

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° : ME/2022



FILIÈRE : Electronique

OPTION : Microélectronique

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

HAMOUDI Ilham et KHEIRI Idriss

THÈME

**Etude des propriétés optoélectroniques de
matériaux semi-conducteurs à partir de calculs de
premiers principes.**

Soutenu devant publiquement le jury composé de : 26 Juin 2022

Dr. BENNACER Hamza	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Dr. HADJAB Moufdi	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. HADJ LARBI Abderrahim	URFA-CRTI-Sétif	Co-Rapporteur
Dr. BOURAS Mounir	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022



Dédicace

Je dédie ce mémoire

à mes très chers parents pour leurs soutient morale et financier, pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés dans les moments les plus ardu.

A mes frères

A mes sœurs

*Et a toute la famille **Hamoudi***

A mes chers amis : Tarek Magoura et Meriem Hamoudi

Hamoudi Ilhem

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie,

que je dédie mon travail à mes très chers, respectueux et
magnifiques

parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,

leur tendresse, leur soutien et

leurs prières tout au long de mes études.

A mon frère et mes sœurs et mes proches

pour leurs appuis et leur encouragement.

A tous mes amis et toute ma promotion, et en particulier : Akram,
Seddik et Ayoub.

Idris

Remerciements

*Nous remercions en premier lieu ALLAH de nous
donner la santé et la patience pour avoir terminé ce modeste travail.*

*Nous tenons évidemment à débiter ces remerciements mon encadreur Monsieur
Dr. Hadjab Moufdi (Maitre de conférences B) qui a bien voulu nous encadrer
et pour ses conseils précieux, sa disponibilité et sa patience.*

*Nous remercions également tous les membres de jury d'avoir accepté de juger mon
travail.*

*Nous tenons également à remercier tous ceux qui ont participé
de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*Nous souhaitons également remercier tous
les enseignants ayant assuré nos années d'étude et notre travail.*

Dédicaces	i
Remerciements	iii
Table des matières	iv
Liste des symboles et des abréviations	vi
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	x
Introduction générale	1
Chapitre I. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	
I.1. Introduction	5
I.2. Les débuts de la DFT	5
I.3. Equation de Schrödinger	5
I.4. L'approximation de Born – Oppenheimer	6
I.5. L'approximation de Hartree	7
I.6. L'approximation de Hartree-Fock	7
I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	7
I.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.9. Equations de Kohn-Sham	8
I.10. La fonctionnelle d'échange-corrélation	9
I.10.1. Approximation de la densité locale (LDA)	9
I.10.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	10
I.10.3. Le formalisme de l'approximation mBJ	10
I.11. Méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves)	11
I.12. Le code Wien2k	12
I.13. Conclusion	17
I.14. Références du Chapitre I	18
Chapitre II. Généralités sur les cellules photovoltaïques	
II.1. Introduction	21
II.2. Historique de l'énergie photovoltaïque	21
II.3. Cellule photovoltaïque	21
II.4. L'effet photovoltaïque	22
II.5. Rendement	22
II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	23
II.7. Les technologies des cellules photovoltaïques	23
II.7.1. Silicium monocristallin	23
II.7.2. Silicium poly-cristallin	24
II.7.3. Silicium amorphe	24
II.8. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque	25
II.8.1. Le courant de court-circuit I_{CC}	26
II.8.2. Tension de circuit-ouvert V_{oc}	26
II.8.3. Le facteur de forme FF	26
II.8.4. Le rendement de conversion η	27
II.8.5. Puissance maximale d'une cellule PV	27

II.9.	Module photovoltaïque	27
II.9.1.	Association des cellules photovoltaïques en série	28
II.9.2.	Association des cellules photovoltaïques en parallèles	28
II.10.	Avantages Et Inconvénients De L'énergie Solaire	29
II.11.	Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	30
II.11.1.	Historique	30
II.11.2.	Définition d'un matériau TCO	30
II.11.3.	Critères de choix des oxydes transparents conducteurs TCO	30
II.11.4.	Les propriétés des TCO	31
II.11.4.1	Les propriétés électriques	31
II.11.4.2.	Propriétés optiques	32
II.11.5.	Types de TCO	32
II.11.6.	Les matériaux TCO les plus utilisés	34
II.11.7.	Différents types de défauts dans les TCO	34
II.11.8.	Applications des oxydes transparents conducteurs	34
II.12.	Les delafossites	34
II.12.1.	La structure delafossite	35
II.12.2.	Propriétés électriques des delafossites	36
II.12.3.	Propriétés Optiques des Delafossite	37
II.13.	Conclusion	38
II.14.	Références du Chapitre II	39

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1.	Introduction	42
III.2.	Détail de calculs	42
III.3.	Propriétés structurales	43
III.4.	Propriétés électroniques	45
III.4.1.	La structure de bande d'énergie	45
III.4.2.	Densité d'états (DOS)	47
III.5.	Les propriétés optiques	48
III.5.1.	La Fonction diélectrique	48
III.5.2.	L'indice de réfraction	50
III.5.3.	Coefficient d'absorption	51
III.5.4.	Réflectivité optique	51
III.5.5.	Conductivité optique	53
III.5.6.	La fonction de perte d'énergie	53
III.6.	Conclusion	54
III.7.	Références bibliographiques du Chapitre III	55
	Conclusion Générale	56

A. Abréviations

- DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
- LDA : L'approximation de la densité locale.
- GGA : L'approximation du gradient généralisé.
- mBJ : le potentiel modifié de *Becke-Johnson*.
- FP-LAPW : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
- RMT : rayon Muffin Tin.
- PV : photovoltaïques.
- FF : Le facteur de forme.
- η : Le rendement.
- TCO : Les oxydes transparents conducteurs.
- CdO : Couches d'oxyde de cadmium.
- K_{MAX} : le vecteur d'onde de coupure.
- G_{MAX} : paramètre de coupure des ondes planes.
- DOS : Densité d'états.

B. Liste des symboles

- E : l'énergie totale du système
- Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)
- \hat{H} : son Hamiltonien.
- e : la charge de l'électron.
- m : la masse de l'électron.
- H_e : l'Hamiltonien électronique.
- ϕ_{HF} : la valeur d'hamiltonien.
- ρ_0 : densité de l'état fondamental.
- μ : Le potentiel chimique.
- T_0 : L'énergie cinétique des électrons non interactifs.
- V_H : le terme de Hartree d'interaction coulombienne.
- V_{xc} : le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.
- V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.
- T_0 : l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant ,
- V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),
- V_{xc} : une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation
- V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.
- c : est un nombre fractionnaire réel
- E_x^{BR} : c'est l'énergie potentielle d'échange de *Becke*(BR)
- $\tau_\sigma(r)$: c'est la densité d'énergie cinétique.
- $\rho_\sigma(r)$: c'est la densité électronique.
- γ : constant avec une valeur de -0.012 ($\beta = 1.023\sqrt{a_0}$)
- $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}$ m
- I_{ph} : Photo courant produit [A].

- I_{out} : Courant fournie par la cellule [A].
- V_{out} : Tension aux bornes de la jonction [V].
- R_s : Résistance série [Ω].
- R_{sh} : Résistance shunt (ou parallèle) [Ω].
- q : Charge de l'électron = 1.602×10^{-19} Coulomb.
- k : Constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K.
- T : Température effective de la cellule [Kelvin].
- I_{sa} : courant de saturation [A].
- S : la surface de la cellule (en m^2).
- E : l'éclairement (en W/m^2).
- P_{max} : La puissance fournie par la cellule PV.
- V_{co} : La tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule PV [V].
- I_{cc} : L'intensité de court-circuit débitée par la cellule PV[A].
- V_{ocN_s} : Somme des tensions en circuit-ouvert en série [V].
- I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série [A].
- N_s : Nombre des cellules en série.
- I_{ccN_p} : Sommes des courants en court-circuit en parallèle [A].
- I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série [A].
- N_s : Nombre des cellules en parallèle.
- Q : Le facteur de qualité .
- σ : conductivité électrique.
- A : coefficient d'absorption.
- r : résistance carré[Ω].
- T : transmission totale dans le visible
- R : réflectivité totale dans le visible[Ω].
- d : épaisseur du film.
- q : l'électron.
- ρ : La résistivité.
- N_c : concentration critique.
- E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .
- V_0 : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le Minimum de la Courbe E_{tot} (V)
- B : le module de compressibilité.
- B' : la dérivée du module de compressibilité B .
- a_0, b_0 et c_0 : les paramètres d'équilibre.
- A et c : paramètres de réseau.
- u : le paramètre interne.
- $V_{optimisé}$: Le volume de la maille optimisé.
- c/a : le rapport de paramètres de réseaux.

Figure I.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	12
Figure I.2. Le Code Wien2k	13
Figure I.3. Initialisation	14
Figure I.4. Wien2K est en cette année 2008 à sa version fonctionne selon deux modes : le mode normal et le mode en architecture parallèle	15
Figure I.5. Wien2k en mode normal	16
Figure I.6. Wien2k en mode parallèle	16
Figure II.1. Schéma d'une jonction PN	22
Figure II.2. Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque	23
Figure II.3. Cellule en silicium monocristallin	24
Figure II.4. Cellule en silicium Polycristallin	24
Figure II.5. Cellule en silicium amorphe	25
Figure II.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	25
Figure II.7. Caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque	27
Figure II.8. Cellules identiques en série	28
Figure II.9. Cellules identiques en parallèle	29
Figure II.10. dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec λ_{gap} et λ_{pl} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électron libre, respectivement.	32
Figure II.11. Représentation du cation A^{+} et l'octaèdre B_3+O_6 de la structure Delafossite	35
Figure II.12. Structure Delafossite ABO_2	36
Figure III.1. Structure delafossite du composé $3R-CuGaO_2$	42
Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour $3R-CuGaO_2$ avec LDA	44
Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $3R-CuGaO_2$ avec LDA	44
Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour $3R-CuGaO_2$ avec GGA-PBEsol	44
Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $3R-CuGaO_2$ avec GGA-PBEsol	45
Figure III.6. Structure de bandes du $3R-CuGaO_2$ en utilisant mBJ	46
Figure III.7. Densités d'états totaux et partiels (DOS) de l'oxyde $3R-CuGaO_2$ en utilisant mBJ-LDA, (a) TDOS, (b) PDOS_Cu, (c) PDOS_Ga, (d) PDOS_O	48
Figure III.8. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du $3R-CuGaO_2$ en utilisant mBJ	49
Figure III.9. La partie réelle de la fonction diélectrique du $3R-CuGaO_2$ en utilisant mBJ	50

Figure III.10. L'indice de réfraction $n(\omega)$ de 3R-CuGaO ₂ en utilisant mBJ	51
Figure III.11. Le coefficient d'absorption de 3R-CuGaO ₂ en utilisant mBJ	52
Figure III.12. La réflectivité du 3R-CuGaO ₂ en utilisant mBJ	52
Figure III.13. La conductivité optique du 3R-CuGaO ₂ en utilisant mBJ	53
Figure III.14. La perte électronique d'énergie du composé 3R-CuGaO ₂ en utilisant mBJ	54

Tableau II.1.	Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible	33
Tableau II.2.	Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques	33
Tableau II.3.	Les propriétés électriques de quelques composés delafossites	37
Tableau II.4.	Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de delafossite	38
Tableau III.1.	Paramètres structurales des chalcopyrites 3R-CuGaO ₂	45
Tableau III.2.	Les valeurs de l'énergie de gap pour les matériaux 3R-CuGaO ₂	47
Tableau III.3.	Les valeurs de constante statiques diélectrique $\epsilon(0)$	49
Tableau III.4.	Les valeurs des constantes statiques de l'indice de réfraction $n(0)$	50
Tableau III.5.	Les valeurs des constantes statiques de la réflectivité $R(0)$	53

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, tel que Les semi-conducteurs I-III-VI₂ font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels.

A cet effet, nous procédons dans ce travail à une étude théorique ab-initio de l'origine ces effets de polarisation interne dans les cristaux à structure delafossite d'une part, et d'autre part nous avons effectué un calcul ab-initio des propriétés structurales et électronique des oxydes I-III-IV₂: 3R-CuGaO₂, en utilisant le code WIEN2k avec la méthode de calcul des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Totale FP-LAPW qui est parmi les techniques les plus précise pour le calcul des structures cristallines. Cette technique est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT pour résoudre les équations de Kohn et Sham avec les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

L'objectif essentiel de ce mémoire de Master est d'étudier des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs de type 3R-CuGaO₂ dans la structure delafossite. Ces matériaux avec un potentiel immense pour les applications technologiques en optique et optoélectronique.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham, pour un système d'équation de Schrödinger mono-électroniques par des approximations dite LDA ou GGA.

Le deuxième chapitre, nous donnons un vue d'ensemble sur les cellules solaires, leur principe de fonctionnement, différents types et propriétés électriques et le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Dans le troisième chapitre, nous avons détaillé la méthode FP-LAPW et présenté les résultats de nos calculs des propriétés structurales (les paramètres de maille, le paramètre interne, le module de compressibilité et la dérivée du module de compressibilité), les propriétés électroniques (la valeur de l'énergie de gap, la structure de bandes et la densité d'états électronique total et partielles) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, l'indice de réfraction, Coefficient d'absorption et la réflectivité optique) pour l'oxyde ternaires 3R-CuGaO₂ dans la phase delafossite.

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction

L'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux est basée sur la détermination de la structure de ces matériaux. Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps.

Depuis quelques années, de nombreuses méthodes ont été mise au point pour traiter ce problème, tel que les méthodes *ab-initio* ou méthodes de premier principe qui sont basées sur les concepts de la mécanique quantique et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales passant par différentes approximation de simplification.

I.2. Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existe en *leitmotive* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [1].

I.3. Equation de Schrödinger

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

où : E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : son Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

dans laquelle les termes T_e , T_n , V_{e-e} , V_{n-n} et V_{n-e} correspondent respectivement :

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum I \nabla_I^2 \text{ et } T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum i \nabla_i^2 \text{ les termes d'énergie cinétique nucléaire et électronique.}$$

$V_{n-e} = \sum i, j \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ est le terme d'énergie potentiel d'attraction noyau-électrons ;

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum I \neq J \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ et $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum i \neq j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ sont respectivement les termes d'énergie potentiel de répulsion noyau-noyau et électron-électron.

Avec $Z_{(I,J)}$ est le nombre atomique des noyaux, et

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [2].

I.4. L'approximation de Born–Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux –noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [3]

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \quad (\text{I.3})$$

$$\text{Tel que : } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

Sachant que : H_e est l'Hamiltonien électronique.

Donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.5})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système.

$$\Psi_{\text{sys}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.6})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.5. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree, ou bien dite l'approximation des électrons libres consiste à chercher les fonctions propres de H [4].

