

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département d'Electronique

N° :...../2020

DOMAINE : Sciences et technologie

FILIERE: Electronique

OPTION : Microélectronique

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par :**

MIRA Nesrine

BOUKHADEM Oumesaad

**Etude des propriétés optoélectroniques du matériau ternaire
empletite CuBiS₂ pour des applications photovoltaïques**

Soutenu devant le jury composé de:

ATTALLAH Bilal

KETFI Mohammed Elamin

BENNACER Hamza

BOURAS Mounir

Université de M'sila

Université de M'sila

Université de M'sila

Université de M'sila

Président

Rapporteur

Co-Rapporteur

Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le Courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila.

On tient à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur monsieur KETFI Mohamed (M.C.A) à l'université de Blida, pour son entière disposition, et ses judicieux conseils, sa patience et sa gentillesse, mais surtout pour son esprit paternel.

Nos sentiments de profonde gratitude vont à mes professeurs qui tout au long des années d'études nous ont transmis leur savoir sans réserve.

Nos remerciements s'adressent également à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger mon travail.

Nos remerciements vont aussi à tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de la présente mémoire.

Enfin, on tient à remercier tous mes amis et collègues pour leur soutien moral tout au long de cette préparation.

On dédie ce modeste travail à : Mes très chers parents qui n'ont pas cessé de m'encourager et me soutenir dans les moments difficiles et qui ont prié Dieux pour moi, et qui ont su m'entourer de toute leur affection et amour.

Tous ceux qui me sont chères

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Physique des cellules photovoltaïques

I. Introduction

I.2 Principe de la conversion Photovoltaïque

I.3 L'effet photovoltaïque

I.4 L'énergie solaire

I.4.1 Soleil

I.4.2 Structure

I.4.3 Le rayonnement solaire

I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.5.1 Différents matériaux développés pour les cellules a couche mince

I.5.1.1 Définition d'une couche mince

I.5.1.2 Application des couches minces

I.5.2 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

I.5.2.1 La filière silicium

I.5.2.2 Le silicium monocristallin

I.5.2.3 Le silicium multicristallin

I.5.2.4 La filière couches minces

I.5.3 Le silicium amorphe

I.5.3.1 La technologie du silicium amorphe

I.5.4 Le tellurure de cadmium (CdTe)

I.5.5 Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

I.6 La filière chalcopyrite Cu-III-VI

I.6.1 Propriétés générales des composés chalcopyrites

1.6.2 Le choix du matériau

1.6.3 Structure des composés Cu-III-VI₂

1.6.4 Propriétés structurales

1.6.5 Propriétés électriques

1.6.6 Propriétés optiques

1.7 Les avantages du CuBiS₂ sous sa structure chalcopyrite

1.7 Générations du photovoltaïque

1.7.1. 1^{ère} Génération

1.7.2. 2^{ème} Génération

1.7.3. 3^{ème} Génération-

1. 8 Conclusion

Chapitre II: Outils simulation(WINE2K)

II-1. Introduction

II-2. Equation de Schrödinger

II-3. Approximation de Born-Oppenheimer

II-3-1. Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien I-1 ?

II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

II-5-1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

II-5-2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

II-6. généralisé Les équations de Kohn-Sham

II-7. L'approximation de la densité locale (LDA)

II-8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

II-9. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ)

II-10. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

II-10-1. Ondes planes augmentées APW

II-10-2. Principe de la méthode (LAPW) et (FP-LAPW)

II-11. wien2k

II-12. . Le code Wien2k

II-12.a. Structure du code Wien2k

II-12. Conclusion

Chapitre II: Résultats et discussions

II-1. Introduction

III.2 Détails de calcul

III.3 Etude des chalcopyrites ternaires

III.3.1 Propriétés structurales des composés ternaires

III.3.2 Propriétés électroniques

III.3.2 Propriétés optiques

III.3..2.3 Fonction diélectrique

III.4 Conclusion

Liste des figures

Figure I-1- Génération de paire électron-trou

Figure I-2- Principe de l'effet photovoltaïque

Figure I-3- Spectre solaire

Figure I-4- Différentes constantes d'illumination

Figure I-5- Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM0, AM1 et AM1.5)

Figure I-6- Parts de marché des différentes technologies solaires

Figure I-7- Cellules du silicium monocristallin et multicristallin

Figure I-8- Cellules du silicium amorphe en couche mince

Figure I-9- Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe

Figure I-10- Cellule au tellure de cadmium en couche mince

Figure I-11- Cellule CIS en couche mince

Figure I-12- Cellule CIGS en couche mince

Figure I-13- Dérivation de la chalcopyrite

Figure I-14- Structure cristalline du matériau CuSbS_2

Figure II-1- Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Eq. de Kohn-Sham

Figure II-2- Partition de l'espace selon la méthode APW

Figure II-3- Structure du code Wien2k.

Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CuBiS_2

Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CuBiS_2

Figure III-3: La fonction diélectrique réelle de CuBiS_2 utilisant mBJ

Liste des tableaux

Tableau I-2 : Cellules solaires de 1 ère génération

Tableau I-3 : Exemples de cellules solaires de 2ème génération

Tableau I-4 : Exemples de cellules solaires de 3ème génération

Introduction générale

A ce moment, plusieurs sources d'énergie alternatives sont à notre portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie nucléaire et l'énergie éolienne. Ces sources comportent toujours des dangers et contribuent aux problèmes environnementaux. L'hydroélectricité est considérée beaucoup plus sécuritaire mais comporte, malgré tout, sa part de danger. Les inondations des territoires engendrent des dangers pour les centres urbains et affectent la faune et la flore. L'énergie nucléaire n'est définitivement pas une énergie propre, elle génère des déchets toxiques et comporte des dangers majeurs dont la contamination radiative de l'environnement qui provoque des maladies incurables. Quand à l'énergie éolienne, l'inconvénient majeur est sa dépendance au caractère imprévisible du vent. Il est donc primordial de développer des nouvelles sources d'énergie alternatives qui pourront suffire à la demande, toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Des recherches poussées ont été entreprises pour trouver des substituts.

L'énergie solaire; une source disponible, propre et relativement efficace; est de plus en plus considérée comme source énergétique qui peut contribuer à la production mondiale d'électricité. Elle peut être convertie en électricité grâce à des générateurs photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques sont devenues une solution de choix pour produire de l'énergie propre et renouvelable. La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire a atteint un stade industriel en ce qui concerne la filière à base de silicium cristallin. Cependant, une utilisation massive de l'énergie solaire nécessite une réduction supplémentaire des coûts de production. Pour cela, la plupart des recherches ont été dirigées vers l'utilisation des matériaux sous forme des couches minces. Dans cette perspective, la filière basée sur les composés chalcopyrites ($CuBiS_2$ et ses dérivés), est très prometteuse puisqu'elle a permis d'atteindre des rendements record de conversion de l'ordre de 20%.

Malgré le développement de cette technologie, le contrôle des propriétés de ces matériaux reste encore difficile [1].

L'objectif des travaux de cette mémoire est de mettre en lumière l'influence des procédés d'élaboration en particulier, etude et simulation les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs $CuBiSe_2$ de type I-III-IV₂ dans la structure chalcopyrite. Pour ce faire, des simulations de matériau $CuBiS_2$ ont été faites par la

méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**), elles sont basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) et ces deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (**LDA**), l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et l'approximation de Becke et Johnson modifié (**mBJ**), en utilisant le code (**Wien2k**). La présentation de cette étude a été répartie sur trois chapitres avec au début une présentation générale et à la fin l'ensemble des conclusions et des perspectives [2].

Dans le premier chapitre nous rappelons des généralités sur la source fondamentale de l'énergie photovoltaïque; le soleil, son pouvoir énergétique et les propriétés de son rayonnement puis nous décrivons l'élément convertisseur; la cellule solaire. Nous abordons sa structure, sa caractéristique électrique, son circuit électrique équivalent, les paramètres photovoltaïques, le mécanisme de la conversion photovoltaïque. Ainsi que quelques généralités sur les matériaux chalcopyrites en tant que semi conducteurs.

Le seconde chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange corrélation, les principes de base de la méthode utilisée, celle des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**) avec une description du code (**WIEN2k**) employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés.

Le troisième chapitre rapporte les résultats sur les propriétés structurales, électroniques, optiques... obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie, de matériau CuBiS₂.

Références bibliographiques

[1] HERAIZ Hocine, Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcopyrites Mg-IV-V2 (2018).

[2] Ouahida Aissaoui, Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite (2011).

I. Introduction

Ce chapitre fait le point sur l'énergie photovoltaïque. Dans un premier temps, nous y abordons le principe et l'effet photovoltaïque, les différents types de filières des cellules photovoltaïques. Nous décrivons la structure des cellules photovoltaïques organiques, les processus physiques de la conversion photovoltaïque dans ces cellules et leurs performances. En suite rappels sur les différentes filières photovoltaïques en couches minces telles que le silicium en couche mince, Le chapitre se termine par un rappel décrivant les différentes propriétés générales des composés chalcopyrites et les générations des cellules photovoltaïques.

I.2 Principe de la conversion Photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. L'élément de base dans cette conversion est la cellule solaire.

I-3 L'effet photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque est obtenue en exposant à la lumière un capteur appelé cellule solaire ou photopile. Il s'agit d'un phénomène physique dit "effet photovoltaïque". La découverte de ce dernier est attribuée à Antoine Becquerel en 1839. Le principe repose sur l'interaction lumière-matière dans les semi-conducteurs. En effet, lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Si ces paires électron-trou ne sont pas séparées, leur recombinaison se fait très rapidement en libérant un phonon, selon l'énergie absorbée, et un photon [1].

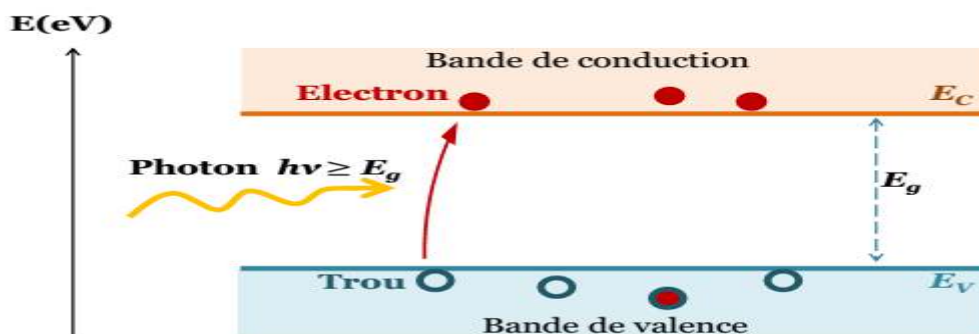


Figure I-1 Génération de paire électron-trou.

