eV et (1.05 -1.75) eV dans CdTe et CdS quand la pression varie de 0 à 40 GPa.

O visualise les éventuelles transitions des gaps indirects pour CdTe et CdS sur la **Fig. IV 9**.

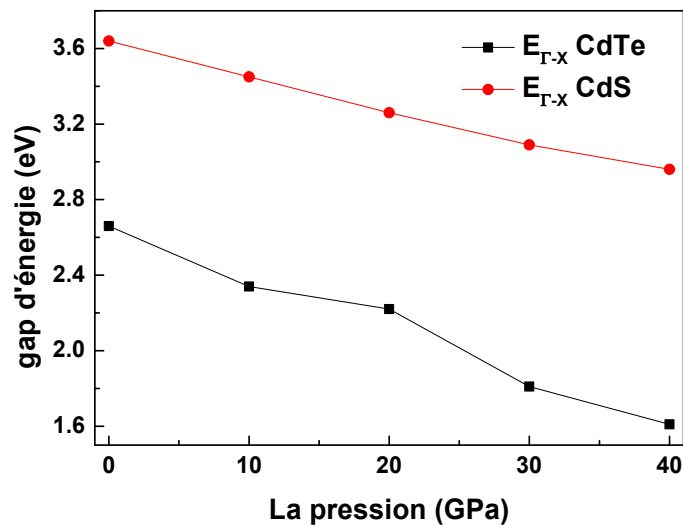


Fig. IV 9. Gap indirect $E_{\Gamma-x}^{\Gamma}$ en fonction de la pression pour CdS et CdTe.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps indirects donne:

Pour CdS,

$$E_X^\Gamma = 5.35 + 0.025 P - 1.75 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV\ 4)$$

Pour CdTe

$$E_X^\Gamma = 3.62 + 0.076 P - 5.35 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV\ 5)$$

Les éventuelles transitions des gaps indirects dans CdS et CdTe sont montrées sur la **Fig. IV 10**.

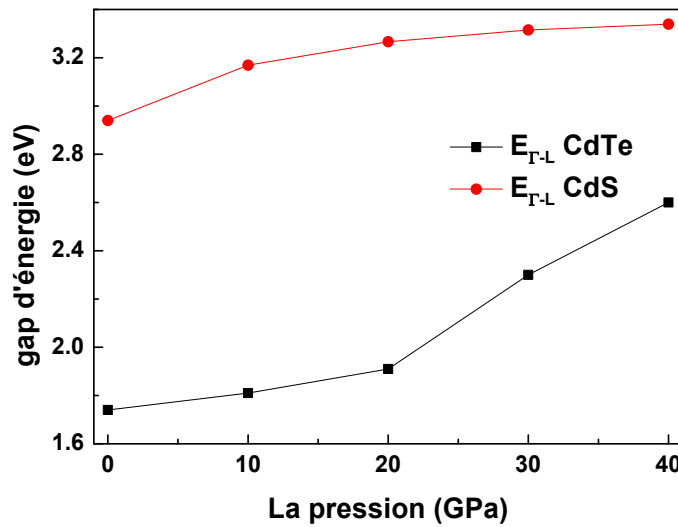


Fig. IV 10. Gap indirect E_L^Γ en fonction de la pression pour CdS et CdTe.

Le fit polynomiale du second ordre donne:

$$E_L^\Gamma = 2.97 + 0.019 P - 2.342 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV\ 7)$$

$$E_L^\Gamma = 2.97 + 0.019 P - 2.342 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV\ 8)$$

On constate que E_X^Γ et E_K^Γ diminuent avec l'augmentation de la pression. Tandis que E_L^Γ croit quand la pression augmente.

IV 2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

L'étude de la structure de bandes électroniques de ces composés s'ensuit par l'investigation des densités d'états totale TDOS et partielle PDOS. Ceci permet de donner une contribution approfondie de chaque atome et site (orbital) dans les différentes bandes. La densité électronique permet de comprendre l'origine de la structure de bande. On représente les spectres de la densité d'état électronique partielle (PDOS) et totale (TDOS) sur la **Fig. IV 11** dans l'approximation GGA pour les composés CdTe et CdS.

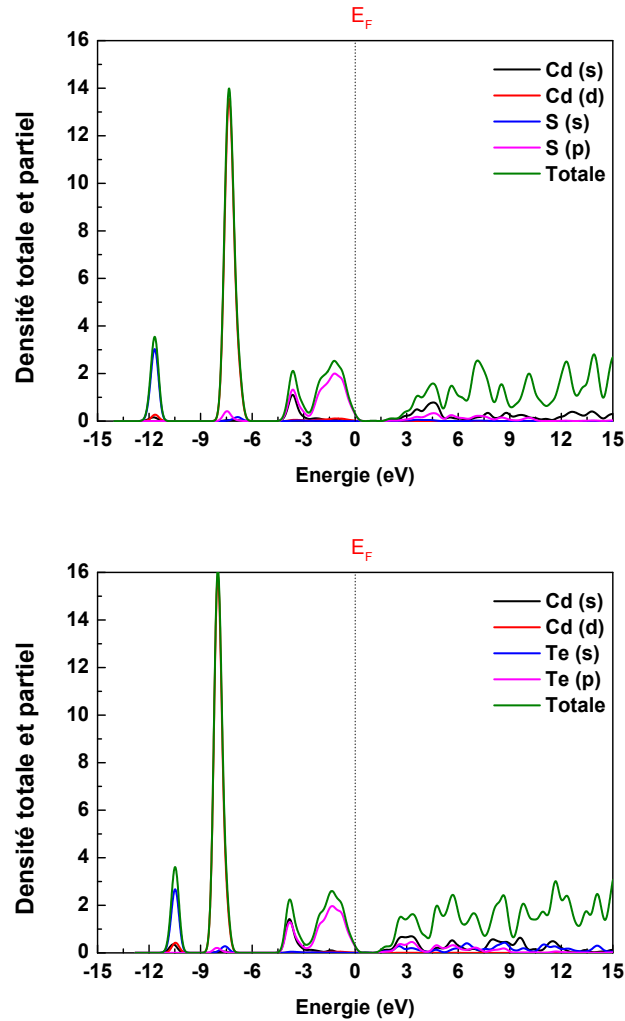


Fig. IV 11. Densité d'état totale et partielle de CdTe et CdS.

