

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PhENR 12 / 2019



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Energétique et
Energies Renouvelables

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

Réalisé par :

Ferhati afaf

Mettah nour elhouda

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs chalcogenides à base de cuivre.

Soutenu le 03/ 07 /2019 devant le jury composé de :

Salmi Mohamed
Charifi Zoulikha
Bounab Sabrina

Université Mohamed Boudiaf- M'sila
Université Mohamed Boudiaf- M'sila
Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président
Encadreur
Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciement

*Nous voulons tout d'abord remercier **Dieu** qui nous a donné la force, le courage et surtout la patience pour continuer ce travail.*

*Nous voudrions exprimer nos sincères remerciements à **PR, CHARIFI Zoulikha** pour son bonne détermination et son soutien pour nous.*

*Nous remercions les membres de jury **DR, Salmi Mohamed** et **DR, Bounab Sabrina** que nous le grand honneur d'accepter l'évaluation de notre travail.*

*Nous sommes très heureux d'exprimer notre sincère gratitude à **M. Baaziz Hakim**, professeur à l'Université de M'SILA, pour la précieuse assistance qu'il nous a fournie.*

*Nous adressons également nos plus sincères remerciements à **M. Boufarache Karim** et à **Mme. Ghellab Torkia** pour tous les efforts et le temps qu'ils nous ont consacrés à accomplir ce travail.*

*Nous remercions également les enseignants **Mme. Moukhtari Jihad**, **Skander Teleb Hacine**, et **Saad Saoud Saber** pour tout ce qu'ils nous ont donné pour terminer ce travail.*

Et à tous les étudiants du 2019 et à tous ceux qui nous ont aidés à accomplir ce travail de près ou de loin.

*En fin de compte, nous transmettons les sentiments sincères de fierté et d'appréciation aux notre parents, en particulier à la famille en général, et nous souhaitons à **Dieu** du succès pour tout ce qu'il aime et qu'il désire.*

FERHATI AFAF et METTAH NOUR ELHOUDA

Sommaire

Introduction générale	2
Références	5
<i>Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1. Introduction	7
I.2. Équation de Schrödinger	7
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	8
I.4. Approximation de Hartree-Fock	9
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	10
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	10
I.5.1.1. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn	10
I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	11
I.5.2. L'approximation de Kohn et Sham	11
I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	12
I.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	14
I.5.4. Le cycle auto-cohérent	15
Références	17
<i>Chapitre II La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	
II.1. Introduction	19
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
II.3. La méthode linéarisées des ondes planes augmentées (FP- LAPW)	22
II.4. Les avantages de la méthode (FP-LAPW) par rapport à la méthode (APW)	23
II.4.1. Les énergies de linéarisation	23
II.4.2. Détermination des fonctions de base	24
II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	24
II.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples	24
II.5.2. La méthode (LAPW+LO)	25
II.5.3. La méthode (APW+lo)	26
II.6. le code Wien2k	26
Références	30

Chapitre III Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composés $CuInX_2$
($X=S, Se$)

III.1. Introduction	32
III.2. Energies solaires	32
III.2.1. L'énergie solaire photovoltaïque	33
III.2.1.1. Historique de la technologie	34
III.3. La cellule solaire	35
III.3.1. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?	35
III.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	35
III.3.3. Les paramètres physiques d'une cellule solaire	37
III.4. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque	40
III.4.1. Avantages	40
III.4.2. Inconvénients	40
III.5. Les applications de l'énergie photovoltaïque	41
III.5.1. Les générateurs autonomes	41
III.5.2. Les centrales photovoltaïques	41
III.6. Les différents types des cellules solaires	41
III.6.1. Cellules au silicium monocristallin	42
III.6.2. Cellules polycristallines	43
III.6.3. Les cellules à couches minces	43
III.6.3.1. La filière du silicium amorphe	43
III.6.3.2. La filière tellure de cadmium/sulfure de cadmium ($CdTe/CdS$)	43
III.6.3.3. La filière chalcopirite à base de $CuIIIIV_2$	44
III.6.4. Les cellules organiques	44
III.7. Les matériaux chalcopirites	47
III.7.1. Structure des matériaux chalcopirites	47
III.8. Structure cristalline de nos matériaux $CuInVI_2$ ($VI=Se, S$).....	48
III.8.1. Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS)	48
III.8.2. La chalcopirite	48
III.9. Les semi-conducteurs I-III- VI_2	49
III.10. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopirites	50
Références	53

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction	57
IV.2. Détails de calcul	57
IV.3. La structure cristalline du composé	58
IV.4. Propriétés structurales	60
IV.5. Propriétés électronique	69
IV.5.1. Les structures de bandes	69
IV.5.2. La densité d'états électronique	73
Références	77
Conclusion générale	80

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (III.1)	les différentes technologies entre des cellules solaires [25].	46
Tableau (III.2)	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In et S et Se.	52
Tableau (IV.1)	Notre choix de différents paramètres inclus dans le calculé pour les composés CuInSe_2 et CuInS_2 dans les deux approximations LDA et GGA.	58
Tableau (IV.2)	Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopyrites CuInX_2 (X=Se, S).	59
Tableau (IV.3)	Les propriétés structurales des chalcopyrites ternaires (CuInSe_2 , CuInS_2) dans la structure tétragonale calculées par les approximations GGA et LDA.	67
Tableau (IV.4)	les distances cation et anion par les approximations GGA et LDA.	69
Tableau (IV.5)	les angles entre les différents atomes dans la structure chalcopyrite ternaires de composés CuInSe_2 et CuInS_2 par les approximations GGA et LDA.	69
Tableau (IV.6)	Valeurs du gap d'énergie les deux composés calculées avec l'approximations LDA , GGA et $mBJ - GGA$, $mBJ - LDA$ comparées avec d'autres résultats.	73