- EC est l'énergie du bas de la bande de conduction
- EV, l'énergie du haut de la bande valence

Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel, donnant lieu à un photo-courant. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semi-conducteur dopée P et une autre couche dopée N (jonction PN) (figure I.2).

La mise en contact d'un semi-conducteur dopé P et d'un semi-conducteur dopé N fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction. Les électrons majoritaires dans la couche N diffusent vers le côté P et les trous majoritaires dans la couche P diffusent vers le côté N. A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone dépourvue de porteurs mobiles, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il apparaît alors une différence de potentiel et donc un champ électrique orienté de la région N vers P. Lorsqu'on éclaire la jonction, les photons d'énergie ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de la bande d'énergie interdite (E_g) du matériau sont absorbés. Des paires électron-trou sont ensuite créées par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne créé dans la ZCE va séparer spatialement les porteurs photogénérés : les électrons sont dirigés vers la couche N et les trous vers la couche P.

1. Une couche dopée P est une couche possédant un excès de trous.
2. Une couche dopée N est une couche possédant un excès d'électrons.

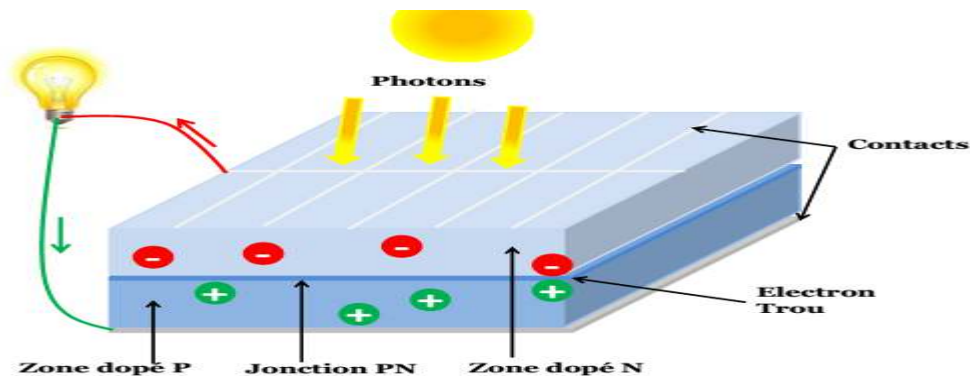


Figure I-2 Principe de l'effet photovoltaïque

Créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposés départ et d'autre de la structure (Figure I.2)

I.4 L'énergie solaire

I.4.1 Soleil

Le soleil est une petite étoile centrale du système solaire magnétiquement active, il est presque sphérique, c'est une boule de gaz et de plasma. Il a un diamètre d'environ 1 392 684 kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg ce qui équivaut à 330 000 fois la masse de la terre, il représente environ 99,86% de la masse de système solaire.

I.4.2 Structure

Le noyau du soleil s'étend du centre à environ 0,2 rayon solaire. Sa masse volumique est supérieure à $150\,000\text{ kg/m}^3$, c'est là où se produit l'énergie solaire. La zone radiative s'étend de 0,2 à 0,7 rayon solaire environ, sa température est bien plus basse que celle du noyau, mais sa densité reste très forte. Cette zone joue un rôle important dans les transferts et le filtrage de l'énergie, du cœur vers la surface du Soleil. La zone de convection s'étend de 0,8 rayons solaire du centre à la surface visible, elle est séparée de la zone de radiation par une couche épaisse d'environ 3 000 km appelée la tachocline, elle permet les échanges d'énergie entre la zone radiative et la photosphère. En raison de sa faible densité, les échanges dans cette zone se font par convection : les gaz chauds remontent à la surface, se refroidissent, puis redescendent, se réchauffent, remontent, et ainsi de suite. La photosphère a une épaisseur d'environ 400 km, c'est la partie externe de l'étoile, sa température moyenne est de 6 000 K, 99% de la lumière émise par le Soleil provient de la photosphère. L'atmosphère solaire est la structure du soleil au-delà de la photosphère, elle comprend trois zones principales : la chromosphère, la couronne et l'héliosphère. La chromosphère est séparée de la photosphère par une zone de température minimale et de la couronne par une zone de transition.

I.4.3 Le rayonnement solaire

Le soleil émet de l'énergie dans toutes les directions, et la Terre intercepte et reçoit une partie de cette énergie. Le flux de puissance atteignant le sommet de l'atmosphère de la Terre

est d'environ 1400 Watts / m². L'atmosphère relativement dense de la Terre filtre environ 400 W/m², y compris la plupart de rayons ultraviolets.

Les rayonnements émis sont de type électromagnétique. Ils constituent un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible ou il émet avec le maximum d'intensité. Les rayons solaire prennent 8.33 minutes pour arriver à la terre puisque ils se propagent à une vitesse de 3×10^8 km s⁻¹ et la distance entre le terre et le soleil 150×10^6 km.

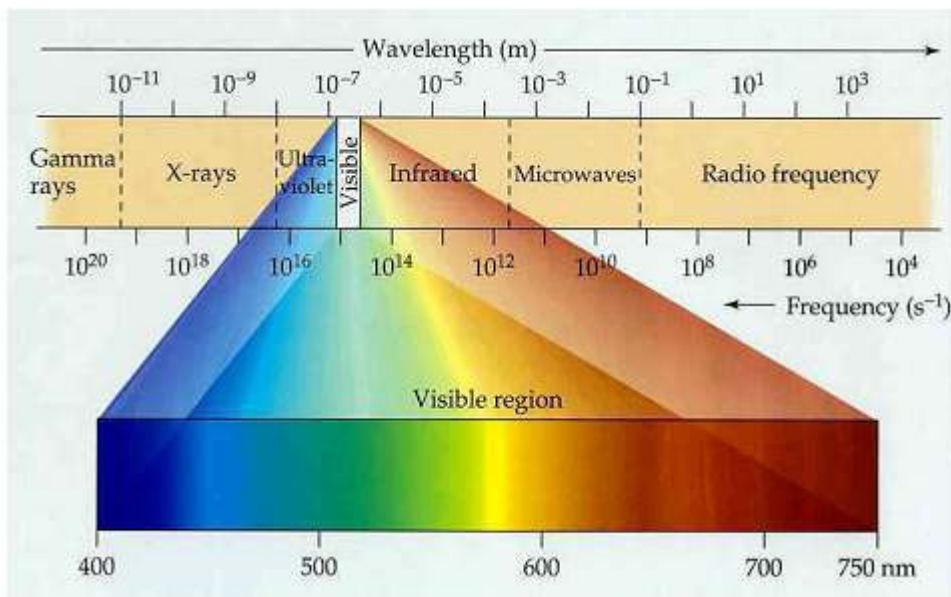


Figure I-3 Spectre solaire

Le rayonnement solaire au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. On introduit la notion « d'air masse » notée AM_x, elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Où l'angle est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle entre le rayonnement solaire et l'horizontal à la terre.

$$AM = \frac{1}{\sin a} \quad (I. 1)$$

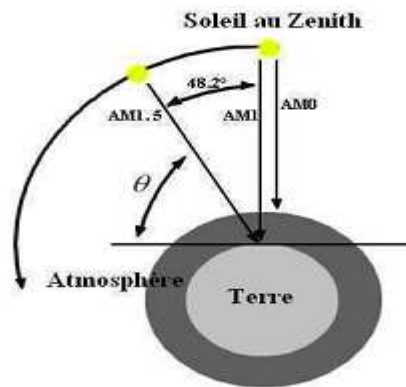


Figure I-4 Différentes constantes d'illumination

Par définition, AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un éclairage solaire au-delà de l'atmosphère à incidence normale. La masse d'air AM1 correspond à l'éclairage solaire arrivant à la surface de la terre en incidence normale. L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1,5. Cette dernière sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques [2].

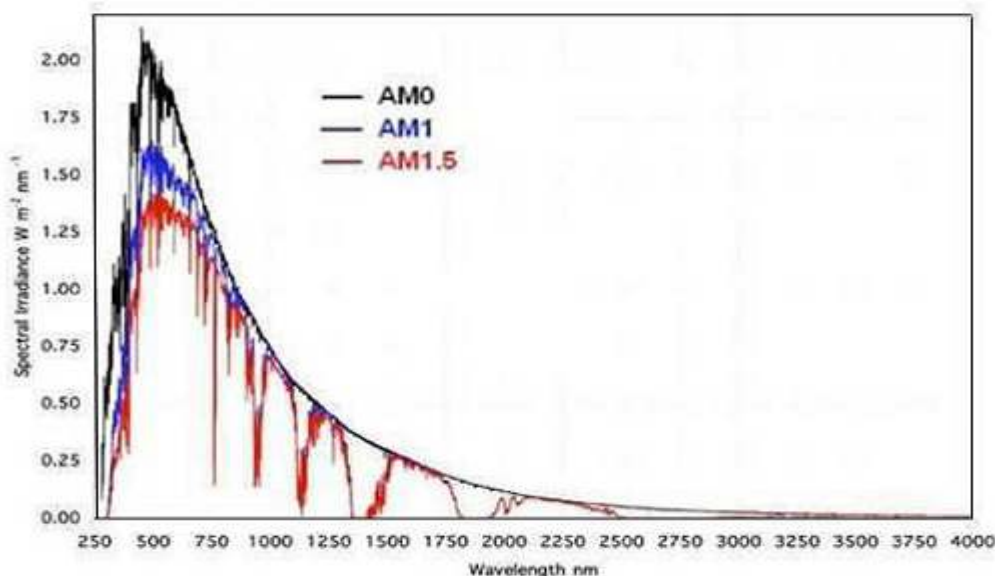


Figure I-5 Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM0, AM1 et AM1.5)

I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi conducteur qui absorbe l'énergie solaire et la transforme directement en électricité. Une partie de l'énergie arrivant à la cellule se dissipe sous forme de chaleur. Le fonctionnement de cette cellule se passe quant

un électron lié à un atome devient libre dans le semi conducteur et participe à la conduction après avoir lui fournit une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre des niveaux d'énergie supérieurs aux niveaux de départ, c'est l'énergie de la bande interdite; cette valeur est propre à chaque matériau. Cependant, on peut dire que le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques associé aux propriétés du semi conducteur et celles de rayonnement incident qui dicte la rangée des matériaux qui peuvent être utilisés pour la génération de photoélectricité. A la lumière de ce que est déjà dit, on admet que les caractéristiques essentielles des matériaux susceptibles de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont les suivantes:

Le semi conducteur doit être:

1. Adapté au spectre solaire avec un gap de l'ordre de 1eV.
2. Avoir une certaine stabilité physique et ne subir aucune dégradation au cours du temps.
3. Présenté un coefficient d'absorption élevé dans la région ou il peut absorber tout les longueurs d'onde du domaine visible.