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

I.6. L'approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants [5].

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\varphi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (I.7)$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater :

$$\varphi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N] \quad (I.8)$$

La fonction φ donnée par l'équation (I.8) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [6]

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées φ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde φ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par [7]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (j_{ij} - k_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \quad (I.9)$$

Le système d'équations (I.9) se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restent difficiles.

I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [8].

L'équation de Schrödinger traité précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg [9].

I.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

$$E = E [P(r)] \quad (I.10)$$

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.11)$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer $\rho_0(\vec{r})$ sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]\} = 0 \quad (I.12)$$

où μ est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.13)$$

I.9. Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham (1965) servent à résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham ont changé le système étudié d'un système d'électrons interactifs à un système d'électrons non interactifs, l'Hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [10] :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (I.14)$$

où : T_0 : est l'énergie cinétique des électrons non interactifs.

V_H : est le terme de Hartree d'interaction coulombienne.

V_{xc} : est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.15)$$

où: T_0 : est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant ,

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),

V_{xc} : est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [11]:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.16)$$

La densité exacte $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (I.17)$$

où les fonctions d'onde à une seule particule $\phi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham comme suit [11] :

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [12].

I.10. La fonctionnelle d'Echange-Corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

I.10.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I.19)$$

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

$\rho(\vec{r})$ [14]. Donc le potentiel V_{xc} devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.20)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (I.21)$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.22)$$

I.10.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer certains problèmes de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [15].

Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (I.23)$$

Bien que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par rapport au calcul de la LDA, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [11].

I.10.3. Le formalisme de l'approximation mBJ

Cette dernière catégorie correspond à l'utilisation d'une approximation semi-locale à un potentiel atomique de change exact et un terme de dépistage. Récemment, *F. Tran* et *P. Blaha* ont développé un potentiel local appelé le potentiel modifié de *Becke-Johnson* (mBJ), ce qui est probablement le premier potentiel local qui donne des bandes d'énergie comblant les lacunes d'expérimentation. Le potentiel de l'approche mBJ-LDA comme il est proposé par *F. Tran*, est une version paramétrée du potentiel optimisé de *Becke* et *Johnson* (BJ) dans le but à reproduire la forme de l'échange exact d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation LDA est ajoutée. L'échange-corrélation de *Becke-Johnson* modifié [16-19].

$$E_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c \left(E_x^{BR}(r) + (3-2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_c^{LDA} \quad (I.24)$$

où:

c : est un nombre fractionnaire réel

E_x^{BR} : c'est l'énergie potentielle d'échange de *Becke*(BR)

$\tau_{\sigma}(r)$: c'est la densité d'énergie cinétique

$\rho_{\sigma}(r)$: c'est la densité électronique [19,20].

La valeur de c est calculée auto-cohérente

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.25)$$

Où:

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

Par conséquent, le potentiel mBJ-LDA est basé sur un potentiel approximatif de *Slater* (comme approximation locale de *Hartree-Fock*) et un terme de filtrage de la densité, son gradient, et le Laplacien et la densité d'énergie cinétique comme entrée. La force des divers termes est déterminé à partir d'une moyenne de $(\nabla \rho / \rho)$ et donc pas d'entrée spécifique est nécessaire. De ce point, le formalisme de la mBJ-LDA, ce n'est pas une méthode semi-empirique, mais un Procédé de potentiel semi-local [19.20].

I.11. Méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [22] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (I.26)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (I.27)$$

La méthode FP-LAPW, développée par l'équipe de Schwarz, [23] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon RMT (MT = Muffin Tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les

deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I.1), sont décrits par différents types de bases :

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

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

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul [24].

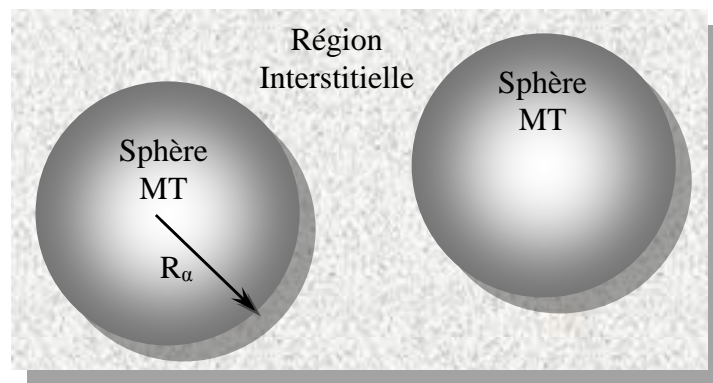


Figure I.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FPLAPW [25].

I.12. Le code Wien2K

Le code Wien2k représente une implémentation réussie de la méthode FPLAPW. Il a été développé par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs (voir la figure (I.2)).

La première version date de 1995 et était intitulée Wien95. Depuis l'année 2000 les versions s'intitulent désormais Wien2k, suivi du numéro de la version (le « k » pour kilo (donc 2k=2000) et donc notre millénaire. C'est un code multiplateformes, il marche bien sous PC (que sous station ou toute architecture parallèle (voir figure (1.6)).

Il permet actuellement de calculer les propriétés structurales (Paramètres du réseau, bulk modulus, constantes élastiques), électroniques (Structures de bande, densité d'état, densité de

charge, etc), magnétiques (Ferromagnétisme, antiferromagnétisme, magnétisme non colinéaire) et optiques (optique non-linéaire, spectroscopie) de la plus part des matériaux. Chaque nouvelle version intègre de nouvelles fonctionnelles (L(S)DA, GGA, LDA+U, GGA+U). Wien2K est en cette année 2008. D'autres améliorations sont à venir selon ses concepteurs [25].

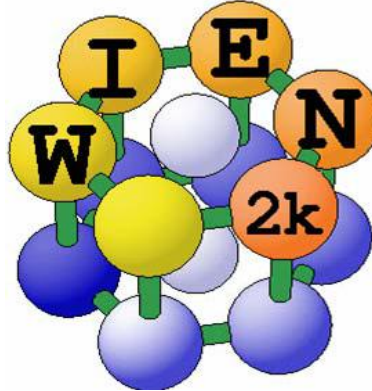


Figure I.2. Le Code Wien2k

WIEN2k est battit en différents sous-programmes indépendants qui sont liés par le CSHELLSCRIPT.

A. Initialisation : Pour effectuer le calcul des propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ tels que : le rayon muffin-tin, les opérations de symétrie du groupe, etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART: il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

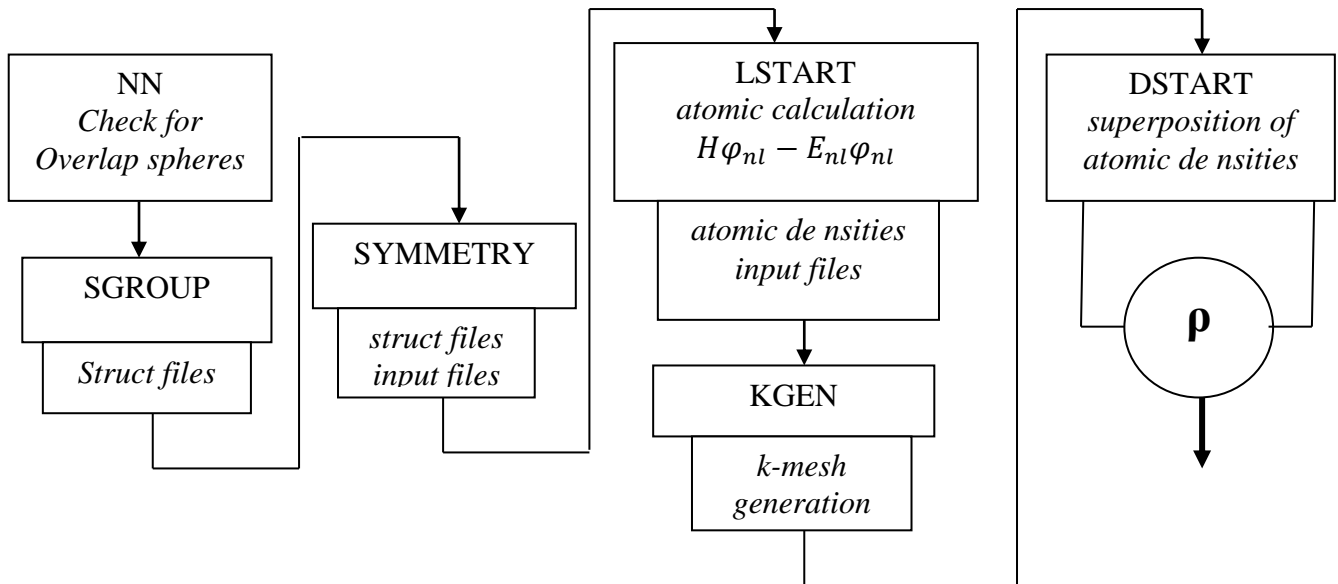


Figure I.3. Initialisation

B. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange les densités de valence et du coeur pour produire une nouvelle densité.

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint

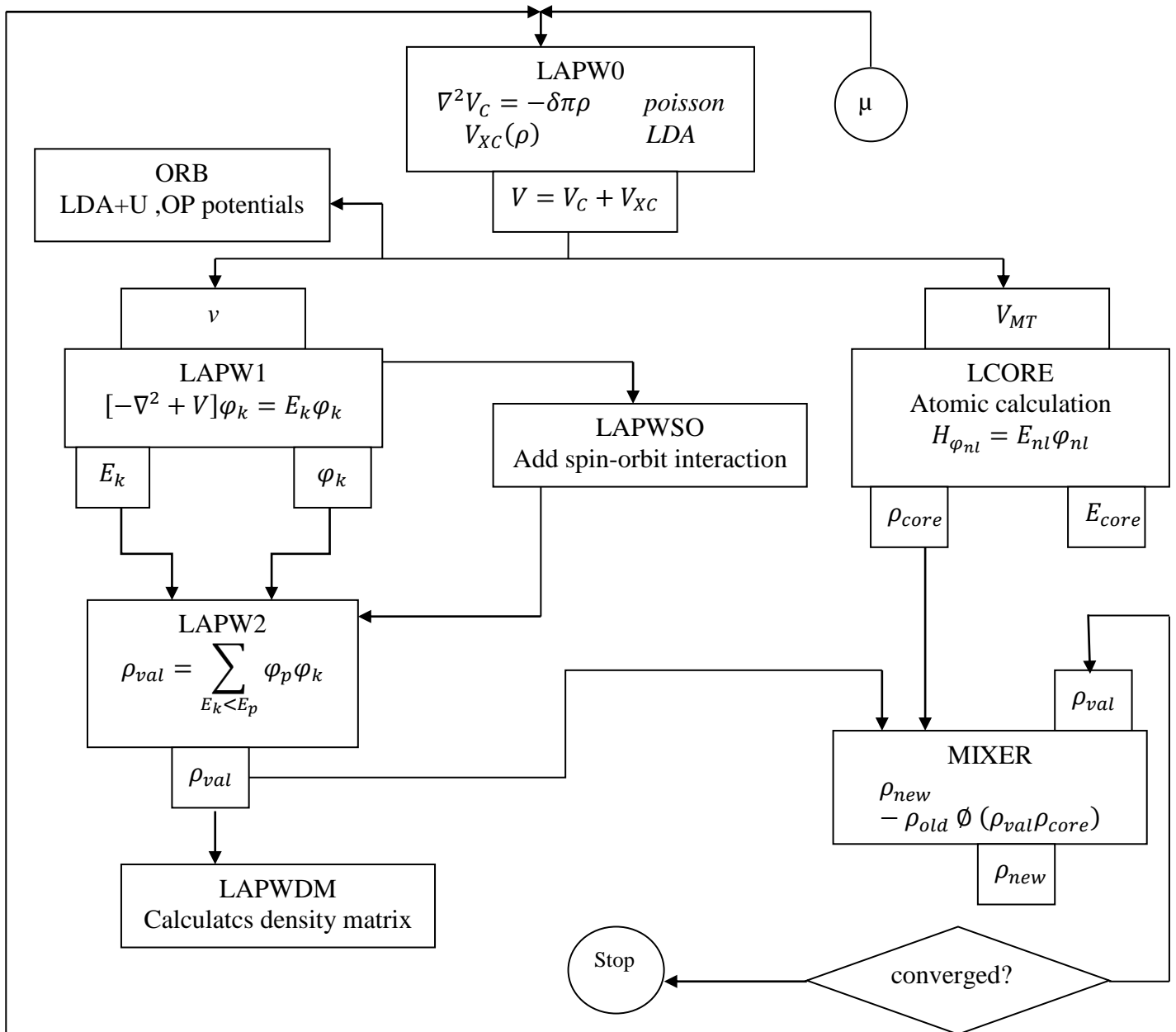


Figure I.4. Wien2K est en cette année 2008 à sa version fonctionne selon deux modes : le mode normal et le mode en architecture parallèle.