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (I.1)	Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.	16
Figure (II.1)	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	20
Figure (II.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	25
Figure (II.3)	L'organigramme des programmes du code Wien2k	29
Figure (III.1)	transformation l'énergie solaire en électricité.	33
Figure (III.2)	Diagramme d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n(a) avant et (b) après la mise en contact des deux éléments de la jonction, décrivant la position des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}), les niveaux de Fermi (E_F) respectifs et l'énergie de bande interdite(E_g).	36
Figure (III.3)	Diagramme d'énergie d'une jonction p-n sous illumination (en situation de circuit ouvert). (1) absorption par le semi-conducteur d'un photon d'énergie $h\nu$; (2) création d'une paire électron-trou ; (3) séparation des porteurs de charges ; (4) collecte des porteurs.	37
Figure (III.4)	La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.	38
Figure (III.5)	Méthode de Czochralski [21].	42
Figure (III.6)	Lingots de silicium monocristallin [21].	43
Figure (III.7)	Cellule solaire tout organique sur substrat souple.	45
Figure (III.8)	Diagramme de substitution Cationique.	47
Figure (III.9)	structure Sphalérite.	48
Figure (III.10)	structure chalcopyrite.	49
Figure (III.11)	Paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI ₂ .	50
Figure (IV.1)	(a) La structure cristalline d' CuInSe₂ dans la phase tétragonale, (b) la configuration tétraédrique. Violet : In ; Vert : Se ; Blue : Cu.	59

Figure (IV.2)	(a) La structure cristalline d' CuInS₂ dans la phase tétragonal, (b) la configuration tétraédrique. Violet : In ; Jaune : S ; Blue : Cu.	60
Figure (IV.3)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé CuInSe₂ avec les deux Approximation GGA, LDA.	62
Figure (IV.4)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé CuInS₂ avec les deux Approximation GGA, LDA	64
Figures (IV.5)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CuInX (Se₂, S₂) .	65
Figure (IV.6)	la distance entre le cation (Cu, In) et anion (Se,) par les approximations GGA et LDA.	67
Figure (IV.7)	la distance entre le cation (Cu, In) et anion (S,) par les approximations GGA et LDA.	68
Figure (IV.8)	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, chalcopyrite.	70
Figure (IV.9)	Structure de bande électronique de CuInSe₂ obtenue Par GGA et mBJ-GGA.	71
Figure (IV.10)	Structure de bande électronique de CuInSe₂ obtenue Par LDA et mBJ-LDA.	71
Figure (IV.11)	Structure de bande électronique de CuInS₂ obtenue Par GGA et mBJ-GGA.	72
Figure (IV.12)	Structure de bande électronique de CuInS₂ obtenue Par LDA et mBJ-LDA.	72
Figures (IV.13)	La densité d'états totale et partielle de composé CuInSe₂ obtenue par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	74
Figures (IV.14)	La densité d'états totale et partielle de composé CuInS₂ obtenue par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	75

Introduction générale

Introduction générale :

L'énergie est un des principaux défis du XXIème siècle. Jusqu'ici les sources d'énergie que l'on emploie le plus régulièrement nous paraissaient infinies, inépuisables, et sans conséquences. Heureusement, depuis une dizaine d'années, ces idées sont remises en cause et même évolues. Aujourd'hui, un intérêt grandissant est porté aux ressources énergétiques renouvelables. Parmi ces ressources, la lumière du soleil et sa conversion en électricité par effet photovoltaïque. C'est une des voies énergétiques les plus séduisantes pour la production de l'énergie, tant dans son principe que pour d'autres raisons telles que son immense et inépuisable disponibilité.

Le développement des énergies renouvelables apparaît comme une technologie prometteuse et répond à l'exigence d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. Notamment, l'énergie solaire photovoltaïque par son abondance, son aspect inépuisable sur le globe terrestre, offre une solution véritable au problème fondamental de l'humanité qui est l'approvisionnement en énergie. Les orientations actuelles des recherches et des développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes :

- Le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs.
- Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces de nouveaux semi-conducteurs.

Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisant pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1 eV et 5 eV. Parmi les matériaux actuellement utilisés, le silicium, sous toutes ces formes [1], est incontestablement le plus répandu et le plus compétitif. Cependant, les matériaux en couches minces poly cristallines tels que le tellure de Cadmium (*CdTe*) [2] et les matériaux semi-conducteurs de type chalcopyrite, sont parmi les candidats prometteurs pour la conversion photovoltaïque, ainsi que les alliages de *CuIn_xGa_{1-x}Se₂* [3]. Les composés ternaires et quaternaires qui peuvent jouer le rôle d'absorbeurs sont principalement *CuGaSe₂*, *CuInSe₂*, *CuInS₂*, *Cu (In, Al) Se₂* et *Cu (In, Ga) Se₂*.

Par rapport à d'autres chalcopyrites comme les *CuInSe₂*, et *CuInS₂* sont plus favorable à la conversion photovoltaïque. En substituant le sélénium problématique par le soufre non

toxique, $CuInS_2$ est plus écologique que $CuInSe_2$. La tension de circuit ouvert des cellules solaires à base de $CuInS_2$ est théoriquement plus élevée que celle des cellules à base de $CuInSe_2$ et $Cu(InGa)Se_2$. Son photo-courant est plus faible, ce qui est avantageux pour la connexion en série de multi cellules dans un module. En principe le $CuInS_2$ a le rendement le plus élevé parmi les cellules solaires à base de chalcopyrites [4,5], en raison de sa bande interdite (1.5 eV) qui est presque en accord idéal avec le spectre solaire.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours de ces dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme des données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale *LDA* et l'approximation du gradient généralisé *GGA*. La *DFT* est basée sur le théorème de *Hohenberg et Kohn* (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode *FP-LAPW* est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [6]. Nous utilisons le code *WIEN2K* dont lequel la méthode *FP-LAPW* est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont

introduites au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales et électroniques.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales et électroniques des chalcopyrites « CuInX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) ». Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physiques tel que : photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diode, électroluminescentes, détecteurs ...). Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- ✓ Introduction générale passant par citer le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- ✓ Le chapitre I, décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité local (LDA).
- ✓ Le chapitre II, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (*APW*), puis ses détails caractéristiques.
- ✓ Le chapitre III, Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composés CuInX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).
- ✓ Le chapitre IV, résultats et discussion des chalcopyrites ternaires CuInX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).
- ✓ Finalement, nous terminons par une conclusion générale.