I.5.1 Différents matériaux développés pour les cellules a couche mince

I.5.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I.5.1.2 Application des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises. Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [3] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- **Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

- **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.5.2 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

Il existe différentes filières technologiques (figure I-6). On distingue la filière à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, elle couvre de l'ordre de 88% de la production mondiale. La filière des couches minces comprenant les cellules au silicium amorphe, multicristallin ou monocristallin; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. Il y a aussi la filière des cellules organiques. Et, en ces dernières années, à partir de 2009, il y a eu naissance d'une nouvelle filière appelé filière pérovskite qui reste encore dans les laboratoires de recherche.

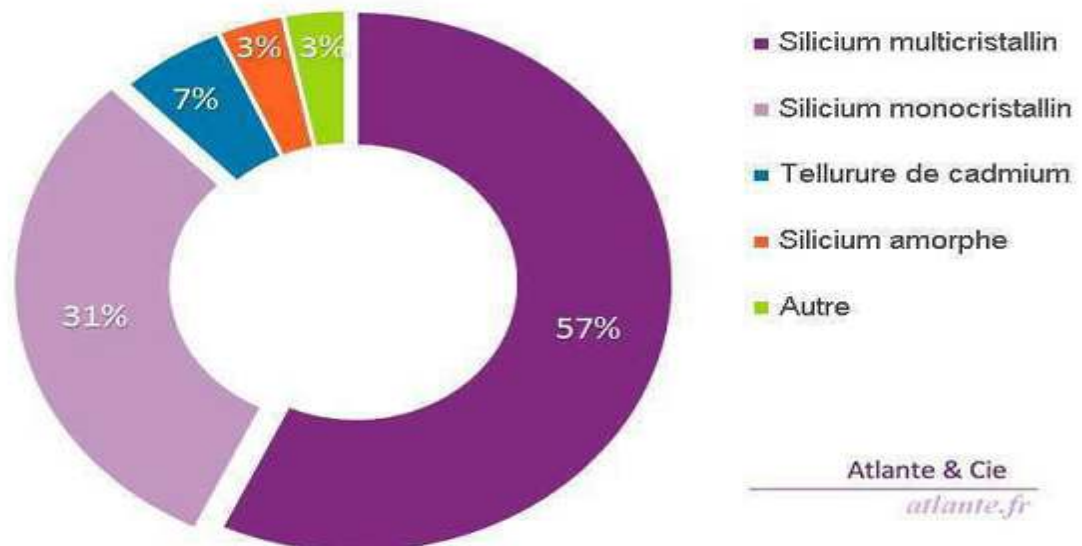


Figure I-6 Parts de marché des différentes technologies solaires

I.5.2.1 La filière silicium

C'est la filière dominante. L'élément du silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès.

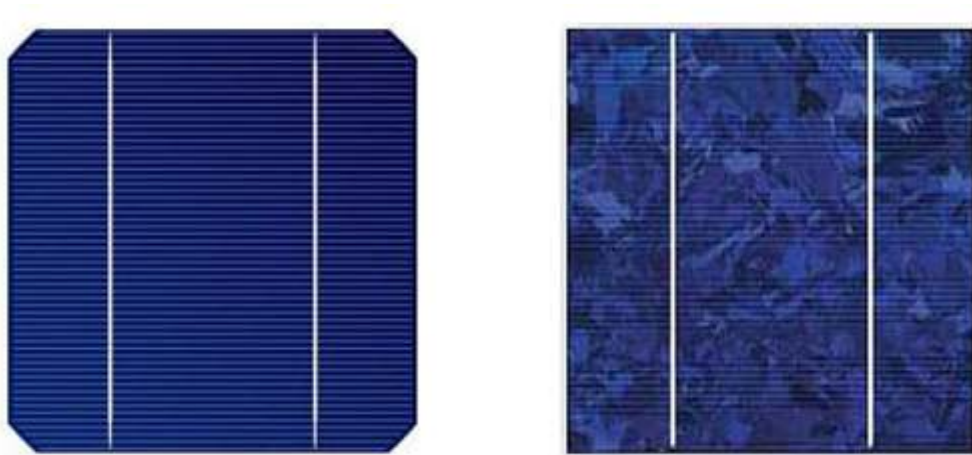


Figure I-7 Cellules du silicium monocristallin et multicristallin

Il a été étudié pendant plus de 30 ans afin d'en améliorer le rendement, la première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux États-Unis avec un rendement de 6% [5]. Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le multicristallin (figure I-7).

I.5.2.2 Le silicium monocristallin

Il est obtenu par croissance ou tirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ). Les cellules à base de Si monocristallin ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse et coûteuse.

I.5.2.3 Le silicium multicristallin

Il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Sa mise au point est moins énergivore. C'est un matériau moins pur. Par comparaison entre les deux, on trouve que la cellule de silicium monocristallin a un rendement de conversion des cellules légèrement supérieur à celui du multicristallin, mais le coût est élevé pour le premier par rapport au deuxième et le plus utilisé est le Si multicristallin [6].

I.5.2.4 La filière couches minces

Les principales filières couches minces sont le Silicium amorphe utilisé depuis de longues années, dans les montres et calculatrices notamment, le CdTe (hétéro jonction Cadmium Telluride, Sulfure de Cadmium), le CIS (hétéro jonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium).

I.5.3 Le silicium amorphe

Matériau composé de silicium hydrogéné (état non-cristallin) déposé sur un substrat de verre. D'un rendement moins bon que le cristallin. Les Cellules solaires en silicium amorphe sont apparues en 1976. Le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes ou horodateurs), mais des firmes comme Solems, Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins.

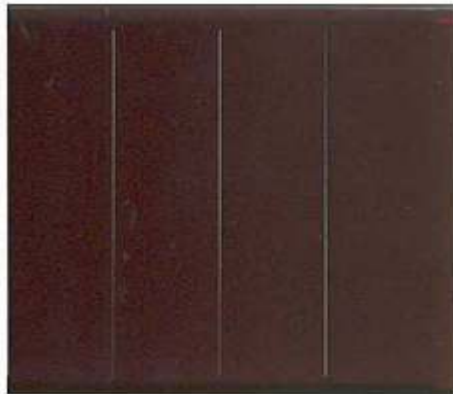


Figure I-8 Cellules du silicium amorphe en couche mince

I.5.3.1 La technologie du silicium amorphe

Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin). Mais les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible. De plus les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semiconducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si:H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes.

Composition et fabrication d'une cellule au silicium amorphe (figure I-14)
De haut en bas, les cellules a-Si se composent généralement (plusieurs variantes existent) :

- d'une couche de verre qui permet la pénétration de la lumière ; d'un film conducteur transparent (ou TCO, pour transparent conducting oxides) qui récupère les charges négatives,

par exemple de l'oxyde d'indium-étain (ITO), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou du stannate de cadmium (Cd_2SnO_4) ;

- de trois couches de silicium amorphe, respectivement n, i puis p
- d'une couche conductrice réfléchive qui récupère les trous (souvent en aluminium) ;
- d'un substrat en verre (solide), en métal (souple) ou en plastique (souple).

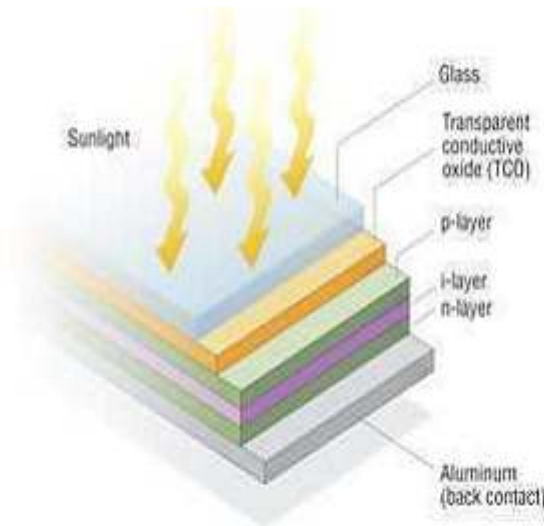


Figure I-9 Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe

Avantages :

- Fonctionnent avec un éclairage faible,
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules (silicium cristallin)
- Moins sensible aux températures élevées que les cellules mono ou poly cristallines

Inconvénients :

- Rendement faible en plein soleil, de $60\text{W}/\text{m}^2$
- Performances qui diminuent sensiblement avec le temps

I.5.4 Le tellure de cadmium (CdTe)

Elles sont aussi appelées hétéro jonction à base de tellure de cadmium et sulfure de cadmium. Ces composés poly cristallin sont déposés sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la

plus adaptée pour les couches minces. Mais le problème de toxicité posé par le cadmium a pesé lourdement sur son développement, utilisation de 7g/m^2 de cadmium (une batterie NiCd de taille standard en contient 10g). L'autre problème est que le tellure est un élément rare. Il pourrait venir à manquer ou ne plus être disponible en quantité suffisante pour assurer la pérennité des filières qui l'utilisent.

Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie des couches minces : elles sont légères, robustes. Elles ont pris un véritable essor ces dernières années, notamment grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Solar.



Figure I-10 Cellule au tellure de cadmium en couche mince

I.5.5 Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

Les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à $2,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur étant de type p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n. Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi des hétérojonctions. De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record de 22.3 % a été atteint le 8 décembre 2015 par une cellule solaire d'environ $0,5\ \text{cm}^2$ de SolarFrontier-Japon .

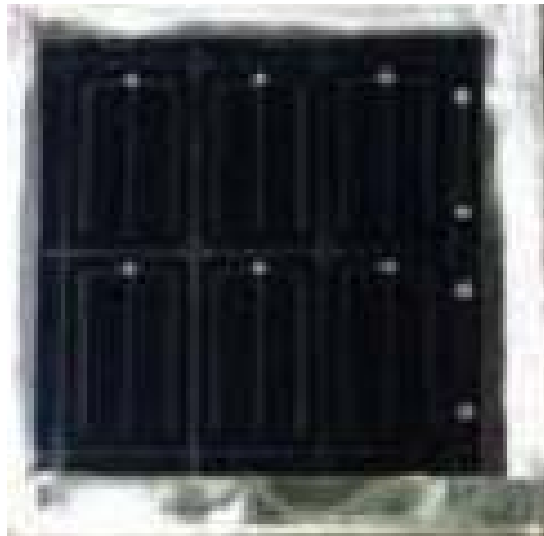


Figure I-11 Cellule CIS en couche mince

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent), comme toutes les couches minces. Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicates sodocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.