On en conclue à partir de l'analyse de ces spectres les caractéristiques des bandes de valence et de conduction dans CdTe et CdS.

- 1- La structure de bandes de CdTe est constituée de deux régions distinctes, tandis que celle de CdS comprend trois zones. Ces régions sont séparées par des gaps énergétiques.
- 2- On constate la présence d'une hybridation entre le site Cd: d et l'orbital Te: p. Ceci traduit que le bonding est covalent.
- 3- La partie de la bande de valence localisée dans la gamme (-18 eV à -16.36 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de Te avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Cd.
- 4- La région de la bande de valence située entre (-6.5 eV et E_F) est dominée par une forte contribution des orbitales d de Cd et p de Te avec une contribution relativement faible des orbitales s de Cd et s de Te.

- 5- La bande de conduction de position énergétiques 1.2 eV à 10 eV est due aux orbitales s de Cd et p de Te avec une très faible contribution des sites d de Cd et s de Te.
- 6- La bande de valence située entre -12.36 eV et -10.76 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitale s de S avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Cd.
- 7- La région de la bande de valence d'énergie entre -8 eV et -6 eV est dominée par une forte contribution des orbitales d de Cd et p de S avec une contribution relativement faible des orbitales s de Cd et S.
- 8- La bande de valence positionnée entre -4.5 eV et E_F où contribuent les sites p de S et s de Cd avec une contribution relativement faible des orbitales d de Cd et s de S.
- 9- La bande de conduction dans la région 1.7 eV à 10 eV où on signale les sites s de Cd et p de S avec une très faible contribution des orbitales d de Cd et s de S.

IV 3. Propriétés optiques

La DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, les coefficients d'extinction et d'absorption ainsi que la conductivité qui se déduit de la fonction diélectrique.

Le code CASTEP permet de calculer ces grandeurs optiques dans les composés CdTe et CdS qui sont dues aux transitions électroniques.

IV 3. 1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est indispensable pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure. Cette fonction est complexe et s'écrit comme:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV } 10)$$

où $\varepsilon_2(\omega)$ est donné par [12] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{BZ} |P_{nn'}(k)|^2 \frac{dS_K}{\nabla \omega_{nn'}(K)} \quad [12] \quad (\text{IV } 11)$$

$P_{nn'}$ sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial $|nk\rangle$ d'énergie $E_n(k)$ et un état final $|n'k\rangle$ d'énergie $E_{n'}(k)$.

S_K est une surface énergétique et $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$

De plus, la partie réelle de la fonction $\varepsilon(\omega)$ notée $\varepsilon_1(\omega)$ peut être dérivée la partie imaginaire

P : représente la valeur principale de l'intégral $\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$:

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV } 12)$$

Le modèle de Penn [13] exprime le lien entre la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, le gap fondamental E_g et l'énergie du plasma $\hbar\omega$ d'un semi-conducteur. $\varepsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega / E_g)$. Les **Fig. IV 13** et **Fig. IV 14** montrent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ des semi-conducteurs CdTe et CdS calculées sous éclairage lumineux inférieur ou égale à 7300 nm et à pression et à température nulles (P=T=0). La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ obtenue à pression nulle est environ 0.64 et 0.87 pour CdTe et CdS. Les pics observés sont dues aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. On note que le début du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ est associé aux transitions proches du gap fondamental direct (Γ - Γ) 0.6413 eV et 1.0782 eV pour les composés CdTe et CdS.

IV 3.2. Absorption optique

L'absorption de la lumière par un milieu est quantifiée par son coefficient d'absorption α . On le définit pour un milieu comme étant la fraction de la puissance absorbée par unité de longueur. Quand un faisceau lumineux se propage dans une direction z, l'intensité (puissance optique par unité de surface) à la position z est I(z), l'écart de l'intensité dans une portion d'épaisseur dz est donnée par:

$$dI = -\alpha dz I(z) \quad (\text{IV } 13)$$

L'intensité lumineuse est donnée par la loi de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{IV } 14)$$

I_0 est l'intensité lumineuse à z=0.

Le coefficient d'absorption est une fonction de fréquence telle que les milieux absorbent une seule couleur. Certaines constantes optiques se calculent en utilisant la fonction diélectrique [14-16]. La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à l'aide de la composante imaginaire.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (\text{IV } 15)$$

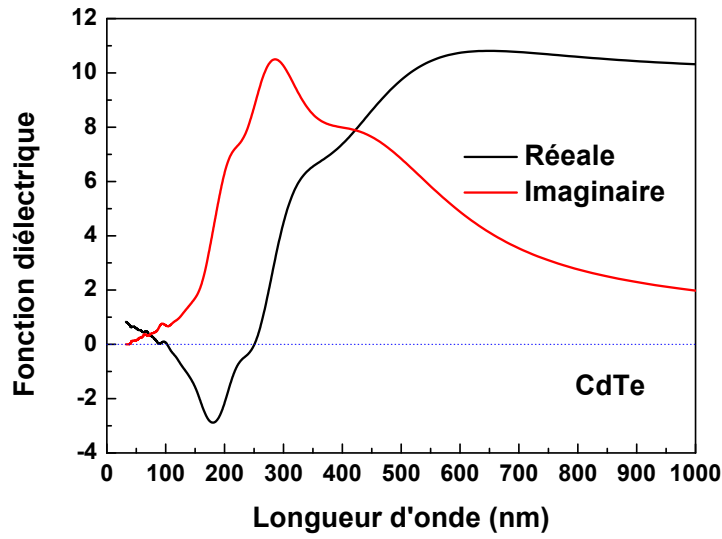


Fig. IV 12. Constante diélectrique de CdTe en fonction de longueur d'onde.