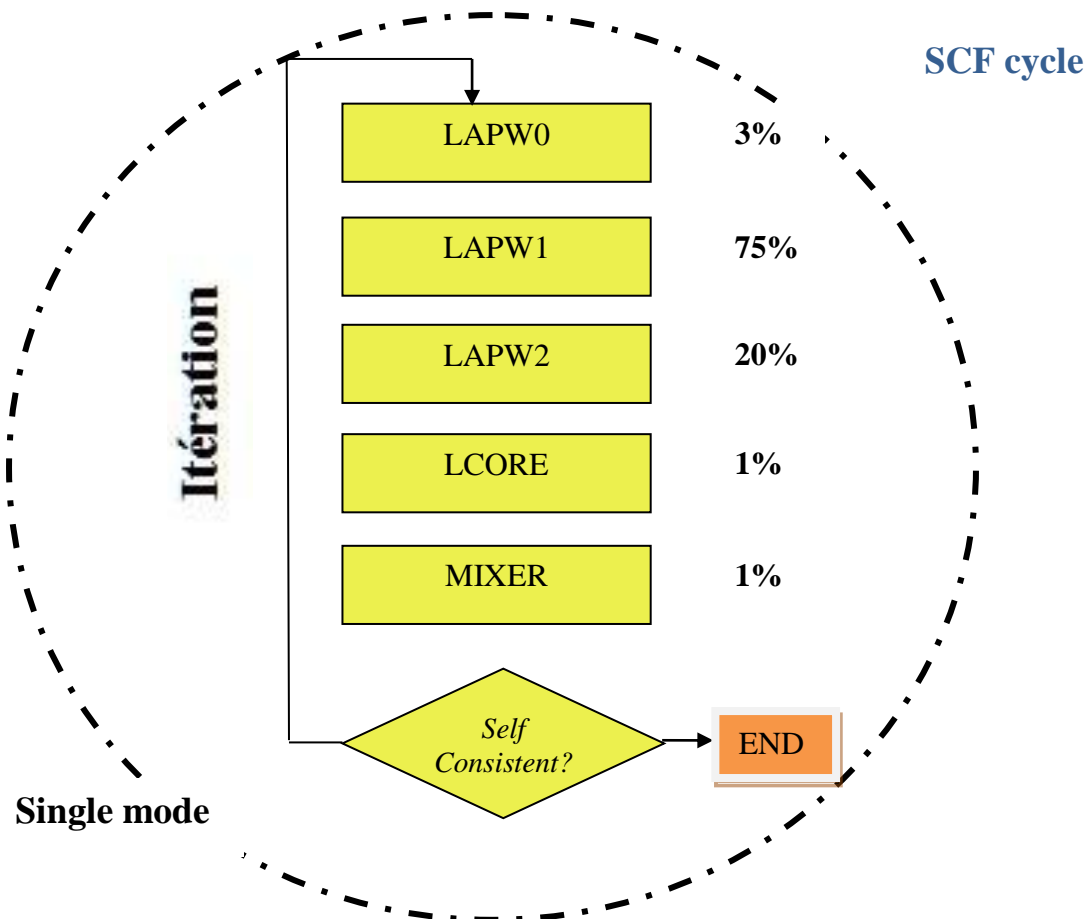


Figure I.5. Wien2k en mode normal

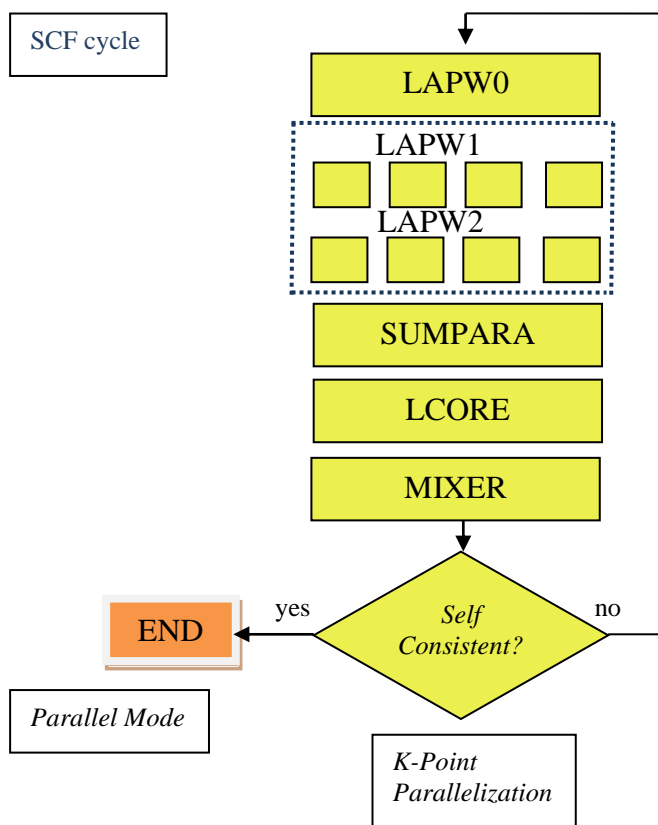


Figure I.6. Wien2k en mode parallèle

I.13. Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

Dans ce chapitre nous avons présenté théoriquement la méthode DFT-LAPW qui est l'une des méthodes ab initio les plus utilisées pour déterminer la structure d'un matériau avec précision, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.

I.14. Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] Adel F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, Thèse de doctorat, l'université de Bordeaux I
- [2] P. Kiréev, ' la physique des semi-conducteur ', Ed. Mir. Moscou (1979) zerarga fares
- [3] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87 (1927) 457.
- [4] D. R. Hartree, proc combridge philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [6] D. M. Ceperlry and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [7] R. G. PARR et W. YANG. Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [8] Y. Eisen, A. Shor, J. Cryst. Growth 184-185 (1998) 1302.
- [9] D.S. SHOLL, J. A. STECKEL, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [10] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. Phys. Rev.B, Vol 50, No15, (1994).
- [11] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by step introduction, (2004).
- [12] D.S. SHOLL, J. A. STECKEL, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [13] A.ROUABHIA, Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn), Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf (2010).
- [14] R. G. Parr et W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [15] J.A.White and D.M.Bird, Pys .Rev. B. 50(70):4957, Aug1994.
- [16] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [17] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011).
- [18] A. D. Becke, and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [19] Tilak Das, Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials, Thèse De Doctorat, Université De Nantes, (2012).
- [20] A. D. Becke, and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [21] K. Schwarz, Institute of Materials Chemistry, TU Vienne, Australia.
- [22] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett., 212 (1979) 662.
- [23] P. Riblet, thèse de Doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995.
- [24] B-E. N. Brahmi, thèse de Doctorat, Abou Bakr Bel-Kaid –Tlemcen– Algérie, 2013.

[25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna university of Technology – Vienna – Austria, 2001

Chapitre II
**Généralités sur les cellules
photovoltaïques**

II.1. Introduction

L'énergie solaire provient directement de la conversion d'une partie du rayonnement solaire en électricité. Cette conversion d'énergie est réalisée par les cellules dites photovoltaïques (PV) basées sur un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque. Dans ce chapitre, nous donnons un vue d'ensemble sur les cellules solaires photovoltaïques, leur principe de fonctionnement, différents types et propriétés électriques et le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque et on termine par les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

II.2. Historique de l'énergie photovoltaïque

Quelques dates importantes dans l'énergie photovoltaïque [1] :

- ✓ 1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.
- ✓ 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.
- ✓ 1954 : Trois chercheurs américains Chapin, Peason et Prince fabriquent une cellule Photovoltaïque.
- ✓ 1958 : Une cellule avec un rendement de 9 % ; les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
- ✓ 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université de Delaware.
- ✓ 1983 : La première voiture alimentée en énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en Australie.

II.3. Cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques est un composant composants optoélectroniques qui transforment directement la lumière solaire en électricité par un processus appelé «effet photovoltaïque», Les cellules PV sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs qui sont capables de conduire l'électricité ou de la transporter les cellules solaires fabriquées à l'heure actuelle sont au silicium cristallin, un semi-conducteur. Une des faces de la cellule est dopée n (par exemple du phosphore). L'autre est dopée p (par exemple du bore).Des électrodes métalliques sont placées sur les deux faces pour permettre de récolter les électrons et de réaliser un circuit électrique. La face supérieure de la cellule est traitée de manière à optimiser la quantité de lumière entrant dans la cellule au moyen de traitement de surface, par l'application d'une couche anti réflexion, et d'autre couche en verre pour l'étanchéité et la protection de la cellule. En fin les faces supérieure et inférieure sont équipées d'électrodes pour récolter les électrons [2].

II.4. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se produit lorsque les photons sont absorbés par un matériau. Ce matériau est composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif). Avec ce dopage, il y a un champ électrique dans le matériau permanent (car les aimants ont des champs magnétiques permanents). Lorsqu'un photon incident (particule de lumière) interagit avec les électrons du matériau, libérant leur énergie ($h\nu$) un électron qui se trouve libéré de sa bande de valence et est donc soumis à un champ électrique inhérent. Sous l'action de ce champ, les électrons migrent vers la surface supérieure, laissant place à des trous qui migrent en sens inverse. Les électrodes sont placées sur la partie supérieure et le fond peut collecter des électrons et leur faire faire des travaux électriques. Le trou à l'avant est ajouté, ce qui crée un courant électrique [2].

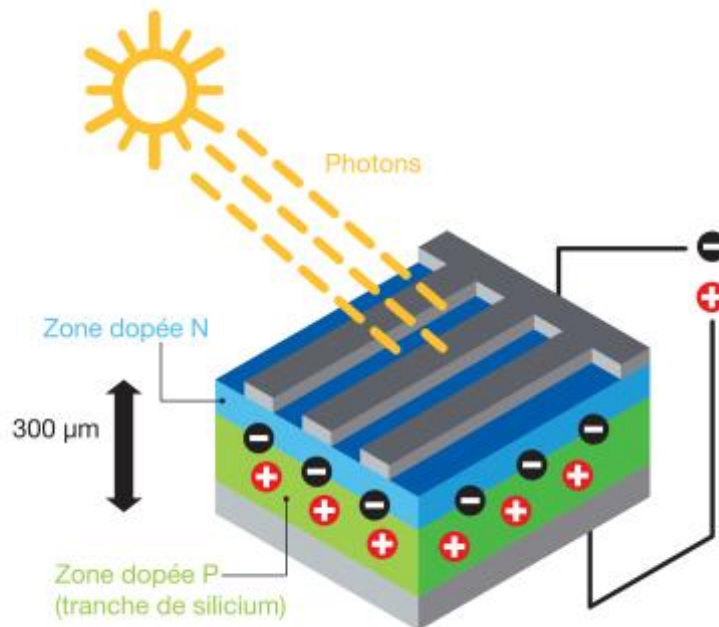


Figure II.1. Schéma d'une jonction PN

II.5. Rendement

L'efficacité de la cellule PV est l'un des critères de qualité de tels capteurs. La mesure se fait en fixant un spectre selon des critères précis, une pression et température de fonctionnement.

Conversion énergétique globale des photons en électrons en électricité. Alimenté par des cellules PV et 1000 W/m^2 pour un éclairage de type AM1.5. Les rendements dépendent des matériaux utilisés et des pertes liées à la technologie mise en œuvre utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques. Parmi les matériaux les plus utilisés, en raison de son faible coût, le silicium (Si) est disponible sous diverses formes cristallines (monocristal, poly-cristallin ou amorphe) [3].

II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque peut être représentée comme une photodiode plate, quand un photon de lumière, heurte un atome sur la partie négative de cette diode, elle excite un électron et l'arrache de sa structure moléculaire, créant un électron libre sur cette partie. Les cellules solaires sont fabriquées de manière à ce que cet électron libre ne puisse pas se recombinaison.

Il est facile d'utiliser des atomes chargés positivement, avant qu'il ne fasse un travail utile dans les circuits externes. Comme les cellules chimiques, les cellules photovoltaïques produiront courant continu, mais l'énergie qu'il produira sera principalement basée sur La lumière reçue par la cellule solaire est représentée sur la figure ci-dessous [4]:

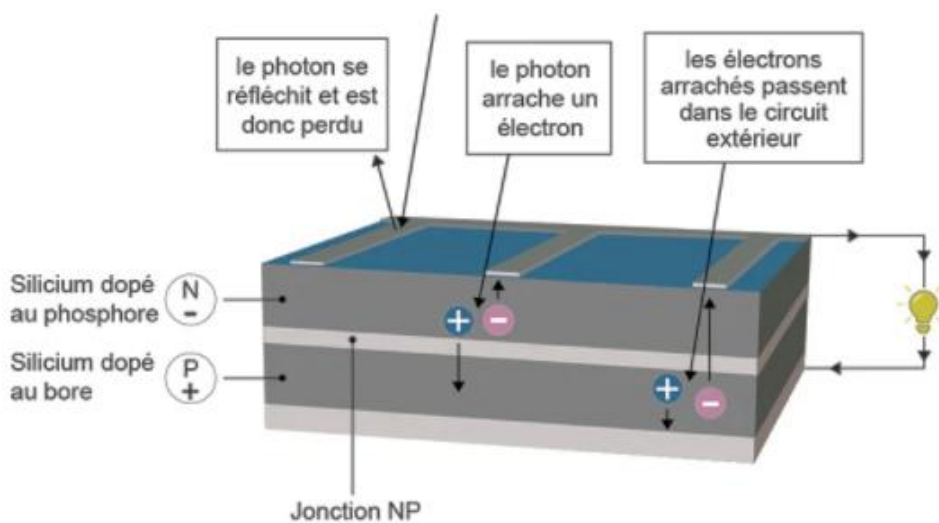


Figure II.2. Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque

II.7. Les technologies des cellules photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque fait appel généralement à une des technologies suivantes :

II.7.1. Silicium monocristallin

La cellule en silicium monocristallin est constituée de silicium qui a été commandé à partir d'un monocristal. Ce matériau est extrait directement d'un lingot recristallisé à haute température. Il est ensuite coupé en petits morceaux, Ce sont les cellules la couleur est généralement un bleu constant.

- **Avantages :** Meilleur rendement.
- **Inconvénients :** Plus cher que le polycristallin - Rendement faible sous un faible éclairement.



Figure II.3. Cellule en silicium monocristallin.

II.7.2. Silicium poly-cristallin

Aujourd'hui, le silicium multicristallin (polycristallin) est la technologie la plus sophistiquée. Elle représente à elle seule environ la moitié du marché. Ces cellules sont réalisées par coulée de cristaux de silicium, ce qui donne une structure hétérogène. Ses performances sont un peu inférieures à celles du silicium monocristallin, comprises entre 10% et 14% selon les fabricants. D'autre part, parce que sa production est nettement plus facile, ses coûts de production sont plus faibles [16].

- **Avantages :** Bon rendement - Moins cher.
- **Inconvénients :** Rendement faible sous un faible éclairement.



Figure II.4. Cellule en silicium Polycristallin.

II.7.3. Silicium amorphe

Le silicium est déposé en couche mince sur une plaque de verre ou autre support souple. L'organisation irrégulière de ses atomes le rend moins semi-conducteur. Les cellules amorphes sont utilisées lorsque très peu d'énergie est nécessaire. Ils se caractérisent par un coefficient d'absorption élevé, autorisant des épaisseurs très fines, En revanche, son efficacité de conversion

est très faible (de 7% à 10%), et les cellules ont tendance à se dégrader plus rapidement lorsqu'elles sont exposées à la lumière [5].

- **Avantages :** Souple - Fonctionnent avec un éclairage faible

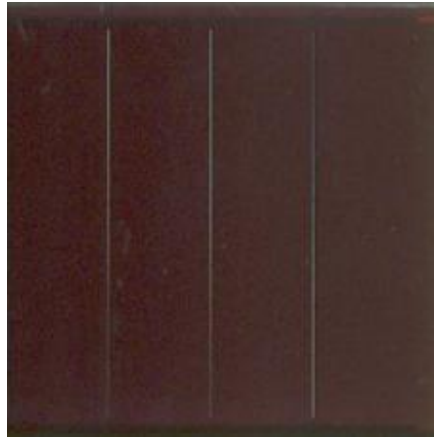


Figure II.5. Cellule en silicium amorphe.

- **Inconvénients :** Moins sensible aux températures élevées - Rendement faible en plein soleil

II.8. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque

La caractéristique courant-tension I représente la performance de la cellule solaire. Ce dernier offre une lecture claire des facteurs décrivant l'énergie solaire de la cellule, tels que l'efficacité de la cellule, les types de résistance parasite et le facteur de forme. Dans l'obscurité, le courant est mesuré en fonction de la tension appliquée.