Elles se composent souvent :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente, en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque dopée à aluminium, de 450 nm d'épaisseur ;
- d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes $[Zn(S,O,OH)]$;
- de la couche de CIGS (épaisseur : environ 2 μm) ;
- du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène ;



Figure I-12 Cellule CIGS en couche mince

I.6 La filière chalcopyrite Cu-III-VI

La filière chalcopyrite engendre deux avantages essentiels pour la conversion photovoltaïque terrestre car elle répond exactement aux critères définis par cette dernière, à savoir son application en couches minces, sa tenue aux impuretés et sa stabilité à l'éclairement et même à l'effet des rayonnements cosmiques. Cette filière regroupe deux aspects : la possibilité de faire croître des couches minces poly-cristallines moins coûteuses et la stabilité des propriétés de conversion. Les points clés de cette filière se résument comme suit : Haute efficacité, Meilleure stabilité, Faible coût, Adaptation aux différents procédés de dépôt. La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les rendements enregistrés en laboratoire ont atteint les 20 % alors qu'en module ils affichent 13 %. Pour la matière première, l'équivalent de 0,5 à 1 kg par m² de silicium est nécessaire pour réaliser un module photovoltaïque conventionnel, alors que pour le CuBiS₂, la somme de 1,5 à 4 g de cuivre, 3 à 9 g d'indium et 7 à 20 g de sélénium est suffisante pour réaliser l'équivalent du silicium. Cette quantité est inférieure à la quantité de matière nécessaire pour la métallisation dans le cas des modules de silicium [1].

I.6.1 Propriétés générales des composés chalcopyrites

I.6.2 Le choix du matériau

Pour qu'un semi conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux ont été investigués dans la littérature. Certains éléments ont des bandes interdites élevées (> 2,5 eV) et ne peuvent absorber que les photons au-dessus des basses longueurs d'ondes; et il y

aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites, parmi ces composés le CuInSe_2 apparaît comme un candidat prometteur. L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :

- Une valeur suffisante d'énergie de gap directe ($E_g=1,04$) [14] pour la réalisation des hétérojonctions et un coefficient d'absorption de ($140-105$) cm^{-1} pour le visible.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres optiques.
- La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de L'homojonction ou hétérojonction.
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et (CdZn) S, permet de réduire les états d'interface.

I.6.3 Structure des composés Cu-III-VI₂

Les composés étudiés dans ce travail font partie de la famille des composés *I-III-VI₂* qui peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne *IV* du tableau périodique. L'élément *IV* de structure diamant possède des liaisons tétraédriques, à partir de cette structure on dérive les binaires (*II-VI*) et (*III-V*) qui ont la structure zinc blende. La substitution successive des cations de la blende, en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires. Avec le mélange des atomes des deux colonnes *I* et *III* sur les positions des cations, il se produit un changement de groupe d'espace de caractérisant les composés à structure blende au groupe qui caractérise la structure quadratique. La structure sphalérite, appartenant au système cubique, est caractérisée par une séquence d'empilement des cations et des anions. Les cations *I* et *III* se répartissent aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence *VI* occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). Quand à la structure chalcopyrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de côtés a , a et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de l'anion *VI* et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'un autre cation, il en découle alors que chaque atome de *Se* du composé *Cu-III-VI₂* est entouré de deux atomes des autres espèces. L'alternance des cations dans la structure quadratique introduit deux

modifications structurales importantes: une compression quadratique et un déplacement anionique.

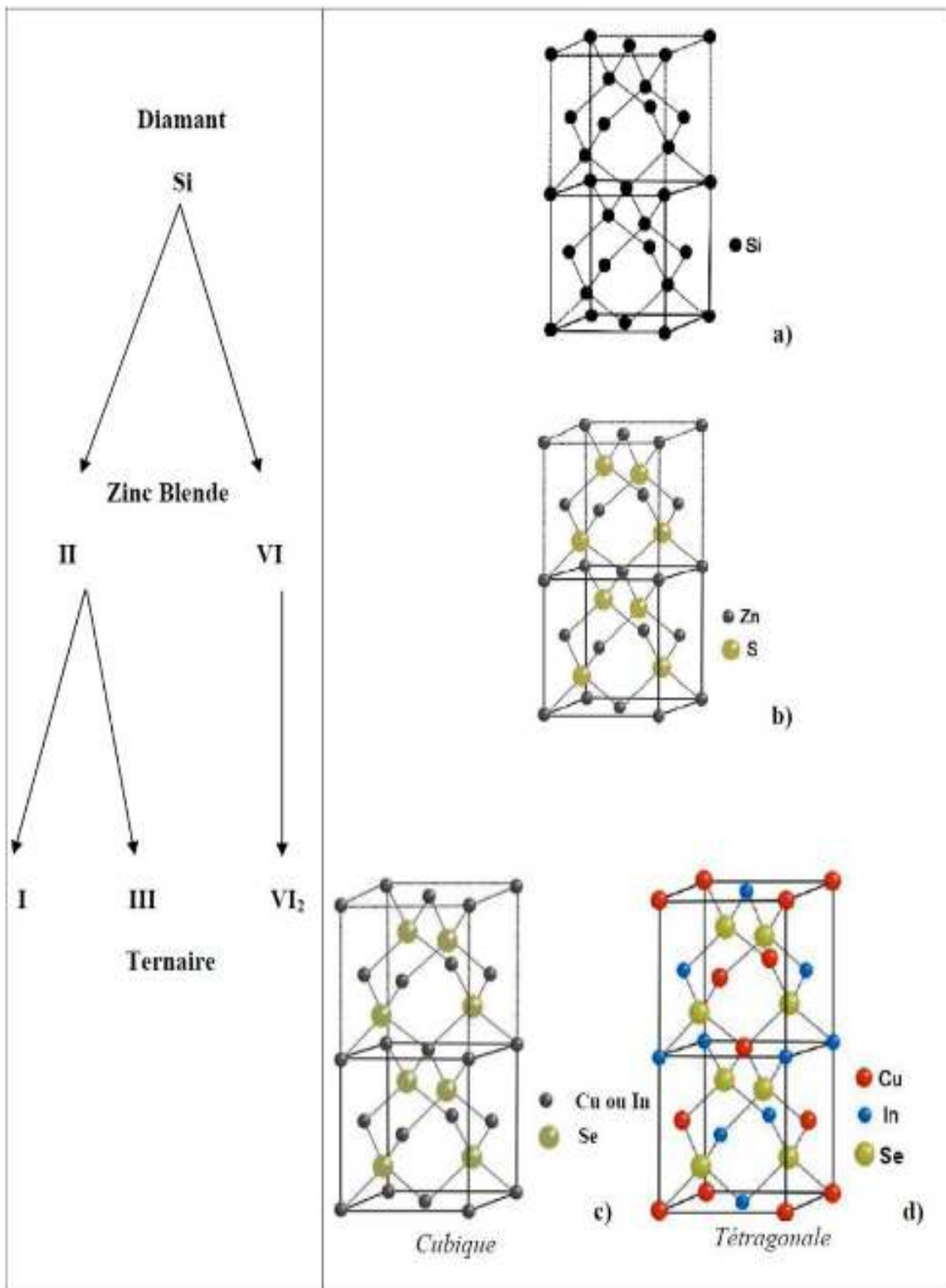


Figure I-13 Dérivation de la chalcopyrite

I.6.4 Propriétés structurales

Avec un gap optique direct de 1.02 eV, un peu en deçà de la valeur optimale pour une cellule à deux niveaux, ce matériau a une absorptivité optique remarquable de 105cm^{-1} entre 1.1 et 2.6 eV.

Sa conductivité électrique, comme celle de nombreux composés I-III-VI de structure chalcopyrite est contrôlée par les écarts de stœchiométrie, en particulier par le rapport Cu/Sb. Ainsi on peut obtenir un matériau de type P ou N, de résistivité faible ou élevée. Les propriétés électriques sont directement liées à la présence de défauts natifs. Des mobilités d'électrons de $1000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ et de trous de $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été mesurées dans le monocristal. Les niveaux accepteurs dominants dans le cristal seraient liés aux lacunes de cuivre, et les niveaux donneurs aux lacunes de sélénium. Cependant cette influence des défauts intrinsèques est loin d'être claire. On sait cependant que les films minces, riches en cuivre ($\text{Cu/Sb} > 1$) sont toujours de type P et de faible résistivité, quelque soit le rapport Se/Métal, supérieur ou inférieur à 1, les interstitiels de Cu joueraient donc le rôle d'accepteurs dans les films minces. Enfin on peut dire que CuBiS_2 serait excellent comme matériau actif dans la cellule à faible gap d'une structure tandem [6].

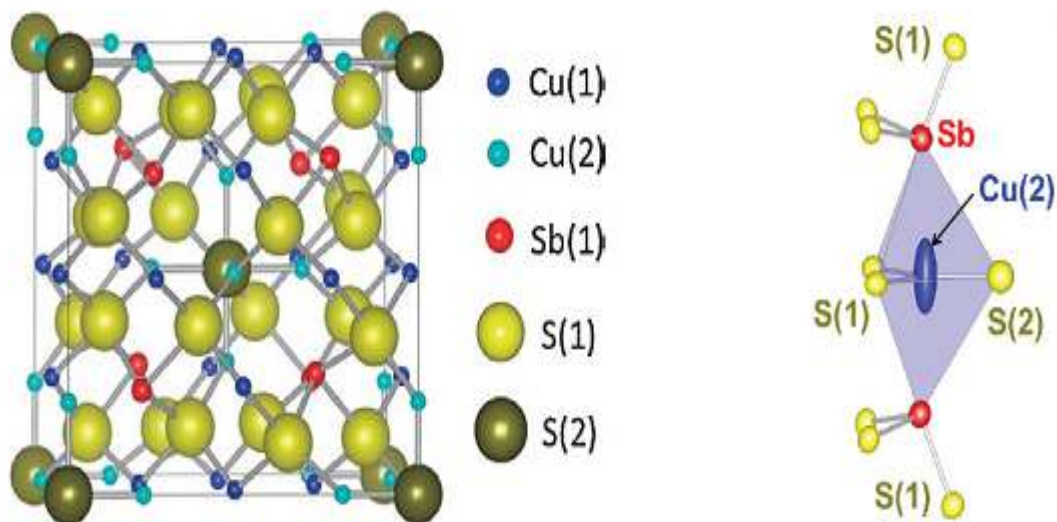


Figure I-14 Structure cristalline du matériau CuBiS_2

I.6.5 Propriétés électriques

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuBiS₂ notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. Des recherches ont montré que le type de conduction dans le semi-conducteur CuBiS₂ dépend essentiellement des rapports [Cu/Sb] et [S₂/ (Cu+Sb)]. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n si il est riche en Indium avec un manque de sélénium ou de type p si il est pauvre en Indium avec un excès ou un manque de sélénium, et donc, on peut réaliser avec ce semi-conducteur des homo-jonctions et des hétérojonctions. Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituant la cellule solaire à savoir : le CdS, l'ITO, le ZnO, etc. Sa stabilité électrique et thermique est excellente sous les conditions d'opérations c.-à-d. excellente résistance aux irradiations.