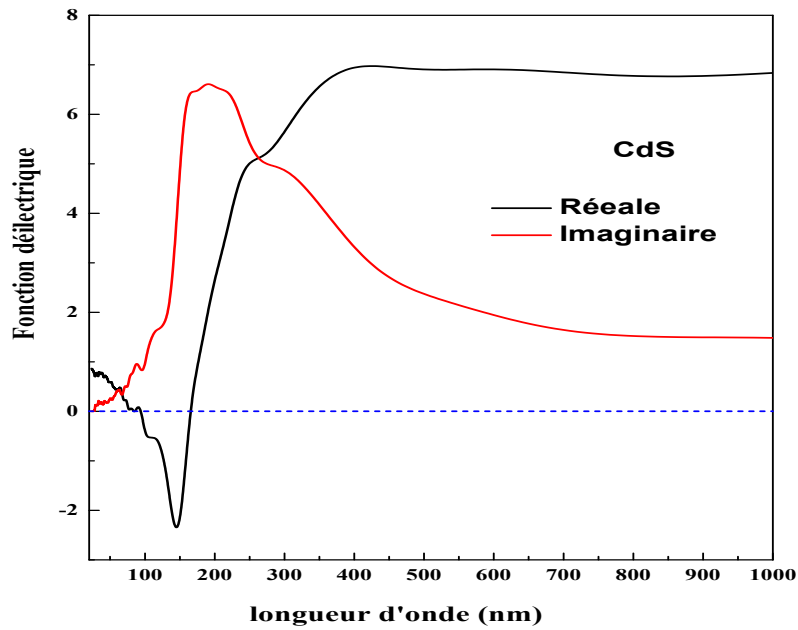


Fig. IV 13. Constante diélectrique de CdS en fonction de la longueur d'onde.

La **Fig. IV 15** représente le spectre d'absorption optique linéaire $\alpha(\omega)$ en fonction de longueur d'onde dans CdTe. On constate que l'absorption commence à 0.64 eV qui correspond à l'écart énergétique $\Gamma^V - \Gamma^C$. Cette transition électronique se produit entre

orbital p: Te de la bande de valence vers l'orbital d: Cd de la première bande conduction. Le spectre d'absorption de CdS montre que celle-ci commence à 1.08 eV qui est l'écart énergétique $\Gamma^V - \Gamma^C$. Cette transition électronique se produit entre orbital p: S de la bande de valence vers l'orbital d: Cd de la première bande conduction.

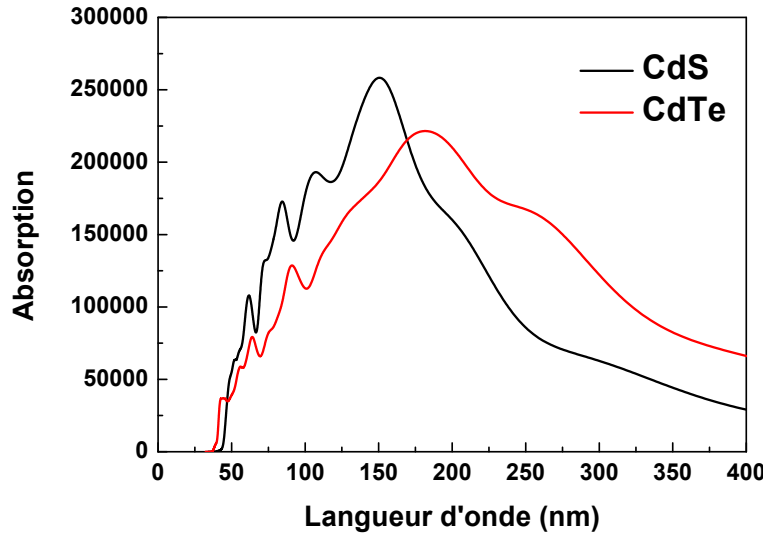


Fig. IV 14. Spectre d'absorption linéaire en fonction de longueur d'onde pour CdTe et CdS.

IV 3. 3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est exprimé sous forme complexe [17]:

$$N=n+ik \quad (IV\ 16)$$

$$|N| = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \quad (IV\ 17)$$

n et k sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (IV\ 18)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (IV\ 19)$$

:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (IV\ 20)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (IV\ 21)$$

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont affichés sur la **figure IV-15** pour CdTe. Notre valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 0.9, qui correspond à un pic dans l'infrarouge à environ de 170nm. Il diminue ensuite à un niveau minimum à 130nm, Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à zéro de $\epsilon_1(\omega)$. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures de l'indice de réfraction.

Pour CdS, Notre valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 0.92, qui correspond à un pic dans l'infrarouge à environ de 225 nm, Il diminue ensuite à un niveau minimum à 100.23nm. Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à zéro de $\epsilon_1(\omega)$. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures de l'indice de réfraction.

IV 3. 4. Réflectivité et fonction de perte

La réflexion sur les surfaces est décrite par le coefficient de réflexion ou réflectivité. On définit la réflectivité comme le rapport de la puissance réfléchie et la puissance incidente sur une surface [18 - 20], La Fig IV 16 représente la réflectivité et la fonction de perte dans CdTe et CdS,

$$R(\omega) = \left| \frac{\epsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\epsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (\text{IV } 22)$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{IV } 23)$$

On remarque que le pic intense est situé à (7.6, 9) eV et correspond au début de la réduction brutale de la réflectivité pour. Le maximum de réflectivité est dans la gamme de longueur d'onde (23.78, 141.40) nm pour (CdTe, CdS).