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque peuvent être schématisées ci- dessous:

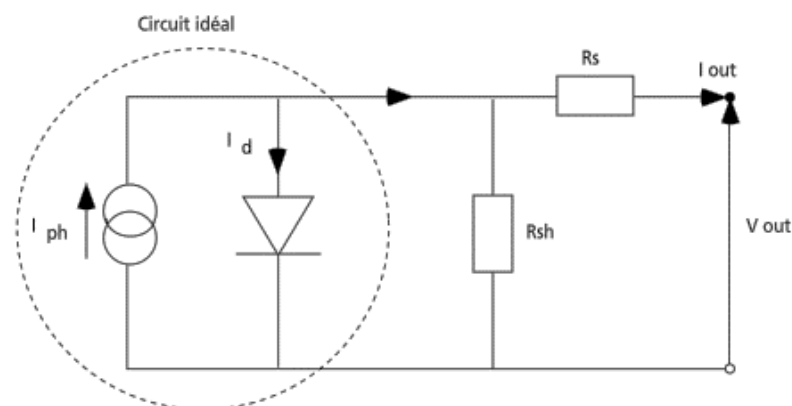


Figure II.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

- I_{ph} : Photo courant produit.
- I_{out} : Courant fournie par la cellule [A].
- V_{out} : Tension aux bornes de la jonction [V].
- R_s : Résistance série [W].
- R_{sh} : Résistance shunt (ou parallèle) [W].

II.8.1. Le courant de court-circuit I_{cc}

C'est le courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (avec $V=0$ dans le circuit équivalent). Elle croît linéairement avec l'intensité d'éclairement de la cellule et est affectée par la surface éclairée [6].

$$I_{cc} = I_{ph} - I_{sa} [exp ((I_{cc} * R_s) / (nKT) - 1) - (I_{cc} * R_s) / R_{sh}] \quad (II.1)$$

II.8.2. Tension de circuit-ouvert V_{oc}

Lorsque le courant traversant la cellule est nul, la tension de circuit ouvert est atteinte elle est déterminée à partir de l'équation de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque par l'expression :

$$V_{oc} = KT/q \cdot \ln (I_{cc} / I_{sa} + 1) \quad (II.2)$$

q : Charge de l'électron = 1.602×10^{-19} Coulomb

k : Constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K

T : Température effective de la cellule [Kelvin].

I_{sa} : courant de saturation.

II.8.3. Le facteur de forme FF

Le facteur de forme FF, également appelé facteur de courbe ou facteur de remplissage (facteur de remplissage), est le rapport de la puissance maximale produite par la cellule P_{max} (I_{opt}, V_{opt}) au produit du courant de court-circuit I_{sc} par le tension de circuit V_{co} (c'est-à-dire la puissance maximale d'une cellule idéale). Le facteur de forme reflète la qualité de la cellule ; plus elle est proche de l'unité, plus la cellule est efficace.

Pour des cellules efficaces, il est de l'ordre de 0.7; elle diminue avec la température et l'exprime ainsi [17]:

$$FF = P_{max} / I_{cc} V_{co} = I_{max} \times V_{max} / I_{cc} V_{co} \quad (II.3)$$

II.8.4. Le rendement de conversion η

La performance de conversion est décrite parce que le rapport entre le plus d'électricité produit par la cellule PV et la puissance du rayonnement solaire [7] incident :

$$\eta = FF \times V_{co} \times I_{cc} / E \times S \quad (\text{II.4})$$

Si S est la surface de la cellule (en m^2) et E est l'éclairement (en W/m^2).

II.8.5. Puissance maximale d'une cellule PV

Lorsque le produit ($V \times I$) est le plus élevé, la puissance de sortie d'une cellule solaire est maximale. Si V_{\max} et I_{\max} sont respectivement la tension et l'intensité maximales, la puissance maximale est la taille du plus grand rectangle de côtés V_{\max} et I_{\max} pouvant s'inscrire sous la courbe de la Fig. II.7.

$$P_{\max} = V_{\max} \times I_{\max} = V_{pm} \times I_{pm} \quad (\text{II.5})$$

P_{\max} (W) : La puissance fournie par la cellule PV.

V_{co} (V) : La tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule PV.

I_{cc} (A) : L'intensité de court-circuit débitée par la cellule PV.

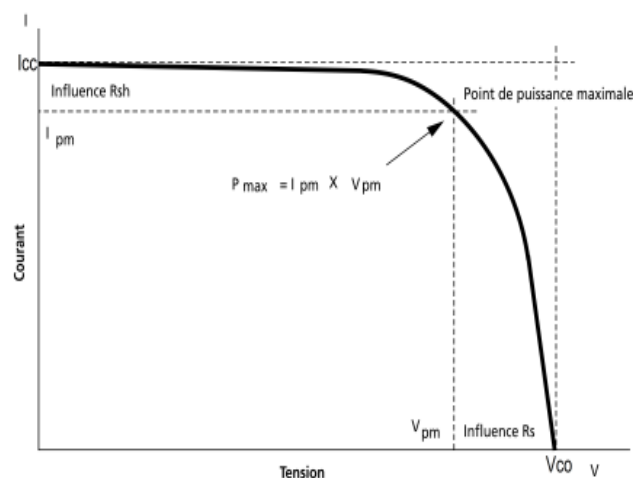


Figure II.7. Caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

La performance de conversion est décrite parce que le rapport entre le plus d'électricité produit par la cellule PV et la puissance du rayonnement solaire incident.

II.9. Module photovoltaïque

Les cellules solaires rondes ou carrées sont les éléments de base des systèmes photovoltaïques. Un groupe de cellules constitue un module solaire dans un module, ces cellules sont connectées entre eux forment un string PV [4].

II.9.1. Association des cellules photovoltaïques en série

Lors de l'ajout des cellules ou des modules identiques en série, La tension augmente proportionnellement au nombre de cellules [4].

$$V_{ocN_s} = N_s \times V_{oc} \quad (\text{II.6})$$

$$I_{cc} = I_{ccN_s}$$

Avec :

V_{ocN_s} : Somme des tensions en circuit-ouvert en série ;

I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série ;

N_s : Nombre des cellules en série

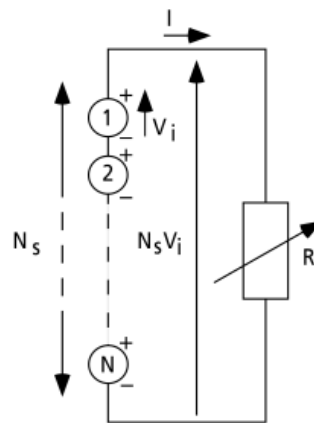


Figure II.8. Cellules identiques en série.

II.9.2. Association des cellules photovoltaïques en parallèle

Lors du réglage des modules identiques en parallèle, la tension de la branche est égale à la tension de chaque module mais l'intensité du courant augmente au nombre de modules [4].

$$I_{ccN_p} = N_p \times I_{cc}$$

$$V_{oc} = V_{ocN_p}$$

Avec :

I_{ccN_p} : Sommes des courants en court-circuit en parallèle ;

I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série ;

N_s : Nombre des cellules en parallèle.

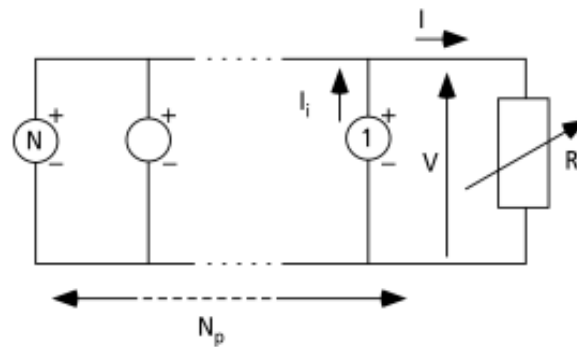


Figure II.9. Cellules identiques en parallèle.

II.10. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire

Les systèmes photovoltaïques présentent un grand nombre d'avantages et d'inconvénients qui sont :

❖ **Avantage** [13].

- Ils sont de fonctionnements sûrs, non polluants et silencieux.
- Ils sont très fiables.
- Ils n'exigent presque aucun entretien.
- Ils fonctionnent de façon rentable dans les régions éloignées et dans de nombreuses applications résidentielles et commerciales.
- Ils sont flexibles et peuvent être élargis à n'importe quel moment pour répondre à vos besoins en matière d'électricité.
- Ils vous donnent une autonomie accrue - fonctionnement indépendant du réseau ou système de secours pendant les pannes d'électricité.

❖ **Inconvénients** [14].

- La production de modules solaires est un processus de haute technologie qui nécessite d'importants investissements.
- Tributaire des conditions météorologiques.
- Lorsque le stockage chimique de l'énergie électrique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur augmente.- Difficile à stocker,
- Le stockage de l'énergie électrique continue de poser plusieurs défis.
- Le faible rendement des panneaux photovoltaïques s'explique par le fonctionnement même des cellules. Pour arriver à déplacer un électron, il faut que l'énergie du rayonnement soit au moins égale à 1 eV

II.11. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

II.11.1. Historique

En 1907, la coexistence de la conductivité électrique avec la transparence optique dans le visible est démontrée pour la première fois sur des couches d'oxyde de cadmium (CdO). Les progrès dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont émergé que dans les années 1930 et 1940, avec deux brevets relatifs à l'oxyde d'étain non dopé et dopé (SnO₂) déposés en 1931 et 1942, respectivement.

II.11.2. Définition d'un matériau TCO.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des substances brillantes dans de nombreux domaines. L'existence de leur double atout, conductivité électrique, en fait des candidats idéaux pour des candidatures en photovoltaïque et optoélectronique [8].

Transparent et semi-conducteur en même temps est basé soit sur un niveau Donneurs près de la bande de conduction ou accepteurs vers le haut de la bande de valence Dans ce cas, un photon visible manque d'énergie pour activer les électrons sont transférés de la bande de valence à la bande de conduction. D'autre part, il a beaucoup d'énergie. Dans le cas du TCO, pour stimuler les électrons du niveau donneur à la bande de conduction de type n ou, dans le cas de, pour stimuler les électrons de la bande de valence au niveau de l'accepteur TCO du type p. [9].

II.11.3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs TCO

Le meilleur TCO pour chaque application est celui avec une bonne transparence optiquement dans le visible et une forte conductivité électrique. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité et le coût sont tous des aspects qui peuvent avoir un impact sur la sélection d'un matériau transparent conducteur à des fins uniques [8].

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite Fm) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A [12].

$$Q = \sigma/A = - \{r \ln(T + R)\}^{-1} = T. \sigma. D \quad (\text{II.6})$$

- σ [S·m⁻¹] conductivité électrique.
- A [cm⁻¹] coefficient d'absorption.
- r [Ω] résistance carré.
- T [%] transmission totale dans le visible.
- R [%] réflectivité totale dans le visible.
- d [cm] épaisseur du film.

II.11.4. Les propriétés des TCO

II.11.4.1. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents sont étudiées depuis de nombreuses années.

1970. Ces propriétés électriques sont décrites par des semi-conducteurs à large bande interdite [8]

➤ Les propriétés de transport des TCO

Recherche sur les oxydes semi-conducteurs montrent que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par dopage. En effet, ces Deux phénomènes produisent une conduction de type n[8].

➤ La conductivité.

Les propriétés physiques des semi-conducteurs à large bande interdite décrivent les propriétés électriques des TCO. Cette Conductivité δ en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\delta = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{II.7})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation : $R_s = \rho/d$

Certains TCO ont des propriétés intrinsèques qui en font des conducteurs de type n.

➤ La mobilité

En termes de qualités électriques, augmenter la mobilité est un autre moyen d'améliorer la conductivité. Cependant, la mobilité étant intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion, elle ne peut pas être directement réglée. Lorsque la concentration de porteurs augmente, ces processus limitent généralement les mouvements.

Par conséquent, la mobilité est une caractéristique essentielle déterminant la conductivité. Pour qu'un matériau soit conducteur, il doit avoir une certaine densité de porteurs dite concentration critique, notée n_c ; en dessous de n_c , la substance est considérée comme isolante, et au-dessus de n_c , le matériau est considéré comme conducteur. Le critère utilisé pour déterminer n_c est connu sous le nom de critère de Mott et il est défini comme suit [10] : $N_c = 1/3 \cdot a^* \approx 0,25$

Ou a^* est le rayon de Bohr effectif du matériau, égale à 1,35 nm.

La concentration des porteurs de charge d'un TCO est comprise entre 10^{20} et 10^{21}cm^{-3}

II.11.4.2. Propriétés optiques

Les caractéristiques optiques sont étudiées dans une large gamme de longueurs d'onde (UV-IR) pour observer la dépendance en fréquence de ces caractéristiques.

Le spectre de transmission habituel d'un film TCO est illustré à la figure ci-dessous, et il est divisé en trois régions distinctes : absorbant, transmetteur et réfléchissant [11].

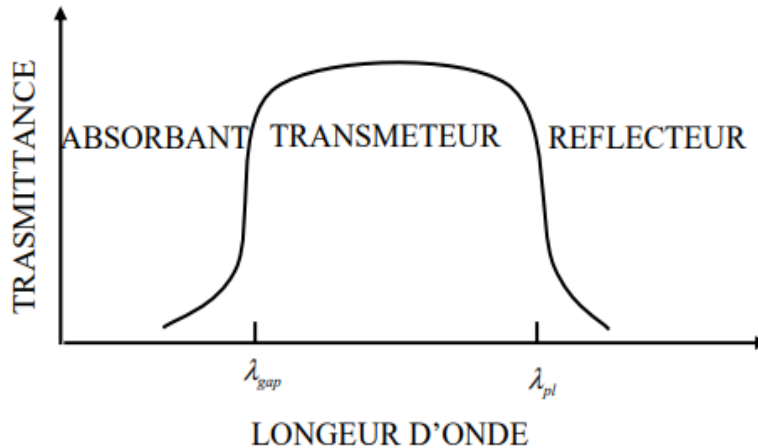


Figure II.10. Dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec λ_{gap} et λ_{pl} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électron libre, respectivement.

Il a été démontré que la variation des caractéristiques électriques a un effet sur les qualités optiques. La limite d'absorption change vers des petites longueurs d'onde plus élevées (énergies plus élevées) à mesure que la concentration de porteurs augmente, indiquant une augmentation de l'écart.

L'augmentation de l'écart est généralement attribuée à l'effet Burstein-Moss, qui signale que les états les plus bas de la bande de conduction sont remplis. Lorsque la concentration de porteurs dépasse la concentration critique $n_c = n_c$, les états les plus bas de la bande de conduction sont remplis, provoquant une augmentation effective de l'écart.