I.6.6 Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Les propriétés optiques des couches CuInSe₂ ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche.

Pour la fabrication des cellules solaires en couches minces dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit [6] :

$$\alpha = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I. 2})$$

Avec B , une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de :

$$E_g = 1.02 \pm 0.02 \text{ eV.}$$

Le gap optique du CuInSe₂ est une fonction aussi de la température, il peut être décrit approximativement par la relation suivante :

$$E_0 - E_g(T) = \left(\frac{\delta T}{T + \beta} \right) \quad (\text{I.3})$$

Où E_0 est le gap à 0 K et β est un paramètre du même ordre que la température.

I.7 Les avantages du CuBiS₂ sous sa structure chalcopyrite

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

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet de d'absorber une large gamme du spectre solaire ;
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge ; une couche de CuBiS₂ avec une épaisseur de 1 μm permet l'absorption de 99 % des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ de 300 μm ;
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers ;
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat ;
- Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituant la cellule solaire à savoir le CdS, ITO, ZnO, etc. ;
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations ;
- Excellente résistance aux irradiations.

I.7.1 Générations du photovoltaïque

I.7.1.1 1^{ère} Génération

Elle concerne les cellules solaires classiques du silicium massif (c-Si) de substrat à épaisseur supérieure à 100 μm . Pour ses deux types monocristallin et multicristallin, la technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché PV (37% monocristallin, 2% ruban et 45% multicristallin) (Environment Canada 2012). Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau I-2) [7].

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Siliciummonocristallin	180.43	26.3 ± 0.5	FhG-ISEa(07/2016)
Siliciummulticristallin	242.7	421.3 ± 0.4	FhG-ISE (11/2015)

Tableau I-2 : Cellules solaires de 1^{ère} génération

I.7.1.2 2^{ème} Génération

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50 µm utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés II-VI comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) et le dioxyde de titane (TiO₂). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules solaires par rapport à la première génération. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant,

Les étapes de production demandent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I-3).

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
GaAs	0.9927	28.8 ± 0.9	NREL (05/2012) ^b
CIGS	0.9927	21.0 ± 0.6	FhG-ISE (04/2014) ^a
CdTe	1.0623	21.0 ± 0.4	Newport (08/2014)
Siliciumamorphe	1.001	10.2 ± 0.3	AIST (07/2014) ^c

Tableau I-3 Exemples de cellules solaires de 2^{ème} génération

I.7.1.3 3^{ème} Génération

Actuellement, il y a beaucoup de recherche en cours dans le photovoltaïque pour des types de cellules qui peuvent dépasser le rendement de 20%, ce qu'on appelle les cellules solaires de 3^{ème} génération. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en dehors de silicium, y compris des nanotubes, les cellules à concentration, des fils de silicium,

des encres solaires en utilisant des technologies de presse d'impression classiques, des colorants organiques et des polymères. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les cellules solaires de 3^{ème} génération est réalisée en laboratoire, et en cours d'élaboration par les nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé. Ces cellules ne sont pour la majorité qu'à l'état d'expérimentation (Tableau I-4).

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Colorante (Dye-sensitised)	1.005	11.9 ± 0.4	AIST (09/2012)
Organique	0.992	11.2 ± 0.30	AIST (10/2015)
InGaP/GaAs/InGaAs	1.047	37.9 ± 1.2	AIST (02/2013)
Perovskite/Si (monolithique)	0.990	23.6 ± 0.6	NREL (08/2016)

GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs (à concentration) 0.052046.0 ± 2.2 AIST (10/2014)

Tableau I-4 : Exemples de cellules solaires de 3^{ème} génération

1.8 Conclusion

Le premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur l'énergie photovoltaïque et le principe de base de fonctionnement de cellule photovoltaïque, nous avons vu les différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques, nous avons décrit aussi la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organique, Enfin, nous avons parié de toutes les filières et les technologies existantes dans le domaine du photovoltaïque en décrivant les catégories et les types des cellules (1 ère, 2ème et 3 ème génération) afin de cerner cette technologie du photovoltaïque

Références bibliographiques

- [1] CHAOUA Makhlouf Effet des couches conductrices et transparentes sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂ (2014).
- [2] C. R. Mc Neill, M. J. Clifton-Smith, J. S. Quinton, B. V. King, S. Hotta, P. C. Dastoor. *Current Applied Physics*, 4, 335-338 (2004).
- [3] D. Rudmann, Thèse de PhD, Suisse Federal Institute of Technology Zurich, Suisse (2004)
- [4] F.Z. Dahou , L. Cattin, J. Garnier, J. Ouerfelli, M. Morsli, G. Louarn, A. Bouteville, A. Khellil, J.C. Bernède. *Thin Solid Films*, 518, 6117–6122 (2010).
- [5] B. von Roedern, H.S. Ullal, in: *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 161 (2008).
- [6] B. Eguer, [Energie solaire photovoltaïque], Vol.1, (1993). Ellipses
- [7] Mekemeche Abdelkader Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes (2017)

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique [1]

De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger [4].

Les études menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe [5-6].

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925[15-19], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Avec : E : est l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.) [11]

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II.2})$$

Avec : T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : Potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{e-N} : Potentielle d'attraction noyaux - électrons.

V_{N-N} : Potentielle d'interaction entre les noyaux.

Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. [15] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux. [16] On néglige ainsi l'énergie cinétique $T_N = 0$ des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux

$V_{N-N} = C^{te}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (II.3)$$

II.3.1 Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien I-1 ? :

Les noyaux ne bougent plus, leur énergie cinétique est nulle et le premier terme disparaît. Le dernier terme se réduit à une constante. Il nous reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions (e-e) et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux. Nous écrivons ceci formellement comme [1] :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \quad (II.4)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de **la méthode Hartree-Fock** la **DFT** fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, **DFT**) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. Cette théorie est basée sur deux théories développées par Hohenberg-Kohn [1, 4,5,7]

II.5 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la **DFT**. [9]

II.5.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} uniquement détermine, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental, et à partir de là l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : [5]

$$E = E(\rho) \quad (II.5)$$

II.5.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons [6] :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (II.6)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E_{ext}[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle + \boxed{\langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle} \rightarrow F_{HK}[\rho]$$

$$E_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.7)$$

Le fonctionnel $F_{HK}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système d'électrons.

II.6 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham [19]

L'énergie totale des électrons E et E_{HF} énergie hartree-fock donne par :

$$E = T + V \quad (II.8)$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (II.9)$$

Avec V_X : potentiel corrélation ($V_X = V - V_H$)

L'énergie hartree-fock donne par :

$$F_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + \boxed{V_X[\rho] + V_C[\rho]} \rightarrow V_{XC}[\rho] \quad (II.10)$$

Avec V_{XC} : potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange et corrélation est donne par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II.11)$$

Dans l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.12)$$

Et le hamiltonien du système (appelé Hamiltonien de Kohn-Sham) devient :

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (II.13)$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrit du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations comme le montre la Figure (II.1), seulement la densité

Totale de ces particules représente la densité des électrons [1, 10, 20].

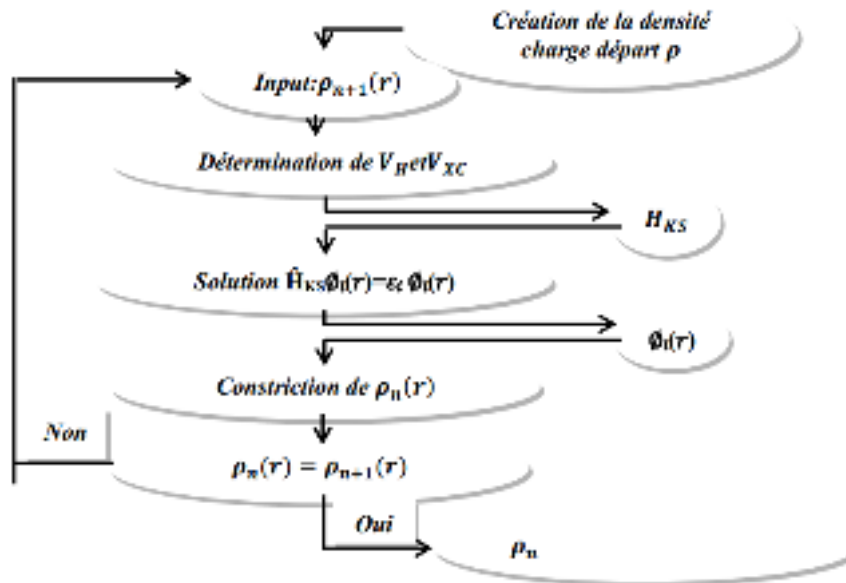


Figure II.1 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Eq. de Kohn-Sham

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

- ❖ Premier l'approximation **LDA**
- ❖ Deuxième l'approximation **GGA**

II.7. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou **LDA** transforme la **DFT**, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement, [9,11, 21,23] s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDE}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.15})$$

La fonction ϵ_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (\text{II.16})$$

La généralisation de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la **LSDA**. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.17})$$

II.8 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la **LSDA**, dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\mathbf{r})$ alors que dans l'approximation **GGA**, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla(\mathbf{r})$ [2,15].

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.18})$$

E_{XC}^{GGA} : Dépend de la densité électronique et aussi de l'amplitude du gradient de cette densité, et dépend en particulier de la GGA utilisée.