Références :

- [1] A. Goetzberger, C. Hbling, H. W. Schock, *Materials Science and Engineering R*.40. 1(2003).
- [2] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Killian, 23th Ieee Photov. Spec. Conf. Louisville (USA), 389 (1993).
- [3] H. W. Schock, R. Noufi, *Proc. Photov. Res. Appl.* 8. 151 (2000).
- [4] C. H. Henry, *J. Appl. Phys.*, Vol. 51. 4494 (1980).
- [5] S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, Vol. 1. 403 (2002).
- [6] J. R. Stephens. *The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I"*, Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système des électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important des électrons [1].

I.2. Équation de Schrödinger :

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux des atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Avec :

E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son Hamiltonien.

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.)[2].

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

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{n-e}, V_{e-e}, V_{n-n}$ correspondent respectivement à :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons} \quad (\text{I.3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux} \quad (\text{I.4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie d'interaction des électrons entre eux} \quad (\text{I.5})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} : \text{L'énergie d'interaction des noyaux entre eux} \quad (\text{I.6})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction attractive noyaux électron} \quad (\text{I.7})$$

e : est la charge de l'électron

m : est la masse de l'électron

M : est la masse de noyau

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

R_i, R_j : définissant les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

Donc :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.8})$$

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [3], 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.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = V^{ste}) \quad (\text{I.9})$$

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 :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R)\Phi(r, R) \quad (\text{I.11})$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\Phi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec des noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{n-n} \quad (\text{I.12})$$

Cette approximation ne suffit pas à la résolution de 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 [4].

I.4. Approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble des électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système [5].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

L'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{I.14})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

Tel que :

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de

Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Facteur de normalisation.

Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [7] et *Fermi* [8] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [9], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur les deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [10].

I.5.1.1. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{I.17})$$

$$\text{Où } F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.18})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T_e est l'énergie cinétique.

V_{e-e} L'énergie d'interaction électron-électron.

I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

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

I.5.2. L'approximation de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} .

Dans l'équation (I.18) les expressions de T_e et de V_{e-e} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [11] ont proposés les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T_e[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

$V_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} V_{e-e}[\rho(\vec{r})] &= V_H[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \\ &= V_H[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

$V_H[\rho(\vec{r})]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

Donc :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] + H_c[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

$$\text{Tel que : } E_{xc}[\rho(\vec{r})] = V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.23})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \{V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]\} + \{T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]\} \quad (\text{I.24})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans T_s et E_H . On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] qui permettent de résoudre le problème :

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

$$\text{Tel que : } V_{eff} = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.26})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occup} \Phi_i^*(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Où :

• Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I.28})$$

$$\bullet V_{x-c}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \text{ (est le potentiel d'échange et de corrélation)} \quad (\text{I.29})$$

Pour résoudre le système d'équations (I.25) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [12,13] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.30})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme ρ .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.31})$$

Tel que :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] : \text{Fonctionnelle d'échange.}$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] : \text{Fonctionnelle de corrélation.}$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [9] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.32})$$

A partir de $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut-être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [14] :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.33})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA), où l'énergie E_{xc} est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_x^{LSDA}[\rho\downarrow, \rho\uparrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xs}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{I.34})$$

II.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA.

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 [15].

On a l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{I.35})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [16, 17].

I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson* [18], a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha* [19]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k.

Tran et *Blaha* [20] ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) [21] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). 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.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha* [22] a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{\text{mBJ}}(\vec{r}) = cU_{\chi,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{I.36})$$

Avec : $\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$: est la densité électronique.

$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r})$: est La densité de l'énergie cinétique.

$U_{\chi,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-\chi_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(\vec{r}) e^{-\chi_{\sigma}(\vec{r})} \right)$: est le potentiel de *Becke-Roussel*

Le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) [21] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme χ_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r})$ et $t_{\sigma}(\vec{r})$ tandis que le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[\frac{\chi_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-\chi_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.37})$$

Dans l'équation (I.37), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.38})$$

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [23].

II.5.4. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I.25) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} tel que $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{atomiques}$

Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I.39})$$

Où : H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire.

$$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^2(\vec{r})| \quad (\text{I.40})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.41})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Paramètre de mélange.

Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

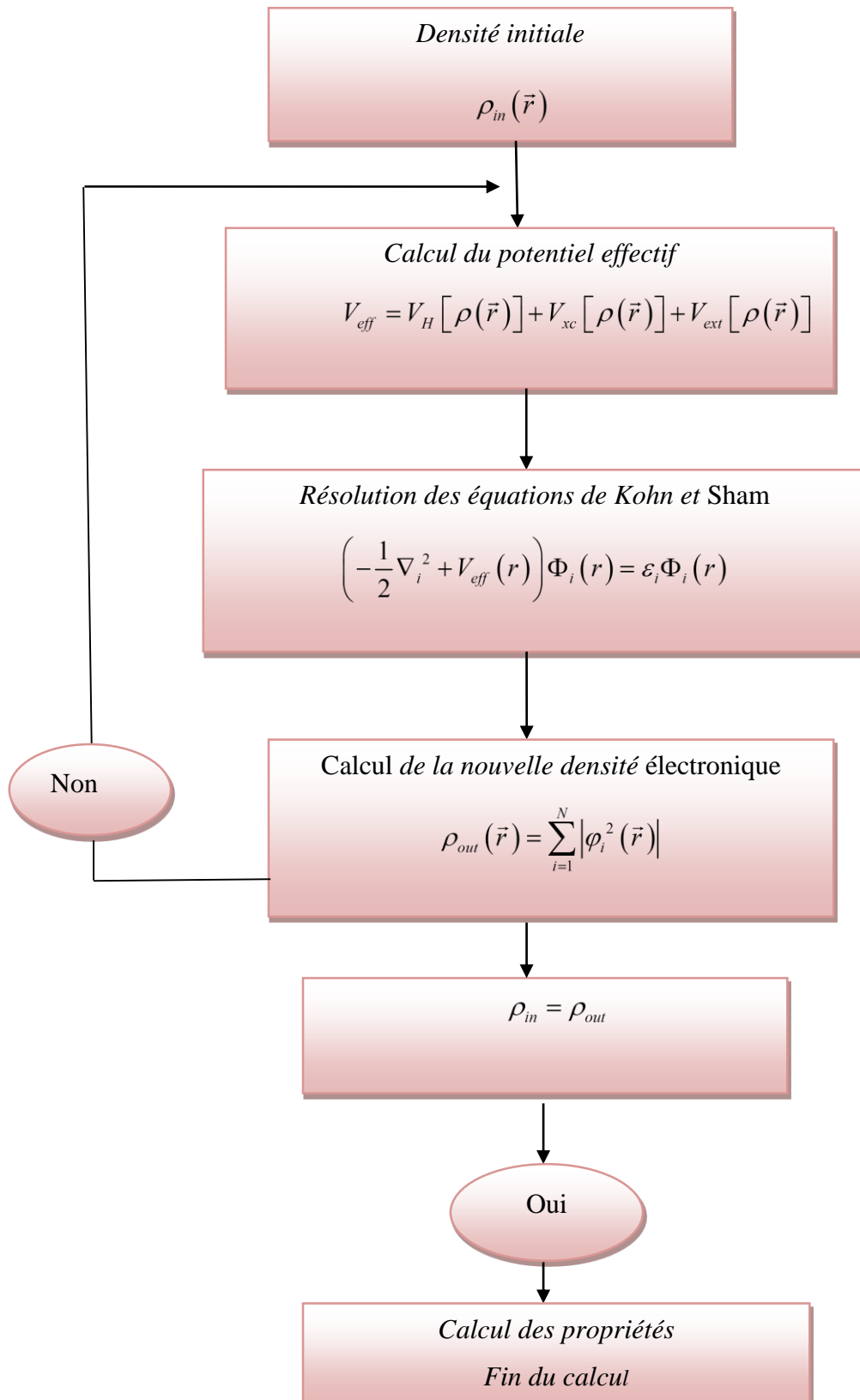


Figure (I.1) : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

Références :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79. 489 (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79. 361 (1926).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87,457 (1927).
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, (1993).
- [5] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24, 89-110 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [7] L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [9] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc*26, 376-385 (1930).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 864, 136 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [12] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [13] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, NewYork) (1985).
- [14] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [15] J. A .White and D. M. Bird. *Phys. Rev. B.* 50(70):4957(1994).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B.*46,6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77, 3865 (1996).
- [18] A. D. Becke and E R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 -221101(2006).
- [19] F. Tran and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102-226401 (2009).
- [20] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter* 19- 196208 (2007).
- [21] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A.* 39 -3761 (1989).
- [22] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81-385 (1951).

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)

II.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs choix, en allant de la méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), PW/PP (Plane Waves / Pseudo Potential) et la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) développé par Andersen [1] est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de (LAPW), nous allons revoir les différents aspects de la méthode (APW).

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la (DFT). 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 :

- Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (**fig.II.1**), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomique « Muffin-tin » (région I)
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II), soit :

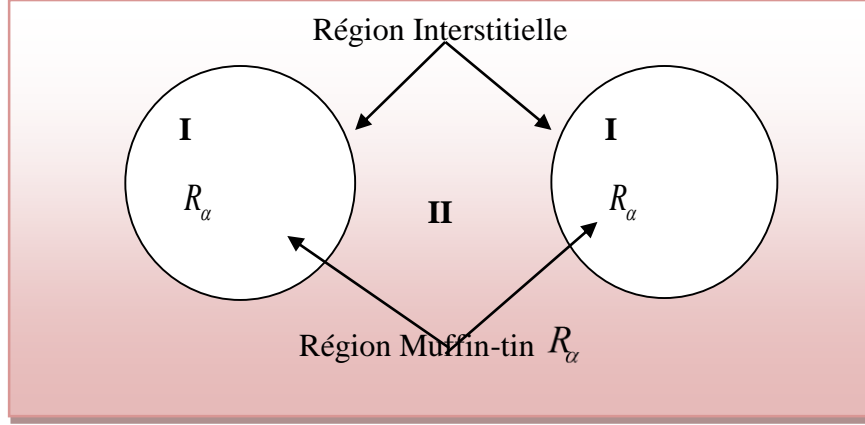


Figure (II.1) : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle(II).

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

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

Ω : Le volume de la cellule.

R_α : Représente le rayon de la sphère MT.

C_G et A_{lm} : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [3]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_2 et E_1 , respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), on doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin-tin les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi :

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

J_l : La fonction de Bessel.

R_α : est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode (FP-LAPW).

II. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [6] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode (APW), la modification des fonctions de base. En 1957 Anderson [5] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW). Par contre la fonction \dot{U}_l doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{II.7})$$

Où : $0\left((E - E_l)^2\right)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode (FP-LAPW) assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $0(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $0(E - E_l)^4$ [7]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par un seul calcul. Dans le cas l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

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

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

II.4.1. Les énergies de linéarisation E_l :

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $0(E - E_l)^2$ et $0(E - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur E nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis dépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique E_l , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l [8].

II.4.2. Détermination des fonctions de base :

La méthode (FP-LAPW) utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1-La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination les moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT} * G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique [7].