II.11.5. Types de TCO

En termes de polarité des porteurs de charge, il existe deux types de TCO. Les TCO sont dits de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons, et de "type p" si les porteurs de charge sont des trous. TCO bien connus et couramment utilisés Les matériaux de type n les plus simples, tels que (In_2O_3 ; SnO_2 ; ZnO), et leurs performances Les dérivés du talc (InO_3 : $\text{Sn}(\text{ITO})$), (SnO_2 : $\text{F}(\text{FTO})$), (ZnO : $\text{Al}(\text{AZO})$) sont tous des exemples de ces matériaux de type n.

Tableau II.1. Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible

Matériau	Épaisseur (nm)	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	T (%)
ITO	300	11000	92
ZnO : Al	500	5000	85
ZnO : Al	200	8000	90
ZnO : Ga	600	4000	90
SnO ₂ : F	400	2000	87
CdO : Ga	300	110	80
TiO ₂ : Nb	250	200	75

Bien que les TCO de type p soient rares, les meilleurs d'entre eux fonctionnent bien moins bien que les TCO de type n. Ces matériaux, notamment au niveau de la résistivité, sont majoritairement de l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et ses dérivés mixtes CuMO₂ (ou M = Al, Ga, In, Y, Sc) ou des phases mixtes comme SrCu₂O₂ (SCO)

Tableau II.2. Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques

Composé	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	E _g (eV)
CuAlO ₂	1	3.5
CuBO ₂	1.65	4.5
CuCrO ₂ : Mg	200	3.1
CuGaO ₂	6.3×10 ⁻²	3.6
CuInO ₂ : Ca	2.8×10 ⁻³	3.9
CuScO ₂	30	3.3
CuYO ₂ : Ca	1	3.5

II.11.6. Les matériaux TCO les plus utilisés

Cela ressort clairement de la discussion sur la large gamme d'applications qui utilisent le TCO. Il existe plusieurs matériaux qui relèvent de la catégorie TCO, chacun avec son propre ensemble de caractéristiques électriques et optiques adaptées à un usage spécifique.

Il existe une variété de systèmes d'oxydes binaires avec des caractéristiques TCO exceptionnelles qui sont produits principalement à partir de blocs p de métaux lourds[8].

- Les Oxydes binaires : In_2O_3 , ZnO , CdO , Ga_2O_3 , Ti_2O_3 , PbO_2 , Sb_2O_5
- Les Oxydes de métaux de transition ternaires tels que : Cd_2SnO_4 , $CdSnO_3$, $CdIn_2O_4$, Zn_2SnO_4 , $MgIn_2O_4$, $CdSb_2O_6$, $ZnSnO_3$, $GaInO_3$, $Zn_2In_2O_5$, $In_4Sn_3O_{12}$

II.11.7. Différents types de défauts dans les TCO

La présence de défauts dans le TCO est déterminée par la technique de développement et les conditions dans lesquelles ces matériaux sont produits. Voici quelques-uns des défauts que l'on peut trouver [10] :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

II.11.8. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCO sont des matériaux couramment utilisés car de nombreuses applications nécessitent à la fois une transparence optique et une conductivité électrique. Certains de ces programmes sont énumérés ci-dessous [11]:

- écran plat.
- fenêtre antigel.
- miroirs et fenêtres électrochromiques.
- écran de contrôle tactile.
- protection électromagnétique.
- dissipation des charges électrostatiques.

II.12. Les delafossites

Lors de l'étude d'un échantillon de graphite sibérien en 1873, Charles Friedel découvre un oxyde mixte de cuivre et de fer, $CuFeO_2$. Ce minéral a été nommé Delafossite d'après le minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafos.

Delafosse. Les études de Rogers ont prouvé plus tard la présence de ce minéral dans un minéral.

Il existe un grand nombre de mines de cuivre aux États-Unis.

La structure cristalline est delafossite a été découverte en 1935 sur un échantillon synthétique par Soller et Thompson, puis validé par Pabst sur un spécimen authentique. Ce n'est qu'en 1997 que les scientifiques se sont intéressés à ces produits chimiques. Suite à l'étude de Kawazoe et al., la structure de delafossite a éclaté [20].

II.12.1. La structure Delafossite

Les composés Delafossites ABO_2 appartiennent à la famille des oxydes ternaires dans cette structure (Figure 11), le cation A est associé linéairement à deux oxygènes et occupé par un cation d'un métal noble dont son état d'oxydation est $1+$; tel que Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ ou Pd^+ . Le cation B occupe les sites octaédriques de doubles plans d'empilement compact d'atome d'oxygène BO_6 , avec un cation centré d'un métal dont son état d'oxydation est $3+$ comme : les métaux du bloc-p (Ga, In et Al...), les métaux de transitions (Fe, Co et Y...), les éléments de terres rares (La, Nd et Eu...). La particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B peut varier de celui de l'aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$) à celui du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$) entraînant une augmentation importante du volume de maille

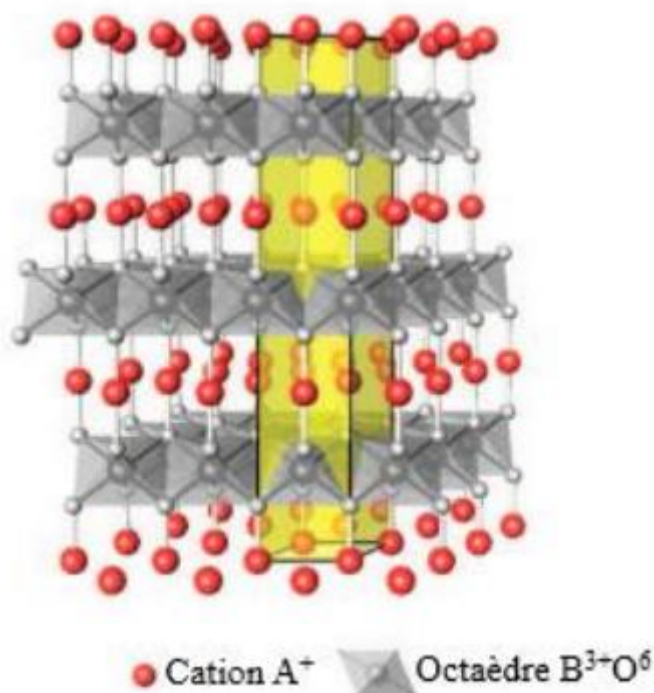


Figure II.11. Représentation du cation A^+ et l'octaèdre $B^{3+}O_6$ de la structure Delafossite

La structure Delafossite (Figure I.3) peut être visualisée comme une alternance de couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+

est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres BO_6 supérieure et inférieure. Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'oxygènes.

Deux polytypes sont essentiellement formés [20] :

- Polytype rhomboédrique 3R (Figure 12.a), le plus fréquemment rencontré.
- Polytype hexagonal 2H (Figure 12.b), seulement quelques Delafossites le présentent comme : $CuAlO_2$, $CuScO_2$ ou encore $CuYO$. Un polytype 6H a également été rapporté pour les Delafossites $AgFeO_2$, $AgCoO_2$ et $AgCrO$. Notons qu'il est aussi possible d'obtenir d'autres composés de deux cations B différents possédant des états d'oxydation différents comme : $AB_{1-x}B'_xO_2$ où B est un métal bivalent et B' un métal tétravalent

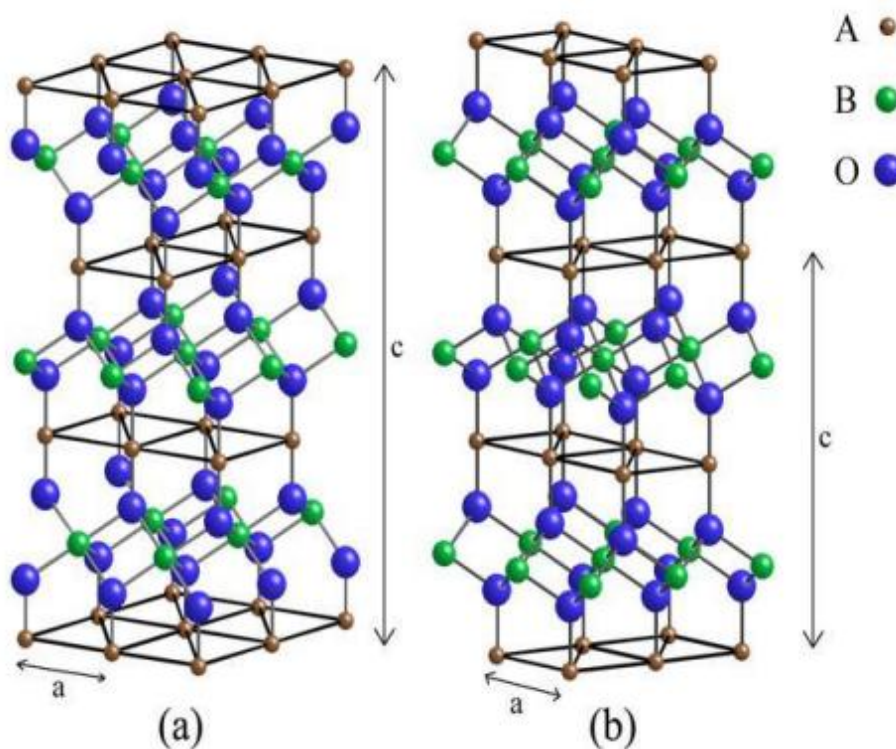


Figure II.12. Structure Delafossite ABO_2 (a) Polytype rhomboédrique 3R, (b) Polytype hexagonal 2H

II.12.2. Propriétés électriques des Delafossites

Selon leur composition, les composés de delafossite peuvent présenter une variété de caractéristiques électriques [20].

Lorsque le cation A est le platine ou le palladium (tel que $PtCoO_2$ et $PdCoO_2$) le cation A est conducteur lorsque le cation A est du cuivre ou de l'argent (comme $AgMO_2$ et $CuMO_2$) le cation A est un semi-conducteur.

Selon le modèle présenté par Rogers, Shannon et Prewitt sur la structure de bande des oxydes de delafossite ABO_2 , qui a ensuite été complété par un certain nombre d'écrivains.

La dominance des orbitales d du cation A à l'intérieur de la bande de valence a été prouvée accompagnée d'une diminution de la contribution des orbitales s de ce cation identique.

La participation à la conduction des cations B est proportionnelle à la taille de ces derniers. En effet, Buljan et ses collègues ont démontré que les cations de petite taille tels que Al^{+3} et Ga^{+3} dans $CuAlO_2$ et $CuGaO_2$ étaient électroniquement inactifs, mais dans $CuYO_2$, la largeur de l'écart E_g est contrôlée par les états 4d de Y^{3+} trouvés au bas de la bande de conduction.

De plus, le degré de remplissage des orbitales d détermine la méthode de conduction d'un matériau. Les composés ayant une structure Delafossite peuvent être séparés en deux classes, ce qui démontre parfaitement cet impact. Le premier groupe : Discute des composés dans lesquels le cation A a la configuration électronique d ($PtMO_2$ et $PdMO_2$). L'orbitale hybride dz^2-s est formée d'orbitales est d à moitié remplies, permettant une conduction de type métallique.

Le deuxième groupe : Comme le cation A a une configuration électronique d ($CuBO_2$ et $AgBO_2$), l'orbitale dz^2-s est remplie et ces composés présentent des caractéristiques de type semi-conducteur. La coordination du cuivre avec l'oxyde améliore la conductivité de type p ($CuAlO_2$), mais les couches d'octaèdre BO_6 facilitent la conduction de type n si le cation B est un métal lourd du bloc p.

Tableau II.3. Les propriétés électriques de quelques composés delafossites.

Composition	Forme	σ ($\Omega.cm$)-1	Type	μ ($cm^2/V s$)
$CuAlO_2$	Bulk	0.36	P	0.1-0.4
$CuAlO_2$	Film	0.015-2	p	0.13-10
$CuFeO_2$	Bulk	1.9×10^{-5}	n	1×10^{-6}
$CuGaO_2$	Bulk	5.6×10^{-3}	P	0.1
$CuGaO_2$	Film	$5.6-6.3 \times 10^{-3}$	p	0.23

II.12.3. Propriétés optiques des delafossite

La largeur d'écart (E_g) est l'exigence de base de la transparence optique car si elle est supérieure ou égale à l'énergie maximale d'un photon dans le domaine visible (3.1 eV), c'est-à-dire proche de la région ultra-violette, l'électron présent dans la bande de valence peut en fait absorber un photon "visible". La substance devient alors translucide. Étant donné que l'écart E_g est généré par le cation A et dépend également du rayon du cation B, il est prédit que l'augmentation de la taille du cation B le diminue [20].

Tableau II.4. Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de delafossite

Matériau (Oxyde)	E_g (eV)	T % (~ 500 nm)
CuAlO₂	3.50	70-90
CuGaO₂	3.60	70-80
CuGaO₂	3.40	70
CuGaO₂	3.72	-
CuYO₂	3.50	60
CuYO₂:Ca	3.50	50
CuFeO₂	2.03	-
CuCrO₂:Ca	3.35	-
CuScO_{2+x}	3.30	40
CuScO₂	3.70	70
CuInO₂:Ca	3.90	50-70
CuInO₂:Sn	3.90	50-70
AgCoO₂	4.15	40-60
AgInO₂	4.20	80
AgInO₂:Sn	4.1-4.4	70-80

II.13. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue quelques idées générales sur les énergies renouvelables. Nos recherches se sont concentrées sur l'énergie photovoltaïque, qui est la source d'énergie la plus intéressante et dont le potentiel est énorme.

Ensuite, nous avons expliqué le principe de fonctionnement de la cellule solaire et ses systèmes, puis nous avons présenté Les oxydes transparents conducteurs et les propriétés des TCO et les matériaux TCO les plus utilisés nous avons également défini Nous avons fini de parler des delafossites.

II.14. Références bibliographiques du Chapitre II.