II-9. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [23], a été récemment publiée par Tran et Blaha [24] Il s'agit du potentiel **mBJ** « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel **TB** : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code **Wien2k** [25]

Tran et Blaha [26] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (**BJ**) [23] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel **BJ** combiné au potentiel de corrélation de la **LDA** donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel **BJ** modifié (**mBJ**) proposé par Tran et Blaha, [14] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{X,\sigma}^{MBJ}(\mathbf{r}) = cE_X^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} + E_{cor}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où : c 'est un nombre fractionnaire réel, $E_X^{BR}(\mathbf{r})$ c'est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR), $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ la densité électronique, $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

I.10 La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

II.10.1 Ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW). La méthode

APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions, [8] Comme le montre la Figure :

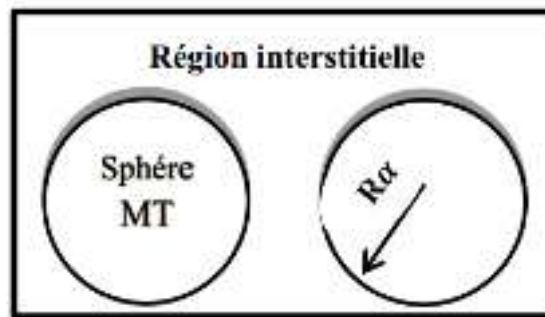


Figure II.2: Partition de l'espace selon la méthode APW

- ❖ Des sphères appelées sphère (Muffin-Tin) MT, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ❖ Des Région interstitielles (RI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où : Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la

forme [20] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [21]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II.22})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega U_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.23})$$

Où: l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_α . Les coefficients A_{lm} contiennent le terme U_l au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles U_l s'annulent à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent.

De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode (**APW**), notamment celles proposées par Koelling et par Anderson [11].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde (r) à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

Cette méthode a été nommée des "ondes planes augmentée linéarisées (**LAPW**)"

II.10.2 Principe de la méthode (**LAPW**) et (**FP-LAPW**)

La méthode **LAPW** (linearize augmented plane wave), développée par Andersen [3], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**)

élaborée par Slater [1]. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (**FP-LAPW**) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Les fonctions de base dans les sphères **MT** sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions **U**, sont définies comme dans la méthode **APW** (II.21) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante : [10]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.24})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

II.11 WIEN2K

Le paquet de programme (**WIEN2k**) permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (**LAPW**), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande. (**WIEN2k**) est un schéma entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques. [18]

II.12 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [31]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure (II-2)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre 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 Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle **SCF** par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

II.12.a Structure du code Wien2k :

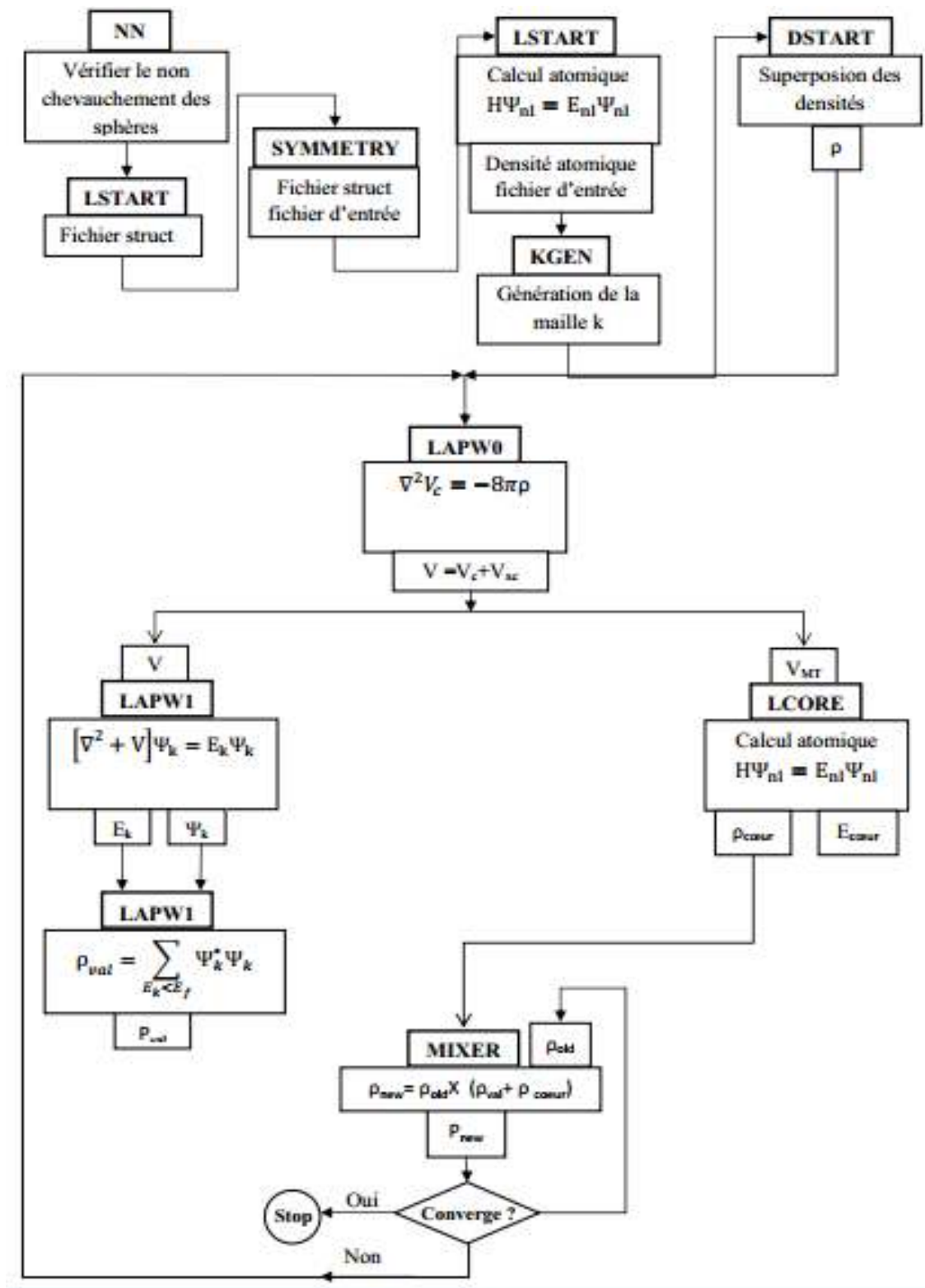


Figure.II.3: Structure du code Wien2k.

II.13 Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de calculs propriétés électroniques et optiques des solides, Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) .

Les études **WINE2** menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Références bibliographiques

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kernenergie en Stralingsfysica.
- [2] K. Burke et al. (2007). "The ABC of DFT." Department of Chemistry, University of California: 40.
- [3] Andersen, O. (1975). "OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)." Phys. Rev. B 12: 3060.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [5] Bertrand, B. (2010). Génération de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteurs, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [6] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory." Nato Science Series Sub Series III Computer And Systems Sciences 187: 45-70.
- [7] Akbas, H. and O. T. Turgut (2018). "Born-Oppenheimer approximation for a singular system." Journal of Mathematical Physics 59(1): 012107.
- [8] Parr, R. G. and W. Yang (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry, Oxford University Press, New York.
- [9] Hohenberg, P. and W. Kohn (1999). "Electronic structure of matter Rev." Mod. Phys 71: 1253-1266.
- [10] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136." B864.
- [11] Kohn, W. (1965). "W. Kohn and L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)." Phys. Rev. 140: A1133.
- [12] César, M. (2017). Ab Initio Study of Disordered Nanoelectronic Devices: Copper Interconnects and Group-III Nitrides, McGill University Libraries.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [14] X. Blaise , (2013). Méthodes analytiques et numériques pour la matière condensée, Cours de Master 2 à l'ENS de Lyon .
- [15] Perdew, J. P., et al. (1992). "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation." Physical Review B 46(11):

6671.

[16] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)." J.

Chem. Phys. 124: 221101.

[17] Tran, F. (2009). "F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)." Phys. Rev.

Lett. 102: 226401.

[18] Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.

[19] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.

[20] Kanoun, M. B. (2004). First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic

Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Université de Tlemcen.

[21] J. C. Slater(1937)). Phys. Rev. 51 846.

[22] MAIZIA, A. (2013). Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂), USTO.

[23] P. Blaha et al.2001.winen2k.consultée le 06/03/2018 <<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html>>.

[24] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).

III-1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes), les propriétés optiques telles que (l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction) des matériaux empilés CuBiS₂ par simulation numérique. On utilise le code (Wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale ou (LDA). Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III-2. Détails de calcul :

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entrée. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin. Avec un cut-off (rayon de coupure) jusqu'à $L_{max}=8$ et en ondes planes dans la région interstitielle $G_{max}=12$.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivants :

❖ Les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å°).

❖ Le paramètre de coupure $RK_{max}=R_{MT}^{min} \times K_{max}=8$, avec R_{MT}^{min} et le rayon moyen des sphères

muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure $K_{max}=8/R_{MT}^{min}$

❖ Le nombre de points k (optimisation des paramètres structuraux) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (IZB). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les phases de chalcopyrites en utilisant l'approximation LDA pour le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1).

Position atomique LDA				
	x	y	z	RMT
Cu	0.7547	0.75	0.17143	2.13
Y	0.23468	0.25	0.06226	2.0500
S	0.64559	0.25	0.9753	1.6000
S	0.12752	0.75	0.1793	1.6000

Tableau (III.1) : Les valeurs de **RMT_{min}** × Kmax, K-points, K point (optique),

RMT de CuBiS₂ dans la phase emplicitite.

La représentation schématique de la structure chalcopyrite CuBiS₂ est donnée sur la Figure(III.1) :

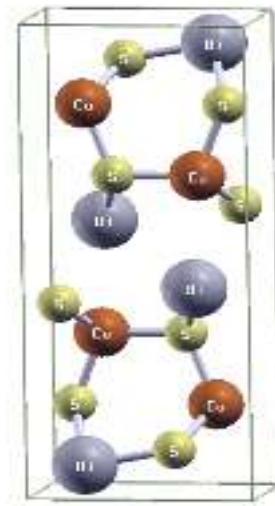


Figure (III.1) : La structure cristalline Orthorhombique du composé chalcopyrite CuBiS₂

III-3. Propriétés Structurales :

Pour optimiser les propriétés structurales des composés chalcopyrites CuBiS₂, (à savoir le paramètre de réseau, le paramètre interne u , le module de compressibilité B (Bulkmodulus) et sa dérivée B' par rapport à la pression), on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau pour "a" et "c/a" au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [1] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0 , B_0 , V_0 et B' respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par les Figure (III. 2 et III. 3).