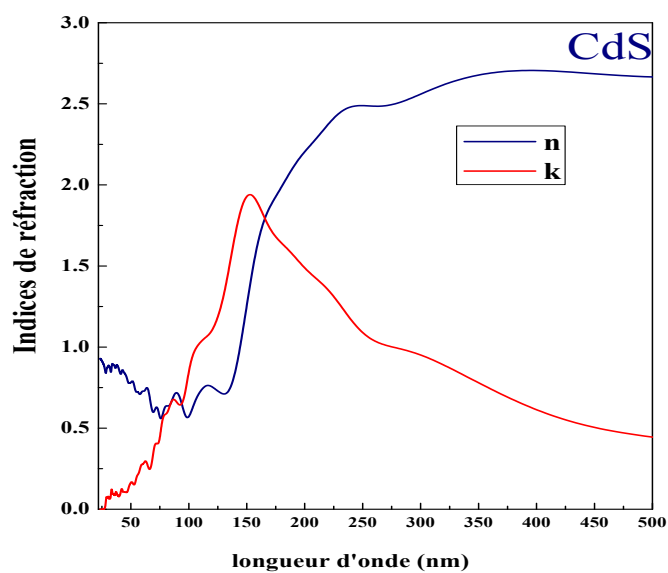
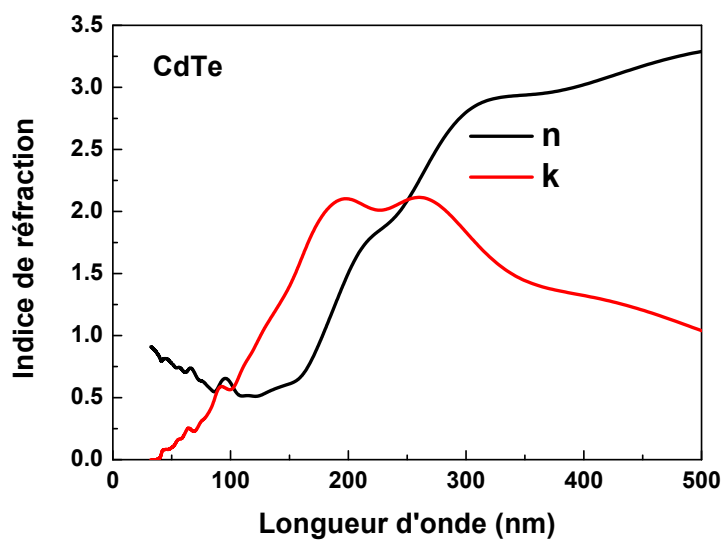


Fig. IV 15. Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde pour CdTe et CdS.

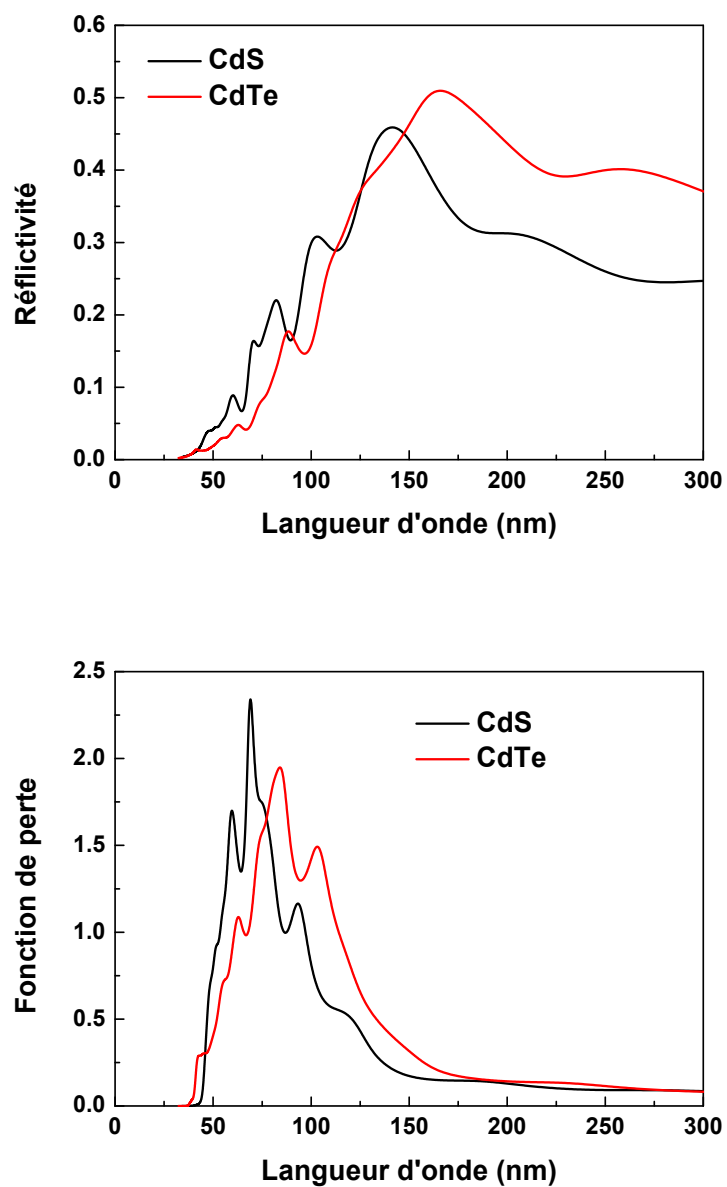


Fig. IV 16. Réflectivité et perte en fonction de la longueur d'onde pour CdTe et CdS.

Références :

- [1] M. Nakamura, Intermetallic Compounds : Principles, edited by J. H. Westbrook and R. L.Fleischer (Wiley, New York, 1994), Vol. 1, p. 873.
- [2] S. Zerroug, F.A. Sahraoui, N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B, 57,9 (2007).
- [3] N. Benkhettou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, Phys. Stat. Solid (b) 241 (2004) 101.
- [4] S. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944.
- [5] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Bo" rstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [6] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [7] D.A. Wood, K.D. Rogers, D.W. Lane, J.A. Coath,
- [8] O. Madelung, M. Scholz, H. Weiss, in: Numer-ical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Eds. Landolt-Bornstein, Vol. 17, Springer, Berlin 1982.J. Phys., Condens. Matter 12, 4433 (2000).
- [9] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev. B ,5010780(1994).
- [10] M. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri:, B. Bouhafs, D. Varshney and I. Ameri, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 125 (2014)
- [11] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [12] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, Phys. Rev. B 23 (1993) 16974.
- [13] D.R. Penn, Phys. Rev 128 (1962) 2093.
- [14] T. Liu, J. Chen, F. Yan, J. Lumin. 129 .104. (2009).
- [15] D. Hasko, J. Electron. Eng. 3 .176. (2007).
- [16] P. Bhattacharya, Properties of Lattice-Matched, Strained Indium Gallium Composantes.
- [17] M. Djoudi Lakhdar, Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur BAlGaN : Etude ab-initio, UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES ,2013.
- [18] R.C. Fang, Solid Spectroscopy. Chinese Science Technology University Press, Hefei, (2003).
- [19] C.M.I. Okoye, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 5945 (and the references therein).
- [20] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B. 405.4079-4085. (2010).