- [1] Boukhers Djamil < optimisation d'un système d'énergie photovoltaïque application au pompage > Mémoire de magister en électrotechnique, Université Mentouri de Constantine.
- [2] Meghellet Manine et Hocine Lynda <contribution à l'étude d'un système photovoltaïque > Mémoire de Master, Université colonel Akli Mohand-Oulhadj de Bouira.
- [3] Wassila Issaadi <alimentation d'un moteur à courant continu par une source photovoltaïque > Mémoire de Master, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [4] Berrian Djaber et Bouzaghrou Sedik <développement des modèles mathématiques d'un générateur photovoltaïque d'efficacité > Mémoire de Master, USTB d'Alger.
- [5] Othmane Benseddik < Etude et optimisation du fonctionnement d'un system photovoltaïque> Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah de Ouargla.
- [6] Bouzegane Mhenna et Gaouaoui Ferhat < alimentation d'un moteur à courant continu par une source photovoltaïque > Mémoire de Master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [7] Arras Aida < caractérisation des cellules photovoltaïques à base d'hétérojonction de silicium a-Si/c-Si > Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [8] Ababou Abir < Etude des différentes propriétés électronique et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type delafossite > Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.
- [9] Bouaraba Fazia < Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) > Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [10] Hayat Mechiche <Etude de la structure à multicouches d'oxydes transparents conducteurs pour application photovoltaïque > Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [11] Medjnoun Kahina <Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche> Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [12] Fayssal Ynineb <contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) > Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine.
- [13] Abdallah Jelali <Interconnexion d'un système photovoltaïque sur le réseau électrique> Université du Québec à trois-rivières, Canada.
- [14] Amara Karima < Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1mw) interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension> Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

- [15] Bounar Islam et Zaoui Abderrahim < Etude expérimentale évaluant l'effet de la poussière sur les performances des panneaux hybrides PV/t > Mémoire de Master, Université Mohamed seddik Ben Yahia – Jijel.
- [16] Helali Kamelia <Modélisation d'une cellule photovoltaïque : étude comparative> Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [17] Korichi Taki Eddine < Modélisation et commande d'un système photovoltaïque connecté au réseau électrique > Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.
- [18] Bouanani Boualem < Etude technologique et électrique des cellules solaires en couches minces à hétérojonctions ZnO/CdS/CIGS utilisant le logiciel atlas de Silvaco > Mémoire de Magister, Université djillali liabès de Sidi Bel Abbés.
- [19] Nouioua Rima <Synthèse électrochimique, caractérisation et application d'oxyde de cuivre CuO de type « p » > Mémoire de Master, Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj.
- [20] Mimoune Lilia Yasmine <Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO₂ élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques> Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (paramètres de réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée B'), les propriétés électroniques (gap énergétique et structure de bandes) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction) de composé ternaire $3R\text{-CuGaO}_2$ dans la phase delafossite.

Nous avons comparé nos résultats obtenus avec d'autres études expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

III.2. Détail de calculs

$3R\text{-CuGaO}_2$ est un oxyde ternaire de la famille I-III-VI₂ qui peut se cristalliser souvent dans la structure delafossite (voir la Fig. 1) avec un caractère de liaison tétraédrique [1, 2]. Le groupe d'espace associé à cette structure est #166 : Hermann-Mauguin symbole : $R\bar{3}m$

Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul Wien2K [3] utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW [4], basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à pression de 0 GPa et de température de 0 K. Les approximations LDA et GGA [5] et la version modifiée de l'mBJ (modified Becke-Johnson) sont utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Les calculs sont semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).

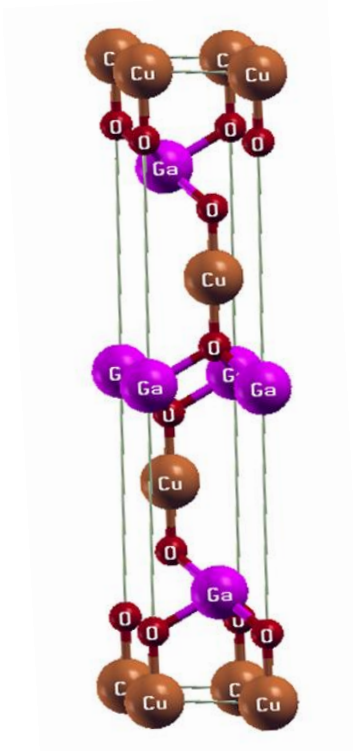


Figure III.1. Structure delafossite du composé $3R\text{-CuGaO}_2$

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cut-off $l_{\max}=10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Dans ces calculs, on a utilisé un rayon RMT pour le cuivre, le gallium, et l'oxygène égal à 1.74, 1.78 et 1.55 u.a, respectivement. On a choisi les états s p d comme étant des états du cœur pour le cuivre et le gallium, Ainsi, on a choisi les états s p comme étant des états du cœur pour l'oxygène. On a pris le paramètre le $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 8$, K-point (optimisation des paramètres structuraux) = 1000 (grille de $10 \times 10 \times 10$ mailles) et K-point (pour le calcul des propriétés optiques) = 5000 (grille de $17 \times 17 \times 17$ mailles), où RMT est le rayon minimum de la sphère atomique et K_{MAX} est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque. Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{\text{MAX}}=12$.

III.3. Propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul auto-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau \mathbf{a} et \mathbf{c} prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie, ainsi obtenues, ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [6] qui est donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

- E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .
- V_0 : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le Minimum de la Courbe $E_{\text{tot}}(V)$
- B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta P^2} \quad (\text{III.2})$$

- B' : la dérivée du module de compressibilité B :

$$B' = \frac{\delta B}{\delta P} \quad (\text{III.3})$$

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de structure delafossite, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : le volume du maille $\mathbf{V}_{\text{optimisé}}$, le rapport $\mathbf{c/a}$ et enfin le paramètre interne \mathbf{u} . Nous avons optimisé en premier temps le paramètre interne \mathbf{u} en utilisant la technique de minimisation c.-à-d. la relaxation de la structure idéale par la commande *min*.

Avec la valeur d'équilibre minimisée du paramètre interne u_0 , nous avons optimisé le rapport c/a . En utilisant les valeurs d'équilibre ainsi déterminées (u_0 et c_0/a_0), nous avons

optimisé, en dernier temps, le volume et enfin on a déterminé les paramètres d'équilibre a_0 , b_0 et c_0 . Dans les figures III.2, III.3, III.4 et III.5 ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume V et le rapport c/a pour l'oxyde ternaire $3R-CuGaO_2$, en utilisant les deux approximations LDA et PBEsol-GGA.

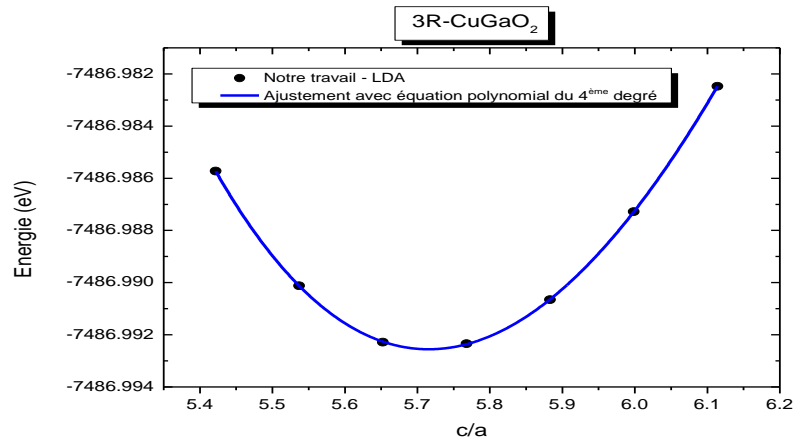


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour $3R-CuGaO_2$ avec LDA

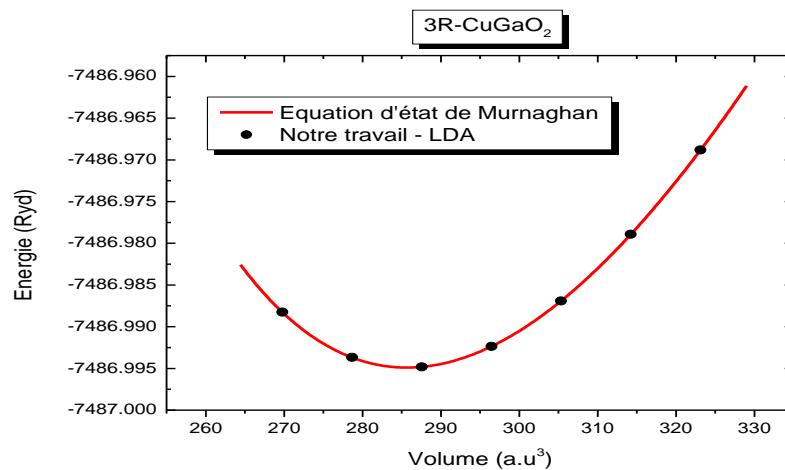


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $3R-CuGaO_2$ avec LDA

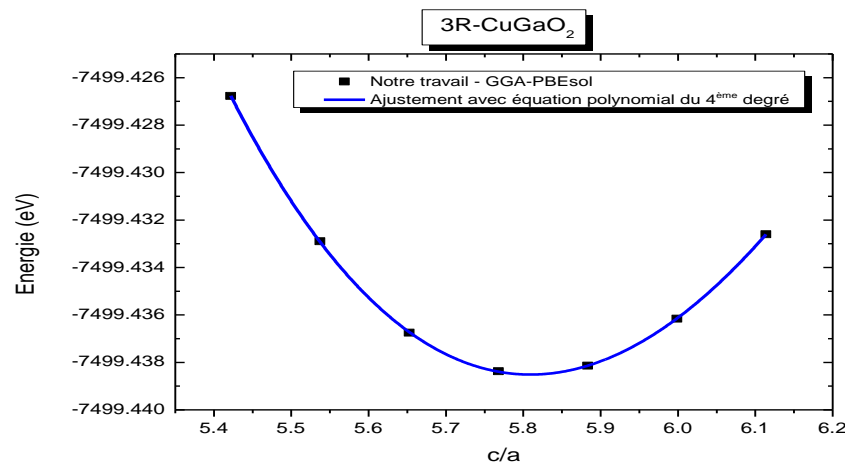
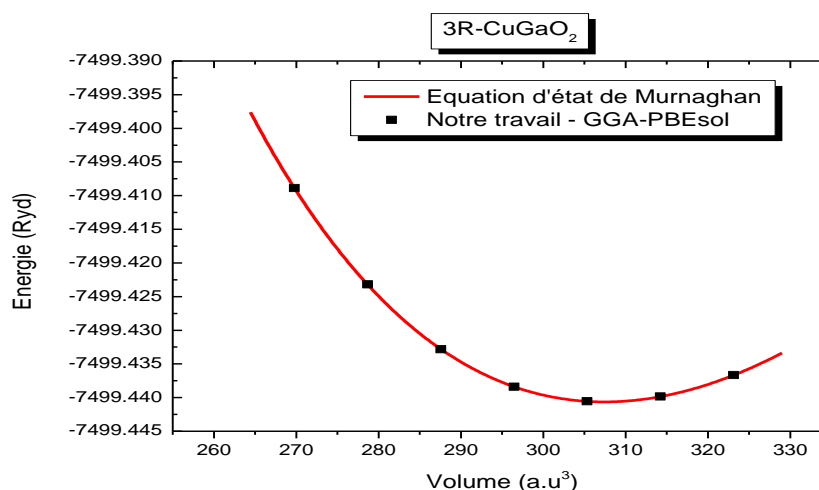


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour $3R-CuGaO_2$ avec GGA-PBEsol

Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour 3R-CuGaO₂ avec GGA-PBEsolTableau III.1. Paramètres structuraux des chalcopyrites 3R-CuGaO₂

		a(Å)	c/a	c(Å)	u(Å)	B	B'
3R-CuGaO ₂	Nos calculs (LDA)	2.9496	5.7154	16.8581	0.1076	197.0877	4.8395
	Nos Calculs (GGAPBEsol)	3.006	5.809	17.4639	0.1076	159.0466	4.4268
	Autre calculs théoriques	2.970 [7]	5.854 [7]	17.388 [7]	0.1098 [7]	192 [7] 160.58 [8]	5 [8]
		2.888 [7]	5.892 [7]	17.018 [7]	0.1111 [7]		
		2.928 [7]	5.812 [7]	17.108 [7]	0.1091 [7]		
2.98 [8]		5.906 [8]	17.6 [8]	0.1055 [8]			
Autre calculs expérimentaux	3.0252 [11]	5.372 [11]	17.342 [11]				
	2.977 [7]	5.7678 [7]	17.171 [7]	0.1076 [7]			
	2.963 [10]	5.771 [10]	17.100 [10]	0.1073			
	2.973 [9]	5.756 [9]	17.114 [9]	[10]			
	2.980 [12]	5.762 [12]	17.1710 [12]				

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau est qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1. La structure de bande d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes» d'énergie interdites selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, et

conducteur. Nous avons calculé les bandes d'énergie de delafossite $3R\text{-CuGaO}_2$ à pressions = 0 GPa et température 0 K, en utilisant la méthode FP-LAPW.

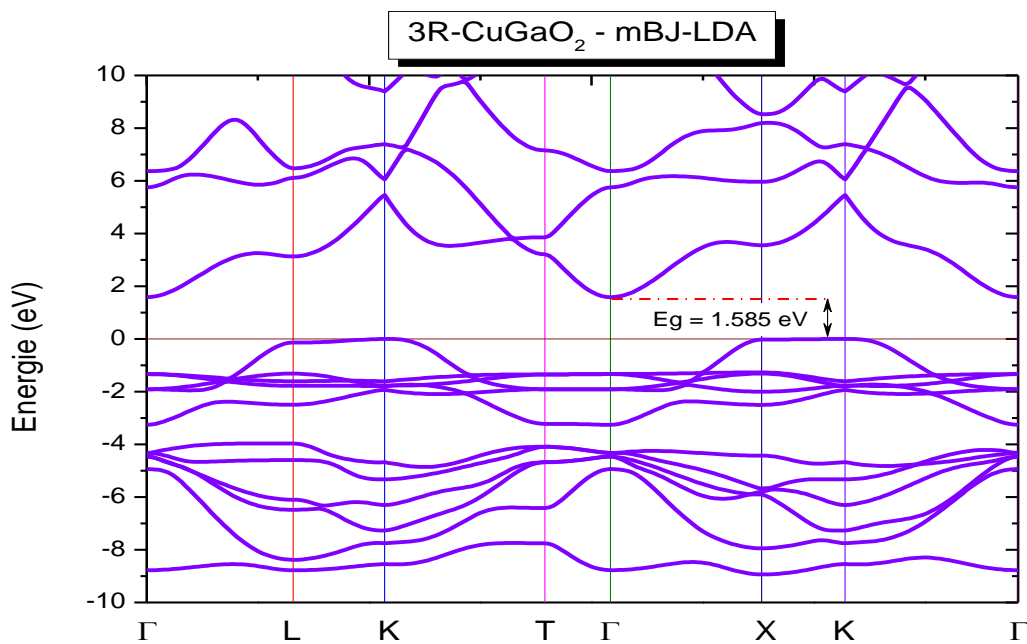


Figure III.6. Structure de bandes du $3R\text{-CuGaO}_2$ en utilisant mBJ

Pour le delafossite $3R\text{-CuGaO}_2$ le maximum de la bande de valence est situé au point K, et le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ , en résulte un gap indirect (1.585 eV)

Les valeurs expérimentales disponibles pour le composé montre une sous-estime importante de l'énergie de gap.