La compressibilité B est donné par :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où P est la pression et V est le volume.

Avec P est déterminer par :

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (\text{III.3})$$

Alors que :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.4})$$

La dérivée du module de compressibilité B' :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (\text{III.5})$$

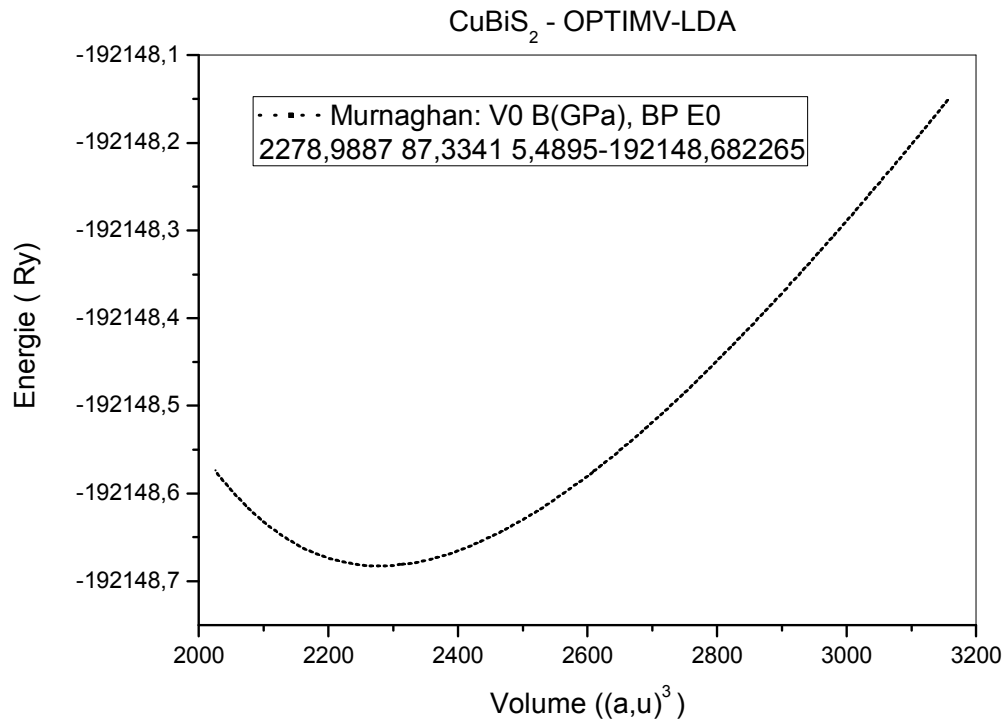


Figure (III.2) : L'énergie totale en fonction du volume pour CuBiS₂ par l'approximation LDA.

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé, et l'énergie minimum des composés chalcopirite CuBiS₂, sont rassemblés dans le tableau (III.2).

Les valeurs optimales de a,b et c sont représentés dans le tableau (III.2). Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques et expérimentales [2-7].

	Experimentale	Notre travail(LDA)
a (A°)	6,1340	6,0670
b(A°)	3,9110	14,5720
c(A°)	14,5490	3,8683
B (Gpa)	-	87,3341

Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du CuBiS₂, constante du réseau a, et c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale **E(Ryd)**

On remarque que l'approximation utilisée LDA, sous-estime les données calculées par rapport aux données expérimentaux. Ainsi que la structure de ces composés est assez similaire à celle de deux structures zinc-blendes idéales superposées, caractérisée par son rapport $c/a = 2.4019$ et son paramètre interne $u = 0$ qui l'un et l'autre, décrivent la position des atomes.

III-4. Propriétés électroniques :

III-4-1. Structure de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k [8]. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les trois directions de l'espace de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin. La description des propriétés de semi-conducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin. La structure de bande de CuBiS_2 représentant, présente donc la Figure (III.4).

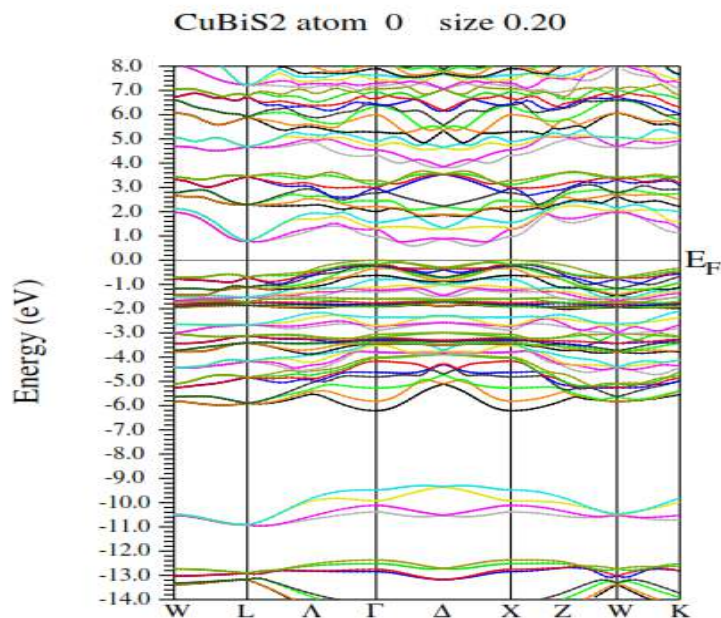


Figure (III.4) : La structure des bandes du composé CuBiS_2 calculée par l'approximation LDA.

On remarque que les composés étudiés, sont des semi-conducteurs à bande interdite directe (gap direct).

III-5. Propriétés optiques :

III-5-1. Fonction diélectrique :

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega})$, qui peut être décomposée en partie réelle $\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega})$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\boldsymbol{\omega})$ [9] à souvent :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \varepsilon_1(\boldsymbol{\omega}) + i\varepsilon_2(\boldsymbol{\omega}) \quad (\text{III.6})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\boldsymbol{\omega})$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : [10]

$$\varepsilon_2(\boldsymbol{\omega}) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \vec{u}, \vec{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v + \hbar\omega) \quad (\text{III.7})$$

Où e est la charge de l'électron et $\boldsymbol{\omega}$ est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et \vec{r} est le vecteur de position, \vec{u} est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ψ_k^c et ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle $\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega})$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [11,12] :

$$\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega}) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \times \omega \times \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III-8}$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

Pour les matériaux étudiés, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\varepsilon_x(\omega)$ qui est représenté par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction x (E \perp axe c) et $\varepsilon_z(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z (E// axe c) [13]. On a tracé la partie réelle de la fonction diélectrique dans la Figure (III. 7).

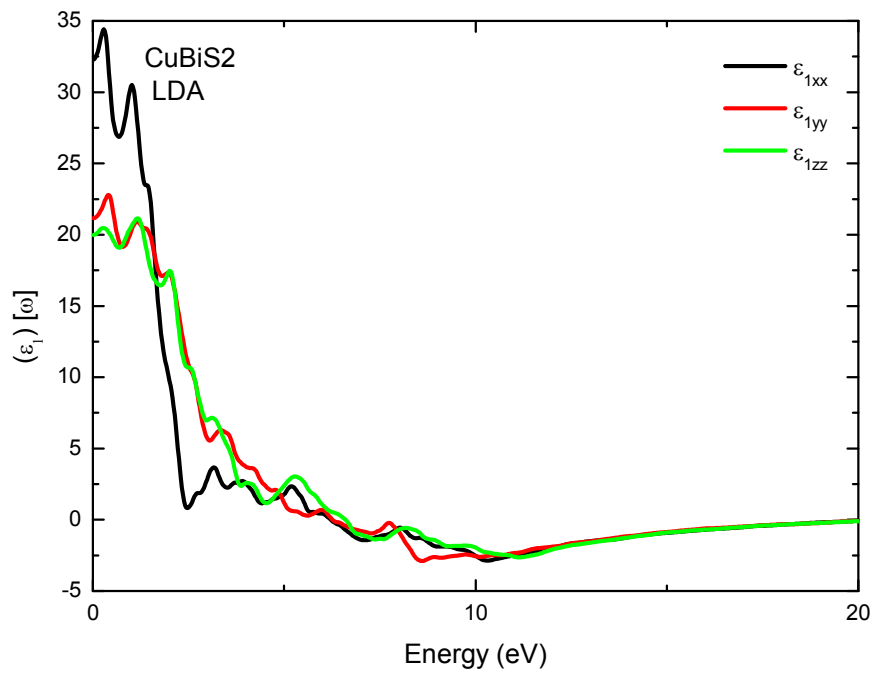
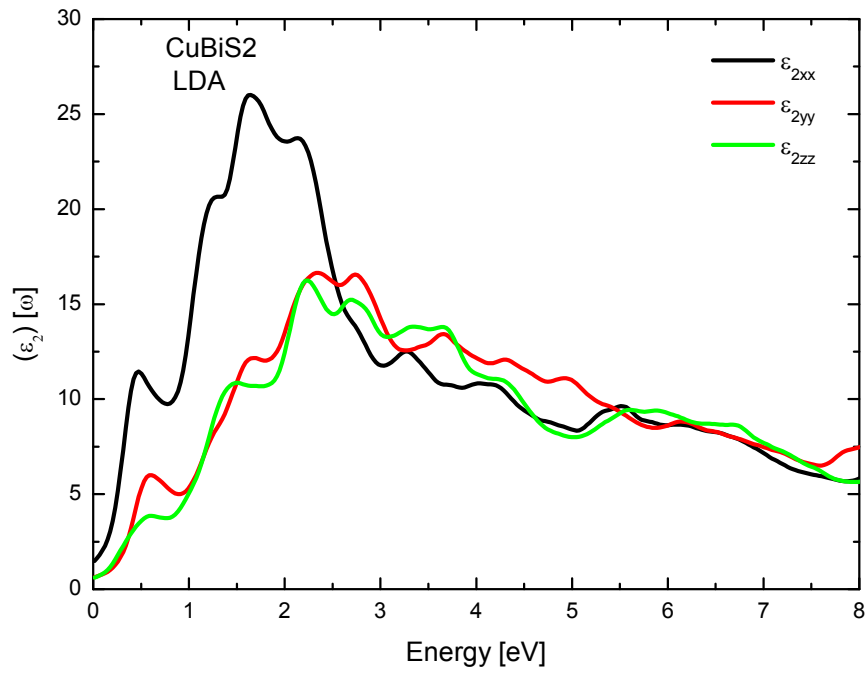


Figure (III.7) : La fonction diélectrique réelle des CuBiS₂ en utilisant LDA.