CHAPITRE V
Simulation de Cellules Solaires
à base de CIGS

V.1. Introduction

La cellule solaire est un composant électronique qui convertit la lumière du soleil en électricité dans un matériau semi-conducteur. L'objectif actuel réside dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque ayant une meilleure performance. Les cellules solaires en couches minces à base de sélénure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS) représentent l'approche la plus prometteuse au plan de réduction du coût de production. L'avantage de ce matériau est son élaboration facile, sa stabilité et montre une grande résistance au rayonnement [1, 2].

V.2. La cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est un élément de base dans la conversion du rayonnement solaire. Les matériaux semi-conducteurs, particulièrement le silicium et le germanium sont les plus utilisés. La structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction PN [3].

V2. 1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

La cellule solaire est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique sous éclairement. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire.

V3. Cellule solaire en CIGS

Le développement de cellules solaires à base de CIGS est dû à l'utilisation des semi-conducteurs en couches minces [4]. L'utilisation de substrats métalliques à la place du verre constitue une véritable problématique additionnelle.

V3. 1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée

Dans sa structure la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Les principaux éléments dans la cellule sont l'absorbeur en CIGS, la couche tampon et la fenêtre.

- 1- L'absorbeur est la couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque, du fait qu'elle absorbe le rayonnement. L'absorbeur est utilisé d'un matériau à bande interdite directe et un coefficient d'absorption important et sa conductivité est de type p [5, 6].
- 2- La couche tampon est un semi-conducteur de type n située entre l'absorbeur la fenêtre [7]. Divers matériaux sont utilisés comme couches tampons tels que ZnS, ZnSe, ZnO et CdS. La couche tampon protège la surface de l'absorbeur [7].

3-La couche fenêtre recouvre la couche tampon. Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (TCO). L'épaisseur de la couche fenêtre est dans la gamme 300 nm à 500 nm.

V4. Résistances parasites

V 4.1 Résistance série

La résistance série caractérise les pertes par effets Joule de la résistance propre aux contacts entre les différentes régions qui constituent la cellule. L'influence de la résistance série R_s sur les caractéristiques de la cellule est importante.

V 4. 2 La résistance parallèle (shunt)

caractérise les pertes par recombinaison dues aux épaisseurs des régions N et P et de la zone de charge et d'espace. La résistance parallèle R_p est liée au processus de fabrication, au défaut de structures et à l'état de surface.

V5. Schéma équivalent d'une cellule solaire

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque comporte une source de courant variable, monté en parallèle avec une diode D caractérisant la jonction P-N et une résistance parallèle simulant les courants de fuites dans la jonction. La résistance est due aux contacts et de connexions, elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur.

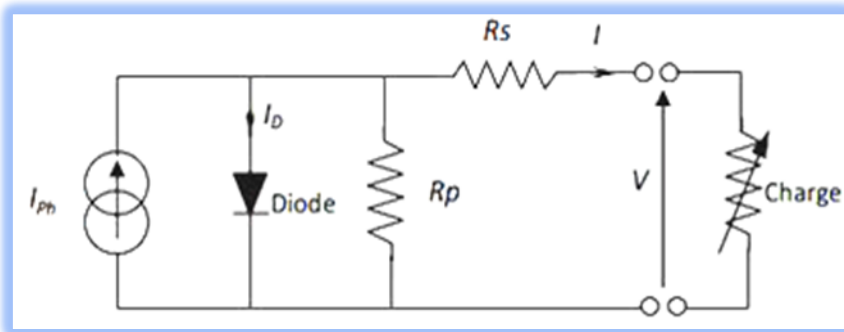


Fig .V 1.Schéma équivalent d'une cellule solaire

V5.1 Courant de court-circuit

Le courant de court circuit est la plus grande intensité générée par la cellule et qui correspond à une tension du générateur photovoltaïque nulle.

V5.2 Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert est celle qu'on applique à la diode dans le sens passant pour générer un courant égal au photo courant.

V5.3 Facteur de forme 'FF'

Le facteur de forme FF indique le degré d'idéalité de la caractéristique courant-tension. Le facteur de forme représente le rapport entre la puissance de sortie maximale et la puissance idéale.

V5.4 Rendement

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre la puissance générée par la cellule et la puissance radiative incidente sur la surface de cette dernière[8].

V6. Résultats et discussions

V 6. 1. Introduction

Dans cette partie, on étudie la cellule solaire à base de cuivre-indium-gallium-et sélénium CIGS Cu (In, Ga)Se_2 . L'absorbeur est un semi-conducteur de type p et constitue la zone où les paires électrons trous sont générées sous illumination. La jonction est formée avec le CdS/CdTe. On utilise un simulateur de capacitance de cellule solaire à 1 dimension (SCAPS-1D), Notre travail consiste à modéliser une cellule solaire à base de CIGS. Dans notre étude, on utilise une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes Window (fenêtre : CdTe)/Buffer (tampon : Cds)/ CIGS (Absorbeur), est représentée sur la figure2.

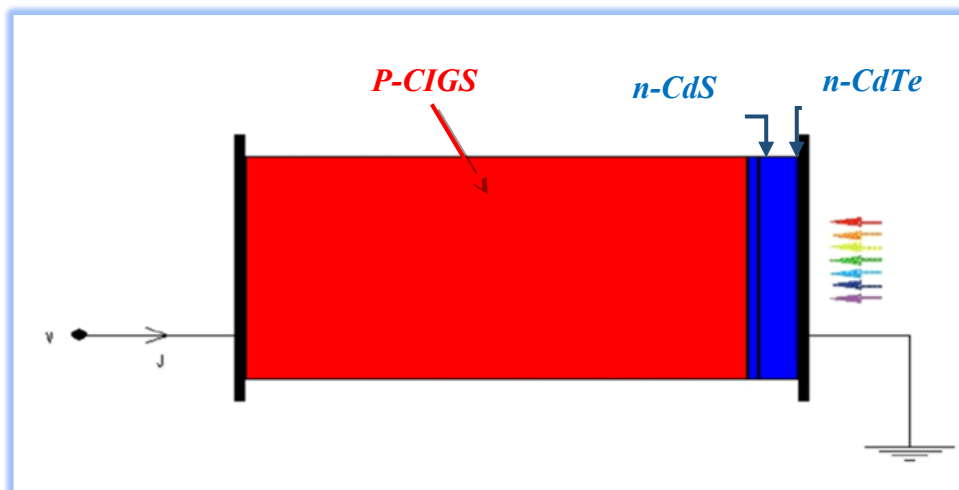


Fig .V2.Représentation d'une cellule solaire.