Il est bien connu que la LDA sous-estime la valeur de l'énergie de gap [16], Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce que l'on peut observer à partir du Tableau 2, c'est que l'approche mBJ-LDA donne des résultats idéaux concernant la valeur de gap énergétique par rapport aux autres approches. Ainsi que, nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenu théoriquement et expérimentalement. Tableau III.2 présente les valeurs du gap énergétique pour $3R\text{-CuGaO}_2$ avec LDA, PBEsol-GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Tableau III.2. Les valeurs de l'énergie de gap pour les matériaux 3R-CuGaO₂.

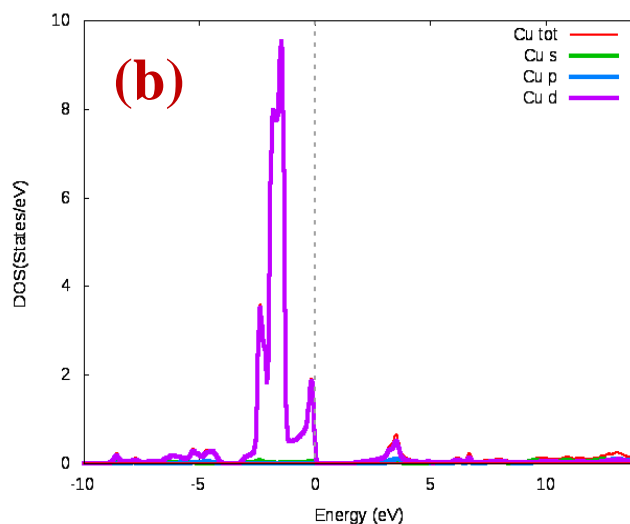
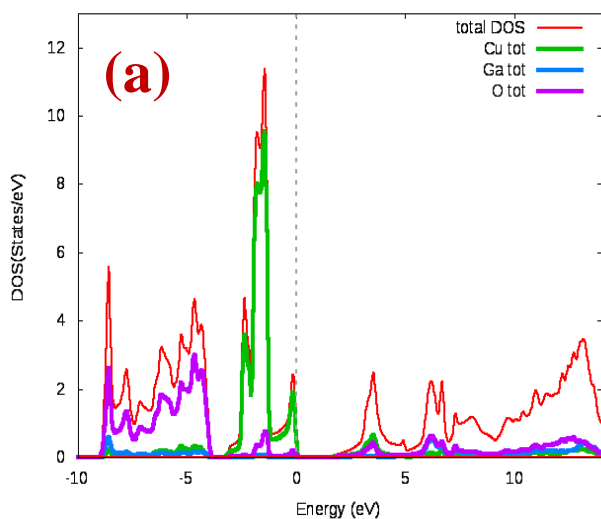
Eg (eV)		
3R-CuGaO₂	$E_{g\text{LDA}}$	1.184
	$E_{g\text{PBEsol-GGA}}$	0.716
	$E_{g\text{mBJ-GGA}}$	1.194
	$E_{g\text{mBJ-LDA}}$	1.585
	$E_{g\text{théorique}}$	PBE-GGA 0.75 0.6 [13] 0.95[14] 1.35[15]
	$E_{g\text{expérimental}}$	-

III.4.2. Densité d'états (DOS)

Pour avoir une idée générale sur l'origine des structures électroniques de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de composé 3R-CuGaO₂ en utilisant l'approximation mBJ-LDA.

Les TDOS et les PDOS projetées, entre -10 et 14 eV pour notre oxyde sont illustrées respectivement sur les Figures III.7 (a, b, c et d) ; le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

A partir de ces figures il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par des gaps. La première région est située entre -9 eV et -4 eV, cette région est composée entièrement des états p d'oxygène. La deuxième région est située entre -3 eV et 0 eV, cette région est dominée par l'orbite d du cuivre. La troisième région entre 1.6 eV et 14 eV est dominée par p d'oxygène et s de galium.



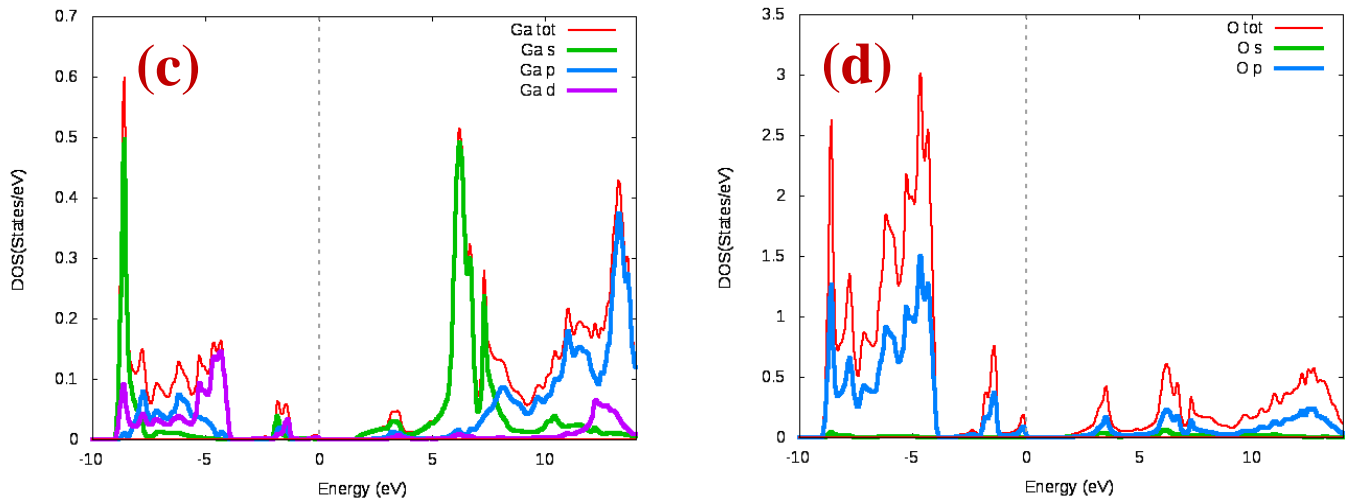


Figure III.7 : Densités d'états totaux et partiels (DOS) de l'oxyde 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ-LDA, (a) TDOS, (b) PDOS_Cu, (c) PDOS_Ga, (d) PDOS_O

III.5. Les propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

L'étude des caractéristiques optiques s'est révélée être un outil précieux dans notre connaissance des propriétés électriques des matériaux. Pour ce faire, nous avons estimé les constantes diélectriques, la réflectivité, la conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction dans notre recherche.

III.5.1. La Fonction diélectrique

Les constantes optiques peuvent être trouvées en résolvant les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques se déplaçant dans un solide, en fonction du système physique modélisé. Il est bien connu que certains solides sont transparents tandis que d'autres sont opaques, et que certaines surfaces solides sont très réfléchissantes tandis que d'autres absorbent la lumière optique.

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ donnée par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{Réelle}}(\omega) + \varepsilon_{\text{Imaginaire}}(\omega) \quad (\text{III.4})$$

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

$$\varepsilon_{\text{imaginaire}}(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum \int \left[M_{c,v}(k) \right]^2 \delta[\omega_{c,v}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{III.5})$$

L'intégrale fait référence à la zone de Brillouin initiale. Les composantes de la matrice des moments pour les transitions directes entre les bandes occupées et inoccupées sont $M_{c,v}(k)$, et l'énergie de transition est $\omega_{c,v}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ en utilisant la relation de Kramer-Kroning, la composante réelle $\varepsilon_{\text{réelle}}(\omega)$ peut être dérivée de la caractéristique de l'imaginaire $\varepsilon_{\text{réelle}}(\omega)$.

$$\varepsilon_{\text{réelle}}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{imaginaire}}(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.6})$$

Pour les autres grandeurs optiques, il suffit de faire une simple combinaison linéaire. Pour la structure de la flossite, on a deux modes de polarisation: polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe x ou y) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant z). On a tracé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans les figures (III.8 et III.9). Par contre, la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ calculée est présentée dans le tableau III.3.

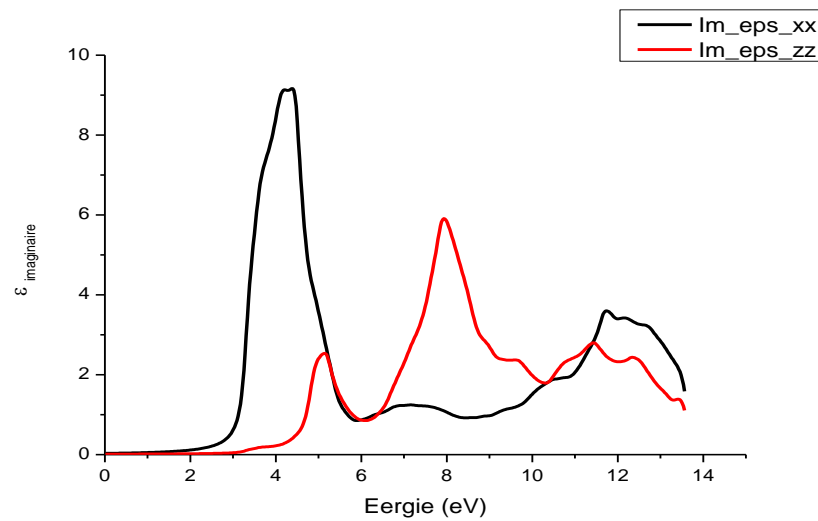


Figure III.8. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

Tableau III.3. Les valeurs de constante statiques diélectrique $\varepsilon(0)$

Composé	$\varepsilon(0)$	mBJ
3R-CuGaO ₂	$\varepsilon(0)_{xx}$	4.0605
	$\varepsilon(0)_{zz}$	2.7036

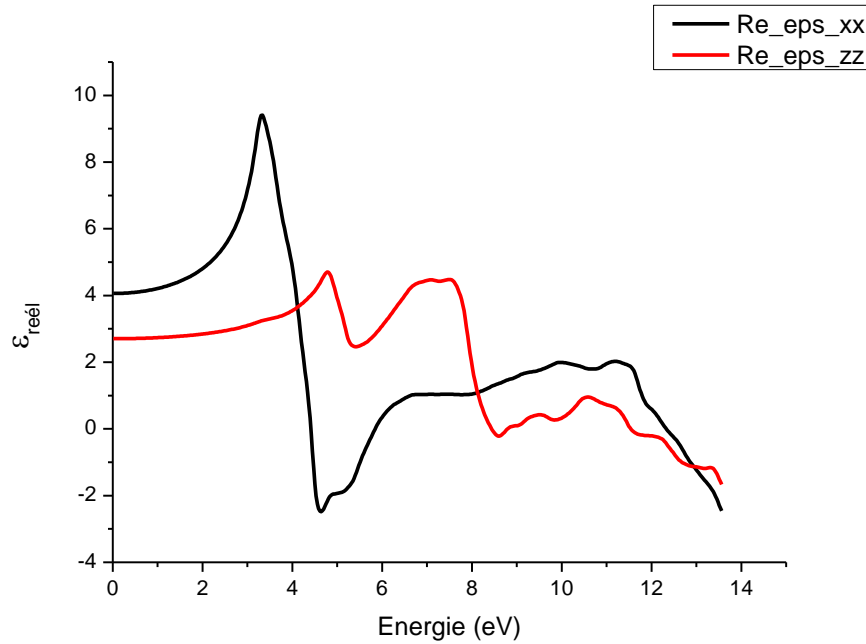


Figure III.9. La partie réelle de la fonction diélectrique du 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

III.5.2. L'indice de réfraction

Pour ces grandeurs optiques supplémentaires, une simple combinaison linéaire suffit. Il existe deux formes de polarisation dans la structure delafossite la polarisation exceptionnelle (le champ selon l'axe x ou y) et la polarisation ordinaire (si le champ est dirigé selon z). Elle est donnée par l'équation suivante :

$$n(\omega) = \sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2]^{1/2} + \varepsilon_{réelle}(\omega)} / 2 \quad (\text{III.7})$$

Nous avons illustré la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La Figure (III.10) représente l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour le composé 3R-CuGaO₂.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ a une valeur maximale d'environ 3.362eV pour $n(\omega)_{xx}$ et 7.632 eV pour $n(\omega)_{zz}$. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ sont données par la limite inférieure de $n(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Les valeurs des constantes statiques de l'indice de réfraction $n(0)$

Composé	$n(0)$	mBJ
3R-CuGaO ₂	$n(0)_{xx}$	0.1135
	$n(0)_{zz}$	0.0593

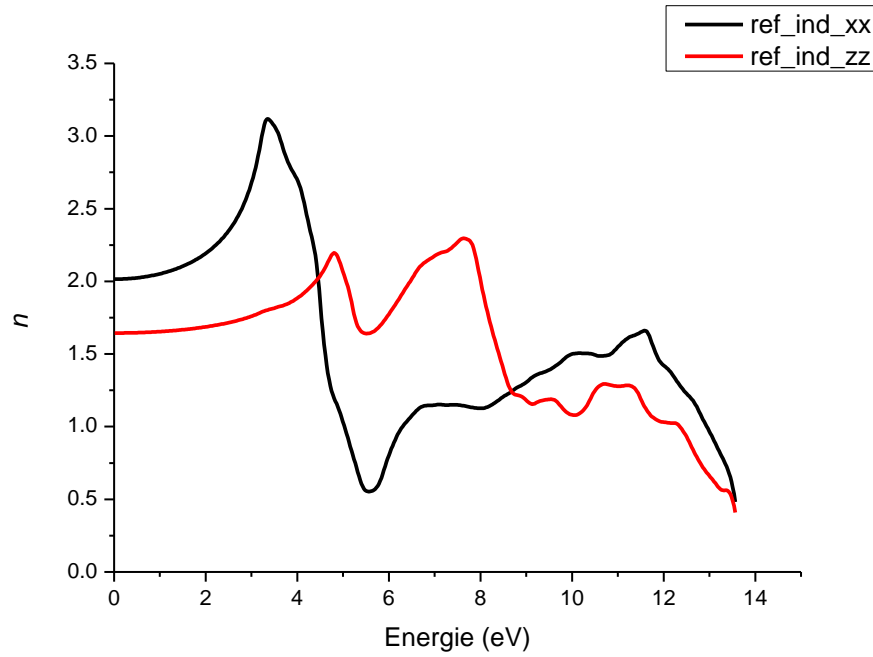


Figure III.10. L'indice de réfraction $n(\omega)$ de 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

III.5.3. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise l'absorption lumineuse. Celle-ci est déterminée par l'énergie des photons. Le phénomène d'absorption est produit lorsque l'énergie photonique du faisceau incident est supérieure ou égale à la valeur du gap énergétique. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{[\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + \varepsilon_{imaginaire}(\omega)^2 - \varepsilon_{réelle}(\omega)]} \right]^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

La forme des composantes spectrales du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en utilisant l'approche mBJ est représentée sur la Figure III.11 dans la plage d'énergie allant de zéro à 14 eV pour l'oxyde delafossite 3R-CuGaO₂. La courbe de cette figure montre qu'il y a une quantité considérable d'absorption ($1.07 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$) se produisant entre 1.36eV et 5.2 eV.