II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP - LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.5. 1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure (II.2)**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour

traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode (FP-LAPW), indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode (FP-LAPW) est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y'a la présence de bandes fantômes entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

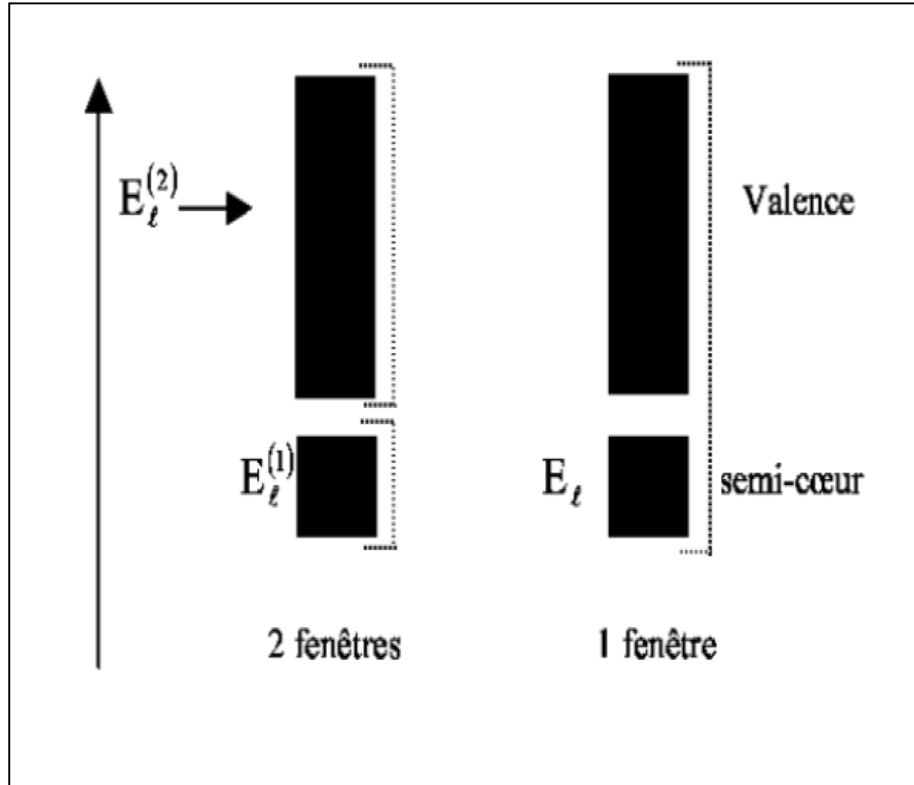


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.5.2. La méthode (LAPW+LO) :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [9], Petru [10], smrcka [11], Shaughnessy [12] et Singh [13] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode (LAPW+LO).

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_{lm}(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.5.3. La méthode (APW+lo) :

Le problème de la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+Lo), au prix d'un plus grand nombre d'ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [14] nommée la méthode (APW+lo). Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode (APW). Dans ce sens, (APW+lo) combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). L'ensemble des fonctions de base (APW+lo) contient les deux types de fonctions d'ondes.

- ✓ Les premières sont des ondes planes augmentées (APW), avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

- ✓ Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode (LAPW+LO), définies par :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

II.6. le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [15] de l'institut de Chimie des matériaux d'université technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Le code *Wien2k* est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme de la Figure (II. 4).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du 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 de la densité atomique générée 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.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt} Nt).

Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$: Le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base (LAPW), donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base (LAPW) est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

G_{max} : Le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : Limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{\max} : Le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : Le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Une fois l'auto cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