Dans la Figure (III. 7) nous présente la partie réelle de la fonction diélectrique suivant les deux directions ($E \perp c$) et ($E // c$). La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est le constant diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n . Les constantes diélectriques statique $\epsilon_1(0)$ calculés sont présentés dans le tableau (III.4).

III-5-2. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction (ω) par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega k(\omega) \quad \text{III-11}$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{III-12}$$

Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés et indiqués dans la figure (III.10), affichent une bonne absorption optique des matériaux, L'absorption commence pour nos composés à environ 1.898 eV et 1.797 eV. Ces points correspondent au gap (1.875 eV et 1.826 eV) qui représentent les transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour les deux matériaux CuBiS_2 , respectivement. Ces points représentent le fractionnement ($\Gamma_v - \Gamma_c$) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

La figure (III.10) montre qu'il ya une forte absorption entre 1.898 eV et 14 eV pour le ternaire chalcopyrite CuBiS_2 et entre 1.797 eV jusqu'à 14 eV concernant le CuBiS_2 . Ces intervalles sont liées à des longueurs d'onde de (730 nm \rightarrow 80 nm / CuBiS_2) et (712 nm \rightarrow 80 nm / CuBiS_2).

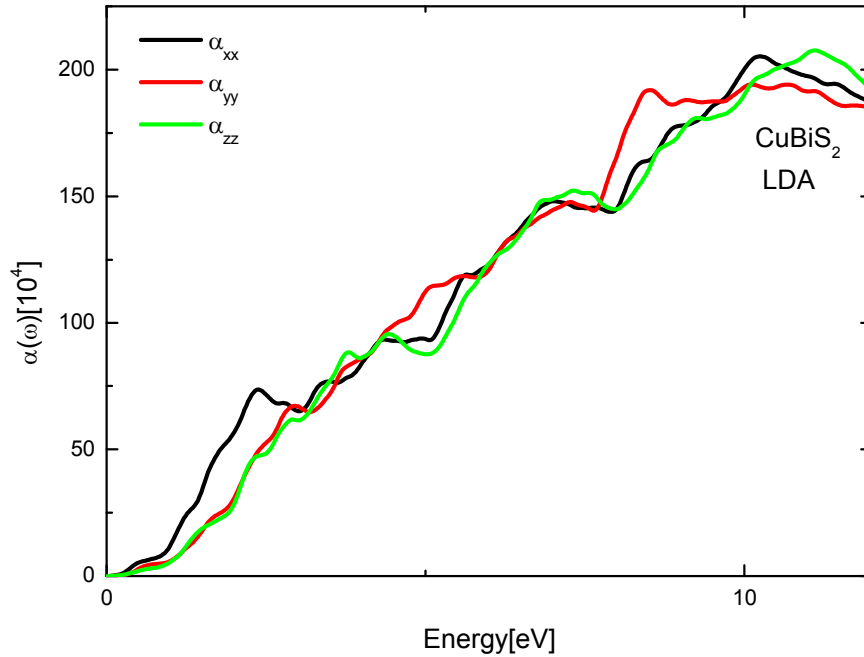


Figure (III.10) : Le coefficient d'absorption $a(\omega)$ du CuBiS_2

III-5-3. La conductivité optique (ω):

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique [14]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{k}(\omega) = -\left(\frac{i\omega}{4\pi}\right) \times \boldsymbol{\varepsilon}(\omega) \quad \text{III - 15}$$

La Figure (III.12) représente les spectres de conductivité optique (ω) pour les matériaux chalcopyrite CuBiS_2 . Les courbes de la conductivité optique (ω) calculées sont affichées sur la Figure (III.12). Dépassent la gamme d'énergie des photons jusqu'à 16 eV, pour les ternaires CuBiS_2 . Plusieurs pics critiques sont présentés dans la courbe caractéristique (ω) (Voir Figure 12), qui varient en conformité avec la bande interdite d'énergie et correspondent aux excitations Plasmon en vrac provoquées par les électrons qui passent de la valence à la bande de conduction. Les positions du pic principal et les largeurs totales de la conductivité optique pour les deux composés CuBiS_2 .

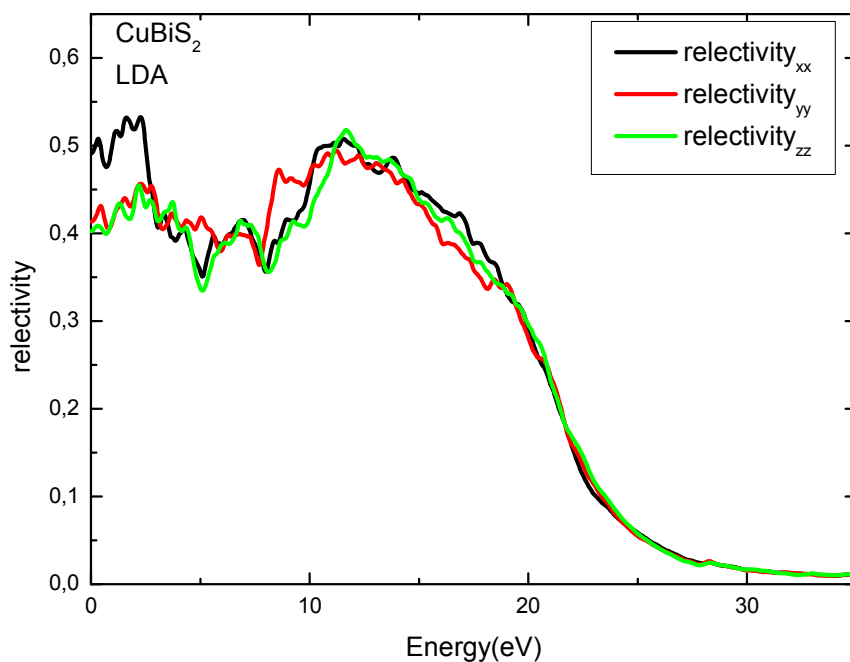


Figure (III.12) : La conductivité optique des CuBiS₂ en utilisant le schéma de Becke-Johnson modifié (**BJm**)

III-6. Conclusion :

D'après cette étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des CuBiS₂ nous pouvons conclure que l'importance de ses semi-conducteurs est due principalement à leurs valeurs appropriées de gap d'énergie. Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation LDA. Et dans le ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de certaines propriétés physiques de ces matériaux chalcopyrites. Particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers ces utilisations comme une couches absorbantes dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* 38(2): 350-353.
- [2] Shaposhnikov, V., et al. (2012). "Abinitio modeling of the structural, electronic, and optical properties of A II B IV CV₂ semiconductors." *Physical Review B* 85(20): 205201.
- [3] Kocak, B., et al. (2017). "Structural and Thermoelectronic Properties of Chalcopyrite MgSiX₂ (X= P, As, Sb)." *Journal of Electronic Materials* 46(1): 247-264.
- [4] CHEDDADI, S., et al. (2017). "First-principle calculations of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of MgXAs₂ (X= Si, Ge) compounds." *Pramana–J. Phys* 89: 89
- [5] Xiao, J., et al. (2018). "Computational assessment of promising mid-infrared nonlinear optical materials Mg–IV–V₂ (IV= Si, Ge, Sn; V= P, As): a first-principles study." *Materials Research Express* 5(3): 035907.
- [7] Suh, C. and K. Rajan (2004). "Combinatorial design of semiconductor chemistry for band gap engineering: "virtual" combinatorial experimentation." *Applied surface science* 223(1-3): 148-158.
- [8] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993). "High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." *IEEE Transactions on Electron Devices* 40(1): 18-24.
- [9] Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*, PPUR presses polytechniques.
- [10] Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation :ideas, illustrations and the CASTEP code." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717.
- [11] Kramers, H. (1927). "AttiCongr. Intern. Fisici, Como." *Como* 2: 545
- [12] Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Solid-state physics: introduction to the theory*,Partie 10 Optical Properties of Solids ,Springer Science & Business Media.

[13] Chahed Abbas, (2006). "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ ($X=Al, Ga, In$ et $Y=S, Se, Te$) ", thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbas.

[14] M. Hadjab., et al. (2016). "Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys." Optik 127: 9280-9294.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé ternaire **CuBiS₂**. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code (**Wien2K**). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (**LDA**).

- ❖ Les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (u) Sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- ❖ La structure de bande calculée pour ce composé indique la présence d'un gap direct au point de haut symétrie de et 1.06 eV pour CuBiS₂. Les résultats calculés sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales.
- ❖ Une bonne concordance par rapport à l'expérimental a été obtenue avec l'approximation LDA concernant les paramètres optiques.

Comme perspective à ces travaux, il serait intéressant de procéder à la simulation des structures proposées dans le but pour optimiser les différents paramètres pour ce type des structures, pour obtenir une bonne fabrication de ces cellules photovoltaïques.

Résumé

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and optical properties of CuBiS₂ using density functional theory (DFT) based on the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. approximation (LDA) by Walter Cohen was used. Additionally which successfully corrects the band-gap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constants and band-gap values, for these alloys are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The dielectric function and absorption coefficient are calculated to investigate the optical properties. Electronic and optical properties reveal that these alloys should be very useful for applications in photonics, optoelectronics.

Keywords: CuBiS₂, FP-LAPW, DFT, Electronic properties ,Chalcopyrite, Win2k.

ملخص

دالية نظرية باستخدام CuBiS₂ للمركبات والضوئية الإلكترونية البنيوية، الخصائص بدراسة قمنا العمل هذا في إمكانات ولمعالجة) FP-LAPW (الكامل والكمون خطيا المتزايدة المستوية الأمواج طريقة باستخدام) DFT (الكثافة لهذه الطاقة فجوة وقيم البلورية الثوابت حسابات. LDA (التقريب استخدام تم ، الطاقة إجمالي لحساب المتبادل الارتباط الامتصاص ومعامل الكهربائي العزل معامل حساب تم كما. المتاحة والتجريبية النظرية النتائج مع جيدا تتوافق المركبات الضوئية، للتطبيقات جداً مفيدة المركبات هذه أن والضوئية الإلكترونية الخصائص كشفت وقد. الضوئية الخائص لدراسة والإلكترونية

CuBiS₂, FP-LAPW, DFT, الخصائص, الإلكترونية, الكالكوپرايت, Win2k.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de CuBiS₂ en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). l'approximation (LDA) de Walter Cohen a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Ainsi que la fonction diélectrique est calculées pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optiques révèlent que ces alliages sont très utiles pour des applications en photonique, optoélectronique.

Mots Clés : CuBiS₂, FP-LAPW, DFT, propriétés électronique,Chalcopyrite, Wien2k.