Les paramètres qui ont fait l'objet de notre étude sont l'effet de l'épaisseur CIGS, la température et de la Résistance séries R_s . Les grandeurs électriques de la cellule solaire sont la tension en circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court circuit J_{sc} , le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque η de la cellule solaire.

V6. 2. Paramètres des différentes couches

Tableau V 1. Paramètres physiques des couches CdTe, CdS et CIGS donnés par SCAPS.

	<i>n-CdTe</i>	<i>n-CdS</i>	<i>p-CIGS</i>
<i>Epaisseur (μm)</i>	<i>0.05</i>	<i>0.05</i>	<i>1</i>
<i>Bande de gap E_g (eV)</i>	<i>1.5</i>	<i>2.4</i>	<i>1.1</i>
<i>Affinité électronique (eV)</i>	<i>3.9</i>	<i>4.2</i>	<i>4.5</i>
<i>Constante diélectrique</i>	<i>9.4</i>	<i>10</i>	<i>13.6</i>
N_C (cm^{-3})	<i>2.20.10¹⁸</i>	<i>2.20.10¹⁸</i>	<i>2.20.10¹⁸</i>
N_V (cm^{-3})	<i>1.8.10¹⁹</i>	<i>1.8.10¹⁹</i>	<i>1.8.10¹⁹</i>
<i>La vitesse thermique des électrons (cm/s)</i>	<i>1.10⁷</i>	<i>1.10⁷</i>	<i>1.10⁷</i>
<i>La vitesse thermique du trou (cm/s)</i>	<i>1.10⁷</i>	<i>1.10⁷</i>	<i>1.10⁷</i>
<i>Mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)</i>	<i>300</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<i>Mobilité du trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)</i>	<i>40</i>	<i>25</i>	<i>25</i>

V 6. 3. Effet de la température

La température est un paramètre très important dans le comportement des cellules solaires, car elles sont exposées au rayonnement solaire. On varie la température dans la gamme 272 - 400 °K. On prend l'épaisseur des semi-conducteurs n-CdS et n-CdTe de valeur 0.05 μm et l'absorbeur p-CIGS de 1 μm . On étudie l'influence de la température sur la performance de la cellule comme le montre le tableau V 2 et la Fig. V 3.

Tableau V 2 . Les variations des performances de la cellule solaire pour des différentes valeurs de la température.

Température (K)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF%	Eta%
273	1.35	24.16	52.21	17.10
290	1.11	24.17	61.14	16.47
310	0.90	24.18	70.88	15.50
330	0.80	24.19	74.81	14.50
350	0.75	24.20	74.92	13.38
370	0.70	24.22	75.01	12.21
390	0.65	24.24	75.38	11.03
400	0.62	24.26	75.98	10.45

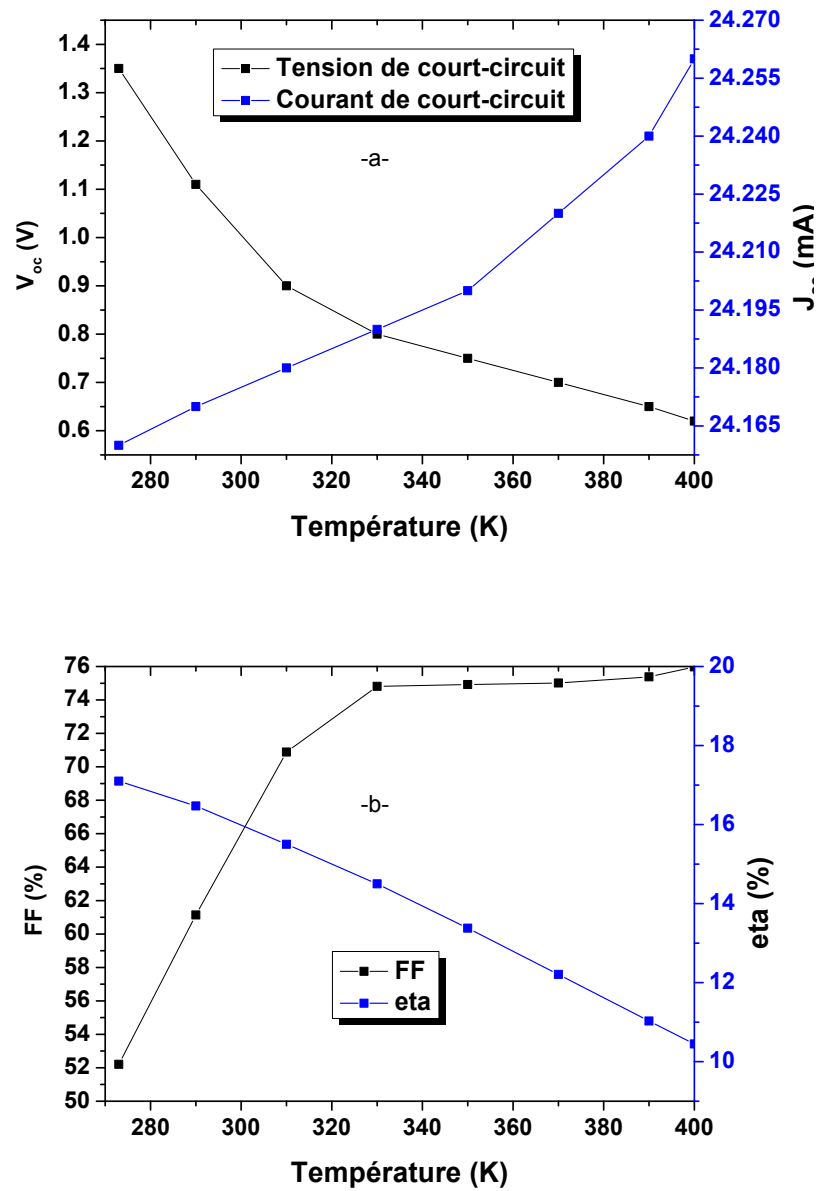


Fig. V 3. (a) Variation du J_{sc} et V_{oc} , (b) Variation de η et FF en fonction de la température.