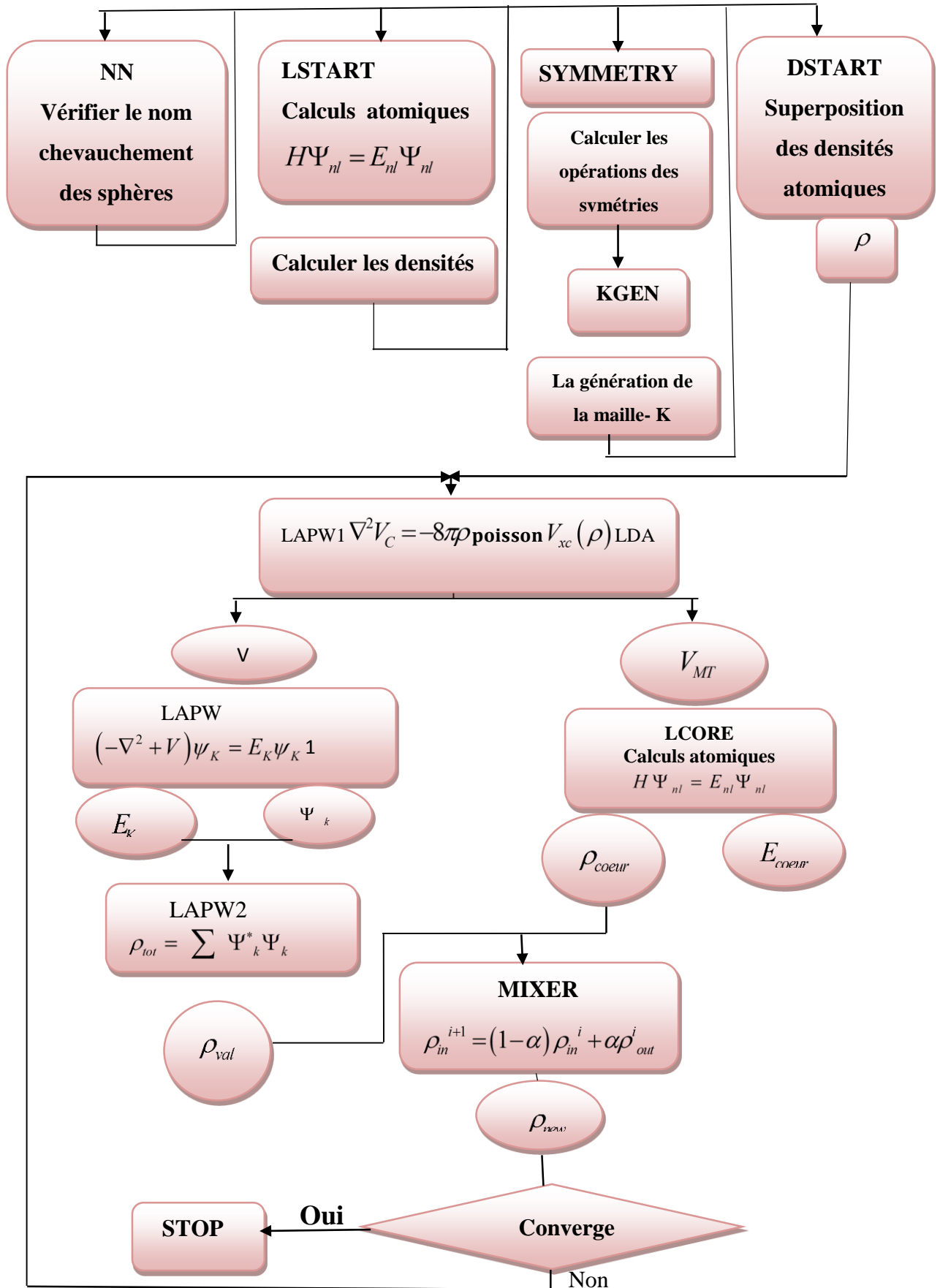


Figure (II.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références :

- [1] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction Belgium August 6. (2004).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12 3060-3083 (1975).
- [3] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27. 811 (1970).
- [4] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F. 5. 2041 (1975).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12. 3060 (1975).
- [6] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers) (1994).
- [7] C. SIFI. Thèse doctorat, Univ d'Annaba (2010).
- [8] M. Abderrahmane .Mémoire Master, Univ Dr. Tahar Moulay Said (2013).
- [9] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F. 5 661 (1979).
- [10] J. Petru and L. Smrcka. Czech, J. Phys. B. 35. 62 (1985).
- [11] L. Smrcka. Czech, J. Phys. B. 34. 694 (1984).
- [12] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F. 14. 1671 (1987).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 43 (1991).
- [14] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114. 15 (2000).
- [15] 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. Univt Vienna, Austria), (2001).

Chapitre III

Généralités Sur l' énergie photovoltaïque et les composés $CuInX_2$ ($X=S, Se$)

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur l'histoire de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule solaire, l'exploitation de la caractéristique courante tension de la cellule pour calculer ses différents paramètres physiques, sa réponse spectrale ainsi que les différentes filières photovoltaïques commercialisées, Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semi-conducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le désiliniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$ noté CIS ou CISE sous sa forme chalcopyrite.

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe $I-III-VI_2$ (I , III , et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite, ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes. Détecteurs [1] ...).

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : domaine de l'optique non linéaire [2], et les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers [3].

Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux chalcopyrites ($Cu-III-VI_2$) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques.

Les cellules solaires à base de ces matériaux ont une faible bande interdite, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique [4]. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le même rôle sont principalement le $CuInS_2$, $CuGaSe_2$, $CuAlSe_2$ et le $CuInTe_2$.

III.2. Energies solaire :

La source utilisée très récemment est l'énergie solaire. En réalité cette énergie telle que l'utilisation de la lumière ou du soleil est beaucoup plus ancienne. Il y a des milliers d'années des civilisations différentes ont honoré le soleil comme un vrai dieu. En 212 avant JC, Archimède a utilisé le soleil pour arrêter la flotte romaine en se servant des miroirs en bronze poli. Avec ces miroirs il a réussi à mettre le feu à la flotte à distance. L'humanité connaît la force du soleil depuis toujours et il est intéressant d'observer comment l'utilisation d'énergie provenant du soleil a évolué. La transformation de la lumière du soleil en courant électrique date de 1839. Elle a été découverte par Antoine-César Becquerel [5]. Au XIX^e

siècle, quelques moteurs à miroirs ont été construits. Mais même malgré la découverte de l'effet du sélénium photovoltaïque en 1877 il faudra attendre jusqu'en 1955 que les chercheurs de Bell Telephone Laboratories (aux Etats-Unis) soient capables de produire la cellule qui avait le rendement de conversion énergétique au moins 6% (ratio entre l'énergie utilisée pendant la fabrication et l'énergie que le système est capable de produire). Enfin pour pouvoir annoncer la naissance de la photopile solaire. Cet effet a surtout été utilisé pendant les exploitations dans l'univers qui elles aussi commençaient à se développer. Mais en exploitant toujours de plus en plus le charbon, le pétrole et développant l'énergie nucléaire les industriels ne se sont pas sérieusement intéressés aux possibilités de l'énergie solaire avant la crise pétrolière de 1973.

III.2.1. L'énergie solaire photovoltaïque :

L'énergie solaire photovoltaïque converti directement le rayonnement lumineux en électricité. Il utilise pour se faire des modules photovoltaïques composés de cellules solaires à base des semi-conducteurs. Principe de l'énergie solaire photovoltaïque : transformer le rayonnement solaire en électricité à l'aide d'une cellule photovoltaïque.

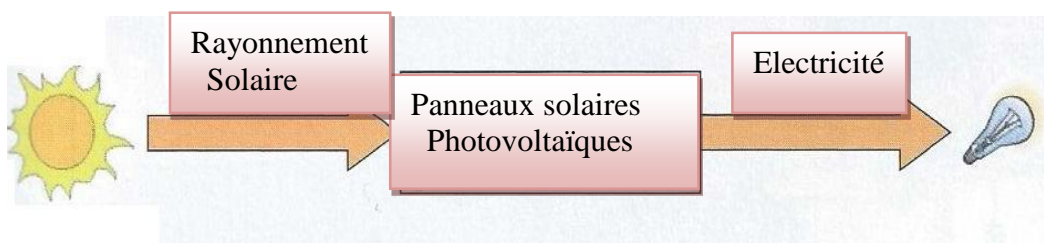


Figure (III.1) : transformation de l'énergie solaire en électricité.

La notion « photovoltaïque » provient du mot grec [phos] = lumière et du nom d'un physicien italien Alessandro Volta. Lorsque l'on regarde l'énergie qui arrive directement du soleil sur notre planète par m^2 , c'est 1 à 2 MWh/an. On peut récupérer 70 % de cette énergie sous forme de chaleur grâce au solaire thermique : cela représente donc pratiquement une ressource de 1 MWh/ m^2 /an. Dans le cadre du solaire photovoltaïque, avec des rendements de conversion de 10 à 20 %, ce sont 100 à 200 kWh/ m^2 /an que l'on peut récupérer directement sous forme électrique [6].