III.5.4. Réflectivité optique

La propagation de la lumière est souvent représentée à l'aide d'un formalisme optique dans lequel les caractéristiques du milieu sont représentées par deux facteurs essentiels, les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Connaître ces deux derniers paramètres suffit pour prévoir ce qui arrivera à la surface d'un matériau. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (\text{III.9})$$

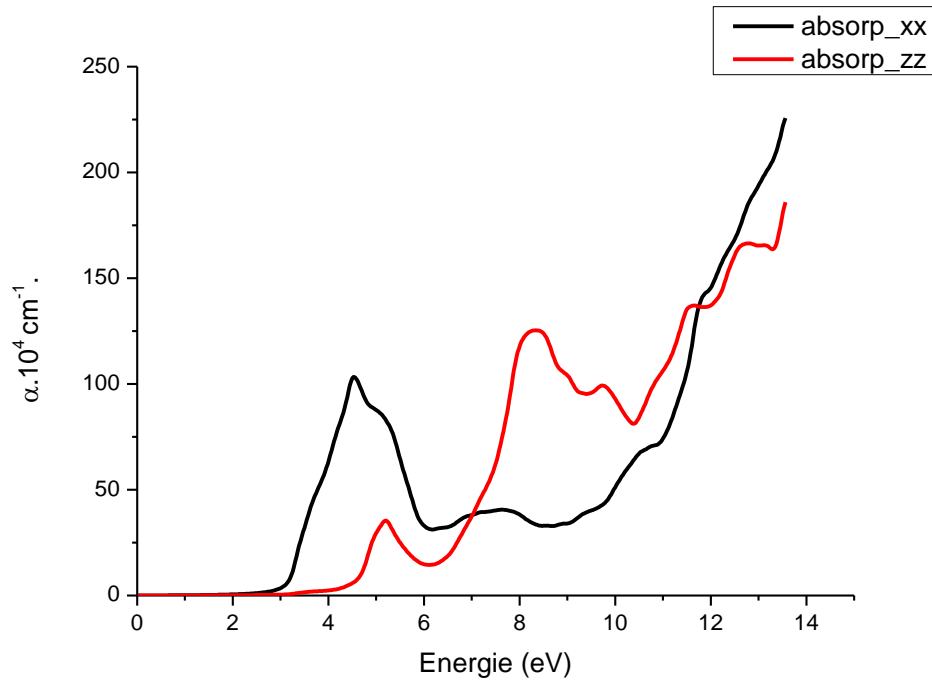


Figure III.11. Le coefficient d'absorption de 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

La réflectivité $R(\omega)$ d'un milieu isotrope est donnée par l'expression (III.9) est l'un des paramètres les plus importants dans les calculs optiques linéaires. Cette dernière, est décrite en termes de la quantité réfléchiée de l'énergie lumineuse à la surface d'un matériau semi-conducteur.

La Figure III.12 montre les spectres de réflectivité de 3R-CuGaO₂ en fonction de l'énergie des photons en utilisant l'mBJ.

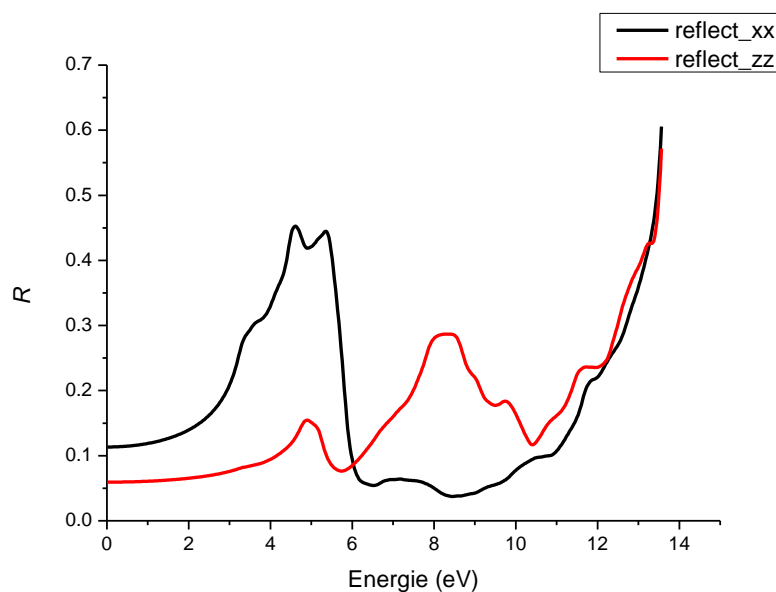


Figure III.12. La réflectivité du 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

La réflectivité maximale de 3R-CuGaO₂ se produit autour de 3.8 eV et 7 eV pour les deux modes de polarisation, respectivement. Les valeurs statiques de réflectivité optique R(0) est donnée par la limite inférieure de R(ω). Les valeurs sont calculées et données dans le tableau III.5

Tableau III.5. Les valeurs des constantes statiques de la réflectivité R(0)

Composé	R(0)	mBJ
3R-CuGaO ₂	R(0) _{xx}	0.1135
	R(0) _{zz}	0.0593

III.5.5. Conductivité optique

La courbe de la conductivité optique $\kappa(\omega)$, en utilisant l'mBJ est montrée sur la Figure III. dans la plage d'énergie des photons jusqu'à 14 eV, pour le ternaire 3R-CuGaO₂. Le $\kappa(\omega)$ est déduit directement de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Plusieurs points critiques existent au niveau des courbes de $\kappa(\omega)$, qui sont en bon accord avec les valeurs de la bande interdite d'énergie directe. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa(\omega) = (-i\omega/4\pi)\epsilon(\omega) \quad (\text{III.10})$$

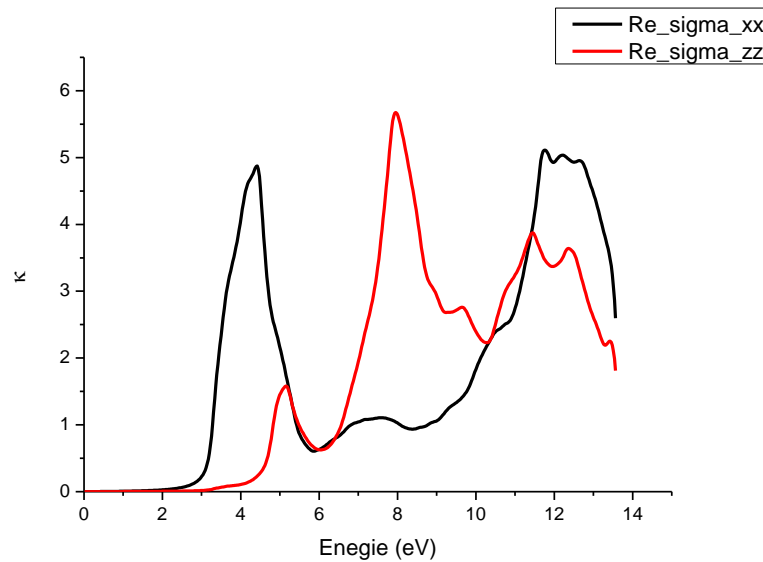


Figure III.13. La conductivité optique du 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

III.5.6. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie L(ω) est un facteur important décrivant la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être évaluée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression :

$$L(\omega) = (\epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega) / \epsilon_{\text{réelle}}(\omega)^2 + \epsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)^2) \quad (\text{III.11})$$

Comme le montre la figure III.14, le spectre de perte d'énergie du le composé 3R-CuGaO₂ montre des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 5 eV et 8.5 eV. Le pic intense est observé à une énergie de 6 eV.

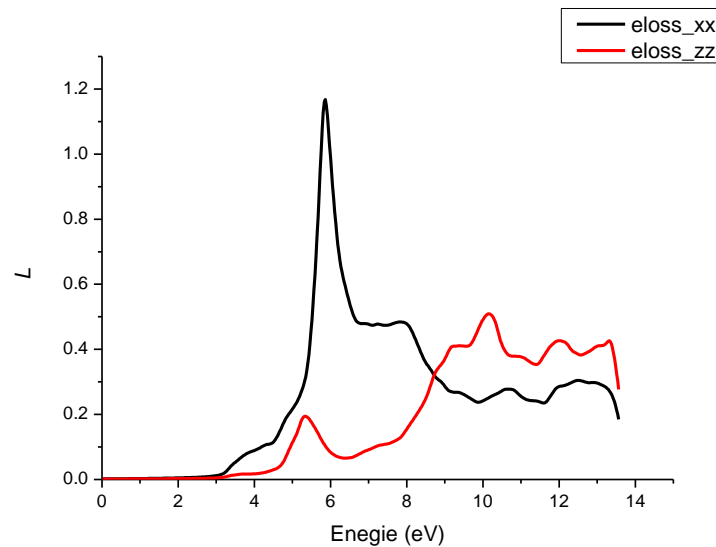


Figure III.14. La perte électronique d'énergie du composé 3R-CuGaO₂ en utilisant mBJ

III.6. Conclusion

Les calculs de ce chapitre tentent d'étudier les caractéristiques structurales, ainsi que les propriétés électroniques et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, la conductivité, l'indice de réfraction et la perte d'énergie). Ces calculs ont été réalisés par le biais de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code de calcul quantique Wien2K.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation LDA, GGA et l'approche modifiée par Becke et Johnson (mBJ) ont été utilisées. Les résultats des propriétés structurales et optoélectroniques pour ce matériau sont en Très bon accord avec les données expérimentales et avec d'autres résultats obtenus théoriquement.

Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que l'oxyde delafossite 3R-CuGaO₂ présentent un intérêt particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

III.7. Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] J. Parkes, R.D. Tomlinson and M.J. Hampshire, 'Crystal Data for CuInSe₂', Journal of Applied Crystallography, Vol. 6, pp. 414 – 416, 1973.
- [2] S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, 'Piezoelectric Non linear Optic CuGaSe₂ and CdGeAs₂: Crystal Structure, Chalcopyrite Microhardness and Sublattice Distortion', Journal of Chemistry Physics, Vol. 61, N°3, pp. 1140 – 1146, 1974.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [6] F. D. Murnaghan, 'The Compressibility of Media under Extreme Pressures', Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, N°9 (1944) 244–247
- [7] A. Buljan, .Alemany, E. Ruiz, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8060-8066
- [8] Malak Azmat Ali, Materials Science in Semiconductor Processing 38 (2015) 57–66
- [9] M.N. Huda, Y. Yan, A. Walsh, S.H. Wei, M.M. Jassim, Phys. Rev. B 80(2009) 035205.
- [10] X. Nie, H.S. Wie, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 65 (2002) 075111
- [11] Q.-j. Liu, Z.-T. Liu, J.-C. Chen, L.-P. Feng, H. Tian, Physica B 406 (2011) 3377–3382
- [12] B.U. Koehler, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 543 (1986) 73. [13] V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compd. 388 (2005) 19.
- [14] X. Nie, H.S. Wie, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 65 (2002) 075111.
- [15] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens, J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 205503
- [16] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 18 (1983) 1567

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la simulation et caractérisation numérique du comportement optoélectronique de matériaux semi-conducteurs à partir de calculs de premiers principes. C'est pour ça nous avons présenté une étude bien détaillée de la structure électronique et les fonctions optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) de l'oxyde transparent conducteur de type delafossite CuGaO_2 dans la phase 3R par la méthode FP-LAPW dans le formalisme de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par les trois approximations : LDA, PBEsol-GGA et mBJ.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- Les paramètres de maille (a , c/a) sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- La structure de bande calculée pour le composé 3R- CuGaO_2 indique la présence d'un gap indirect: le maximum de la bande de valence se situe entre les points K et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ de valeur 1.585 eV, en exploitant l'approche mBJ. Les résultats calculés sont en accord avec d'autres calculs.
- En termes de paramètres optiques, l'approximation mBJ produit un bon accord avec les résultats théoriques.
- Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été calculées et discutés pour connaître les transitions optiques.
- Nos prédictions la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique qui montrent que ce composé a des utilisations potentielles dans des technologies telles que les capteurs optoélectroniques et la production de composants optiques qui régulent l'état de polarisation de la lumière. Également pour d'éventuelles utilisations de conversion d'énergie solaire.

في هذا العمل، قمنا بفحص للخصائص الهيكلية، الإلكترونية والبصرية للأوكسيد الثلاثي $3R-CuGaO_2$ باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بناءً على طريقة الموجات المستوية والمعززة خطياً (FP-LAPW). للتعامل مع إمكانية الارتباط التبادلي لحسابات الطاقة الإجمالية، تم استخدام التقريبات LDA و GGA بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام التقريب المحتمل المعدل لبيكي وجونسون (mBJ)، والذي نجح في تصحيح مشكلة فجوة الحزمة في حسابات بنية النطاق. تتوافق ثوابت الشبكة المحسوبة وقيم فجوة الحزمة لهذا النوع من الأكاسيد بشكل جيد مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة. وكذلك تم حساب دالة العزل ومعامل الامتصاص لدراسة الخواص الضوئية الأخرى. تظهر خصائص هذا المركب في الإلكترونيات والبصريات لأنه مثير للاهتمام بشكل خاص في تطبيقات التحولات الكهروضوئية.

Abstract

In this work, we investigated the structural, electronic and optical properties of $3R-CuGaO_2$ using density functional theory (DFT) based on linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. To deal with the exchange-correlation potential for total energy calculations, the LDA and GGA approximations were used. In addition, the modified Becke Johnson (mBJ) approach, which successfully corrects the bandgap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constants and bandgap values for this compound are in good agreement with available theoretical and experimental data. As well as the dielectric function and the absorption coefficient are calculated to study the optical properties. The properties of this compound in electronics and optics show that it is particularly interesting for photovoltaic conversion applications.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de $3R-CuGaO_2$ en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, les approximations LDA et GGA ont été utilisées. De plus, l'approche de Becke Johnson (mBJ) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes du réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ce composé est en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculées pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés de ce composé en électronique et en optique montrent qu'il est particulièrement intéressant pour des applications de conversion photovoltaïque.