Le **tableau V2** et la **Fig. V3** montrent que les paramètres de sortie V_{oc} , FF et le rendement de la cellule solaire décroissent quand la température augmente. Lorsque la température augmente, le gap devient plus étroit et le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous est accéléré [9]. Les électrons dans la cellule gagnent de l'énergie et deviennent plus instables et par conséquent se recombinent avec les trous avant d'atteindre la zone de charge d'espace. Ceci contribue à diminuer la tension et le facteur de forme et le rendement de conversion [10]. On atteint un rendement maximal de 17.1% à $T=273^\circ\text{K}$.

V6. 4. Effet de l'épaisseur CIGS

On a étudié l'effet de la couche de l'absorbeur en la variant dans la gamme (0.4-4) μm sur la performance de la cellule. Les épaisseurs des semi-conducteurs CdS et ZnO sont maintenues égale à 0.05 μm à une température $T=273\text{ K}$. On obtient un rendement de 17.25%. Les résultats de simulation sont illustrés dans le tableau V 3 et Fig. V 8.

Le **tableau V 3** et la **Fig. V 4** montrent que les paramètres de sortie J_{sc} , V_{oc} et FF, η de

Epaisseur CIGS (μm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF%	Eta%
0.4	0.72	19.87	83.01	12.03
0.8	0.76	22.54	83.54	14.27
1.2	0.81	23.35	81.33	15.39
1.6	0.98	23.70	69.94	16.32
2	1.20	23.89	58.58	16.91
2.4	1.34	24.02	53.29	17.17
2.8	1.39	24.09	51.31	17.25
3.2	1.40	24.14	50.93	17.24
3.6	1.42	24.16	51.37	17.19
4	1.44	24.18	52.21	17.10

la cellule solaire augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. On a obtenu un rendement maximal de 17.25 % avec une épaisseur de 2.8 μ m. Pour de faibles épaisseurs de la couche absorbante, la génération de paires électrons-trous se passe près de l'interface CdS et le contact arrière (forte densité de défauts donc de centres de recombinaisons) ce qui réduit le nombre de paires électrons-trous générées, donc le rendement est réduit. En revanche, plus l'épaisseur de cette couche augmente, plus de photons ayant des longueurs d'onde plus longues peuvent être collectées dans la couche absorbante [11].

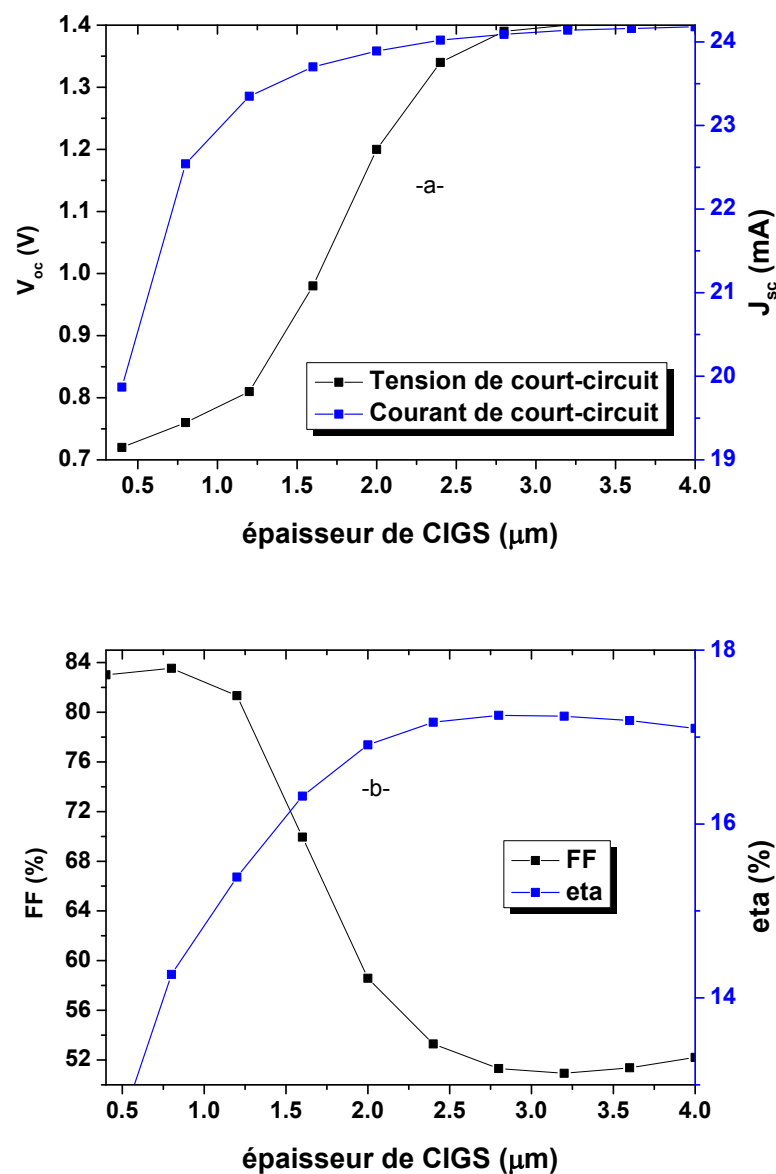


Fig .V4. Effet de l'épaisseur du CIGS sur(a) J_{sc} et V_{oc} , (b) sur η et FF.

V6. 5. Effet de la résistance

On varie la résistance série dans la gamme 0.5 et 5 Ω en fixant $T=272$ K et l'épaisseur de la couche en CIGS $3\mu\text{m}$. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V 4 .

Tableau V 4. Effet de la résistance série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.