En Algérie, la durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire dépasse les 2500 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara) [7]. L'énergie reçue sur une surface horizontale de 1 m^2 est de l'ordre de 1700 kWh/an au nord et 2263 kWh/an au sud du pays. L'Algérie demeure l'un des pays d'Afrique possédant le plus fort taux d'ensoleillement. Il est donc intéressant de méditer et de discuter sur la

comparaison de ces ressources énergétiques que la nature peut nous offrir en une année, montrant de façon claire l'intérêt de la conversion directe de l'énergie solaire, en particulier le photovoltaïque.

III.2.1.1. Historique de la technologie :

Quelques dates marquantes dans l'histoire du photovoltaïque :

1838 : Le physicien français EDMOND BEQUEREL découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide : c'est l'effet photovoltaïque [8].

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 mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions pour alimenter ses satellites.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques.

1985 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque en Australie.

1994 : Des rendements $> 30\%$ avec des cellules à concentration multi jonctions à base de $GaInP/GaAs$ (NREL, USA).

1996 : Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland).

1998 : Cellules en couches minces à base de $Cu(In, Ga)Se_2$ atteignent un rendement de 19% (NREL, USA).

2002 : Le photovoltaïque installé dans le monde atteint 2000 MW.

2007 : Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6.5 % (UCSB, USA).

2008 : Un rendement homologué de 5.9% sur une surface active de 2 cm² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliqué (IAPP) de l'université technique de Dresde (Allemagne).

2009 : Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6.1 % à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA), Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7.4 % à base de PBDTTT-CF et PC70BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA) [9].

III.3. La cellule solaire :

III.3.1. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui est exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est en fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est en fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce au matériau semi-conducteur qu'elle contient [10].

Le terme photovoltaïque provient de « photo » qui signifie lumière, et de « voltaïque » qui signifie électricité, désignant donc la production d'électricité à partir de lumière.

III.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur les propriétés électriques des semi-conducteurs. Un semi-conducteur est caractérisé par une bande interdite (appelé le gap), laquelle représente la différence entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de la bande de valence. Le niveau de Fermi est situé dans cette bande interdite. Ce dernier est en fonction de la concentration des porteurs de charges. Il existe donc deux types des semi-conducteurs : les semi-conducteurs de type p, lesquels contiennent des défauts de type accepteur conduisant à la création d'un excès de trous dans la bande de valence. Dans ce cas les trous sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi est proche de la bande de valence ; et les semi-conducteurs de type n, qui sont dopés avec des défauts de type donneur, conduisant à la création d'un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction [11]. La mise en contact de ces deux semi-conducteurs de dopage différent forme donc une jonction p-n. Cet assemblage provoque la migration par gradient de concentration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction. Ainsi, les électrons diffusent de la région n vers la région p et provoquent l'apparition d'ions chargés positivement du côté n. Inversement, les trous diffusent de la région p vers la région n, provoquant l'apparition d'ions chargés négativement du côté p. Ces charges fixes et de signes opposés introduisent une différence de potentiel aux bornes de la jonction. La zone ainsi créée, où règne un champ électrique non nul, s'appelle zone de charge d'espace (ZCE). D'un autre côté, les niveaux énergétiques de Fermi qui étaient inégaux avant contact s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bande, introduisant une barrière de potentiel V à l'interface. Un schéma représentant les diagrammes énergétiques de deux semi-conducteurs avant et après leur mise en contact est représenté sur la **Figure (I.2)** [12].

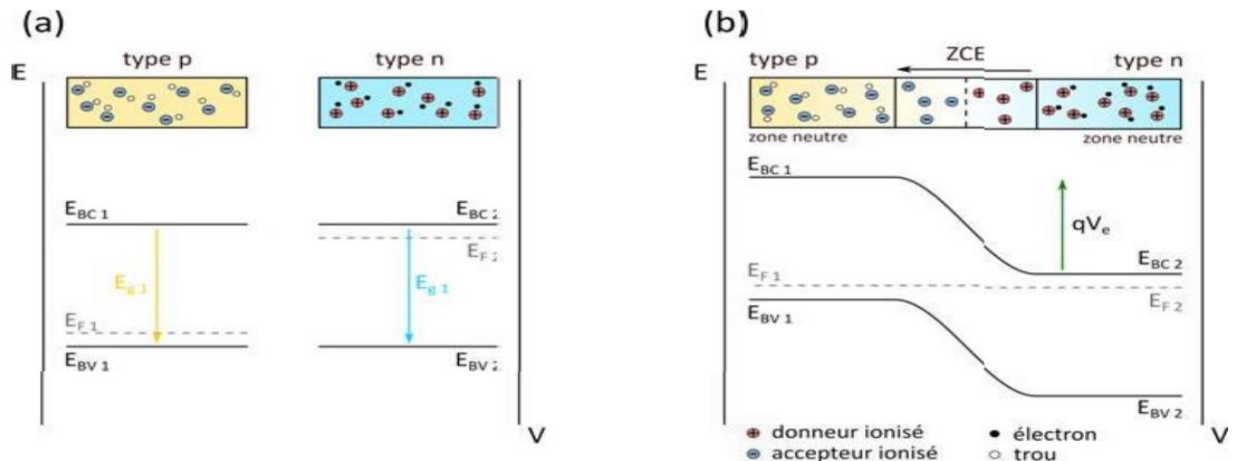


Figure (III.2) : Diagramme d'énergie des semi-conducteurs de type p et de type n (a) avant et (b) après la mise en contact des deux éléments de la jonction, décrivant la position des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}), les niveaux de Fermi (E_F) respectifs et l'énergie de bande interdite(E_g).