R_s	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF%	Eta%
0.5	1.35	24.18	52.15	17.07
1	1.35	24.18	52.07	17.05
1.5	1.35	24.18	52.00	17.03
2	1.35	24.18	51.93	17
2.5	1.35	24.18	51.85	16.98
3	1.35	24.18	51.78	16.95
3.5	1.35	24.18	51.71	16.93
4	1.35	24.18	51.63	16.90
4.5	1.35	24.18	51.56	16.88
5	1.35	24.18	51.49	16.85

Le **tableau V 4** montrent que les paramètres de sortie J_{sc} , FF et le rendement de la cellule solaire diminue quand la résistance série augmente. On note que la résistance série n'influe pas sur la tension de circuit ouvert. On obtient un rendement maximal de 17.07 % pour $R_s = 0.5\Omega$.

Référence

- [1] Ullaal HS, Zweibel K, Von Roedern B, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA ; 1997, p. 301.
- [2] M. Yamaguchi, "Radiation resistance of compound semiconductors solar cells", J. Appl. Phys, Vol 78, 1995, p1476.
- [3] BELAIDI Siham, Simulation par Excel d'une cellule solaire conventionnelle en Silicium, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015
- [4] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells. In
- [5] DARANFED Ouarda, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄ », Thèse de Doctorat, Université de MENTOURI DE CONSTANTINE 1, 2013.
- [6] CHADEL Asma, « Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS », Thèse de Doctorat, Université de ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. 2011.
- [7] ALPHOUSSEYNI Sagna, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVST), d'absorbeurs Cu₂ZnSnS₄ en couches minces poly cristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût.», thèse de doctorat, UNIVERSITE DEPERPIGNAN VIA DOMITIA, 2016.
- [8] BEZZIOU FATMA, "Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction (Ga_{0.3}Al_{0.7}As/GaAs) par le logiciel TCADSILVACO », Thème De Master, Université Mohamed Khider -Biskra, 2015.
- [9] Medjdoub Sarra, «Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération », Mémoire de master, Systèmes et Energies Renouvelables, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [10] Hervé, Tchognia, Hartiti, Ndjaka, Ridah, Thevenin, « Performances des cellules solaires à base de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) : Une analyse par Simulations numériques via le simulateur SCAPS», Afrique SCIENCE 11(4) (2015) 16 – 23.
- [11] J. Song, T.J. Anderson, S.S. Li "Material parameter sensitivity study on CIGS solar cell performance" In : Photovoltaic Specialists Conference, PVSC'08. 33rd IEEE. IEEE. p. 1-4,(2008).

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

On a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CdTe et CdS par l'approximation GGA en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le code CASTEP. La constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. La structure de bandes montre un gap direct Γ - Γ dans les composés CdTe et CdS. La structure de bandes de CdTe est constituée de deux régions distinctes, tandis que celle de CdS comprend trois zones. La densité d'état totale et partielle de la structure blende de zinc montrent présence d'une hybridation entre le site Cd: d et l'orbital Te: p. Ceci traduit que le bonding est covalent, La partie de la bande de valence localisée dans la gamme (-18 eV à -16.36 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de Te avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Cd. Les valeurs des coefficients d'absorption ont des valeurs adéquates et acceptables dans l'application de la cellule photovoltaïque. Tous les résultats obtenus pour CdTe et CdS sont en bon accord avec ceux relatifs aux valeurs théoriques et expérimentales citées dans la littérature. On a réalisé une cellule solaire à base de Cu (In, Ga)Se₂ CIGS en utilisant l'outil de simulation SCAPS. L'augmentation de la température et la résistance série réduisent la performance de la cellule. La performance de la cellule solaire augmente quand l'épaisseur de l'absorbeur augmente dans une gamme déterminée.

ملخص

إن أنصاف النواقل للمركبات CdS و CdTe تتميز بخصائص مهمة. في تصنيع الأجهزة الالكتروضونية، في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركبات CdS و CdTe باستعمال برنامج CASTEP، الذي يستخدم طريقة الكمون الكاذب والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA، في الجزء الثاني قمنا باستخدام برنامج SCAPS_1D فعال ومناسب للغاية مع نوعية خليتنا الشمسية، لدراسة أداء الخلايا الشمسية القائمة على أساس CIGS Cu (In, Ga)Se_2 نقيم في البداية، تيار الدارة القصيرة I_{sc} ، توتر الدارة المفتوحة V_{co} ، عامل الشكل FF، المردود الكهربائي η ، نهتم بعد ذلك بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة، سمك الطبقة الممتصة CIGS، المقاومة التسلسلية على أداء الخلية الشمسية أظهرت نتائج محاكاة الخلايا الشمسية المتشكلة من ZnO/CdS/CIGS ذات الاغشية الرقيقة، أن مردود هذه الخلية الشمسية جد ممتازة مع بقية الخلايا الشمسية في مختلف الأبحاث.

الكلمات المفتاحية: CASTEP، الكمون الكاذب، DFT، GGA، Cu (In, Ga)Se_2 CIGS، SCAPS_1D، الطبقة الممتصة CIGS.

Résumé

Les semi-conducteurs CdTe et CdS ont des propriétés importantes notamment dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques. On a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CdTe et CdS. On a calculé la constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. L'étude de la structure de bande montre un gap direct Γ - Γ dans ces deux composés. L'étude de la performance de la cellule solaire nécessite l'utilisation du programme SCAPS -1D. On a étudié la performance de la cellule solaire de SIGS Cu (In, Ga)Se_2 . On a étudié l'effet de l'épaisseur du CIGS (couche absorbante), la température et la résistance série sur le courant de court-circuit I_{sc} , la tension à circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement η .

Mots clés: CASTEP, DFT, GGA, Cu (In, Ga)Se_2 CIGS ,SCAPS-1D,

Abstract

The semi-conductors CdTe and CdS have important properties in the fabrication of optoelectronic devices. We studied the structural, electronic and optical properties of CdTe and CdS. We calculated the lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative. The investigation of band structure shows a Γ - Γ direct band gap in both compounds. The study of solar cell performance requires the use of SCAPS-1D program. We studied the performance of solar cell with a SIGS Cu (In, Ga)Se_2 . We investigated the effect of thickness absorber, the temperature and the series resistance on court circuit current, voltage open circuit, the fill factor and efficiency.

Key words: CASTEP, DFT, GGA, Cu (In, Ga)Se_2 CIGS ,SCAPS-1D