Lorsque la jonction p-n est polarisée, il devient possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Une polarisation en direct permet de diminuer la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction transitent du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p **Figure (III.2.a)**. Au contraire, une polarisation en inverse, augmente cette barrière de potentiel et inhibe le passage des électrons **Figure (III.2.b)**. A l'obscurité, la caractéristique courant-tension $J(V)$ d'une jonction p-n est donc celle d'une diode idéale et l'équation qui régit son fonctionnement est l'équation **(III.1)**.

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \tag{III.1}$$

Où J_0 est la densité de courant de saturation, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, T est la température en degrés Kelvin et q la charge de l'électron. Le comportement décrit précédemment s'applique lorsque la jonction est placée dans l'obscurité.

La **Figure (III.3)** montre le diagramme énergétique de la jonction placée sous éclairage. Les photons incidents, dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de bande interdite E_g , sont absorbés par le semi-conducteur.

L'excitation des électrons, qui résulte de cette absorption, entraîne une perturbation du système. Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous dans celle-ci. Dans le cas d'un semi-conducteur isolé, les charges recombinent les

suites aux excitations des électrons. Mais dans le cas d'une jonction p-n, l'action du champ électrique et du gradient de concentration de porteurs de charge va permettre à une partie des électrons photo-générés de diffuser vers le semi-conducteur de type n avant de se recombiner.

Le déplacement des électrons entraîne l'apparition d'un photo-courant (j_{ph}) de porteurs minoritaires, dont le signe est opposé à celui du courant de porteurs majoritaires. Sous illumination, l'équation de la densité de courant devient :

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (\text{III.2})$$

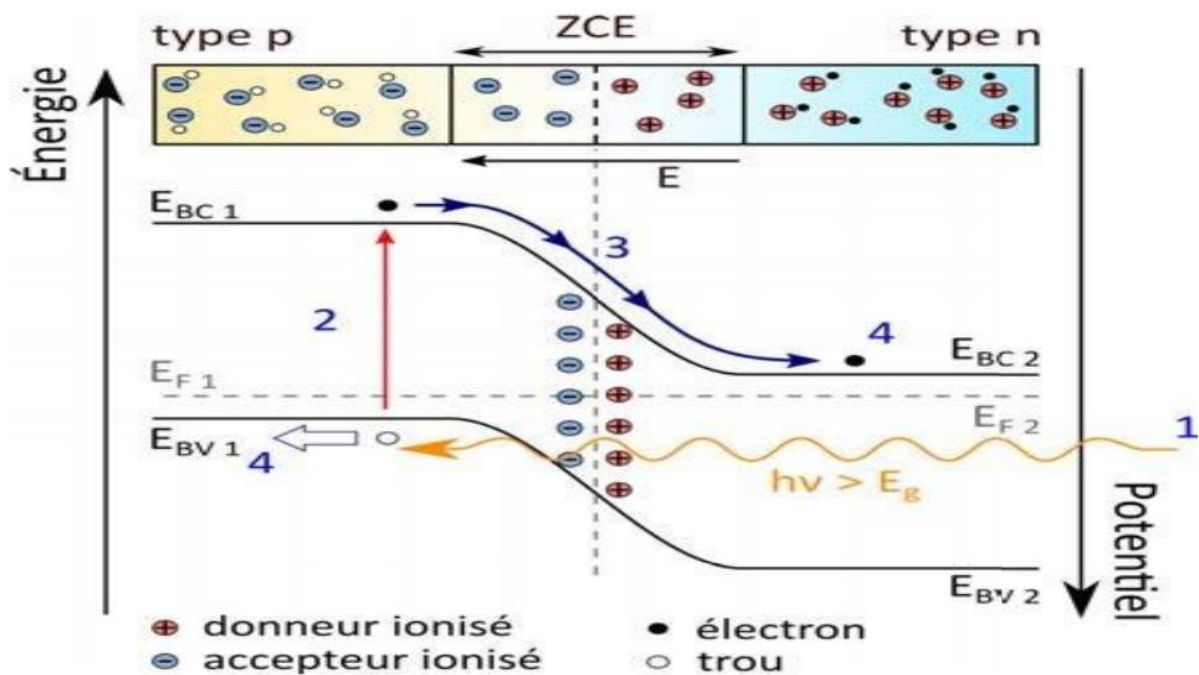


Figure (III.3) : Diagramme d'énergie d'une jonction p-n sous illumination (en situation de circuit ouvert). (1) absorption par le semi-conducteur d'un photon d'énergie $h\nu$; (2) création d'une paire électron-trou ; (3) séparation des porteurs de charges ; (4) collecte des porteurs.

III.3.3. Les paramètres physiques d'une cellule solaire :

L'enregistrement de la courbe caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule pour une illumination donnée voir **Figure (III.4)**. Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre **AM1.5** et sous des conditions ambiantes de fonctionnement ; une température et une vitesse d'air ambiant donnée. Chaque caractéristique courant-tension d'une cellule correspond à des

conditions spécifiques de fonctionnement. Dans le laboratoire, les conditions de test standard sont les suivantes :

- La répartition du rayonnement solaire est de type **AM 1.5**.
- Le rayonnement incident est normal à la surface de la cellule.
- La température de la cellule est égale à (25 ± 2) °C.
- La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ 2 m s^{-1} .

La caractéristique typique d'une cellule solaire est représentée sur la **Figure (III.4)**. Une cellule photovoltaïque idéale présenterait, pour un éclairement, une température et une vitesse de circulation de l'air ambiant donné, une courbe en forme de marche : le courant restant constant jusqu'à la tension de circuit ouvert, puis la tension demeurant constante jusqu'à un courant nul, le courant passe brusquement du courant de court-circuit I_{cc} à 0. A partir de la caractéristique courant tension de la cellule photovoltaïque on peut déterminer ses paramètres physiques à savoir : la tension de circuit ouvert, le courant du court-circuit, la puissance caractéristique, la puissance maximale, la puissance crête, le facteur de forme, et le rendement. De brèves définitions de ces paramètres, ainsi que leurs déterminations de la caractéristique sont données ci-après.

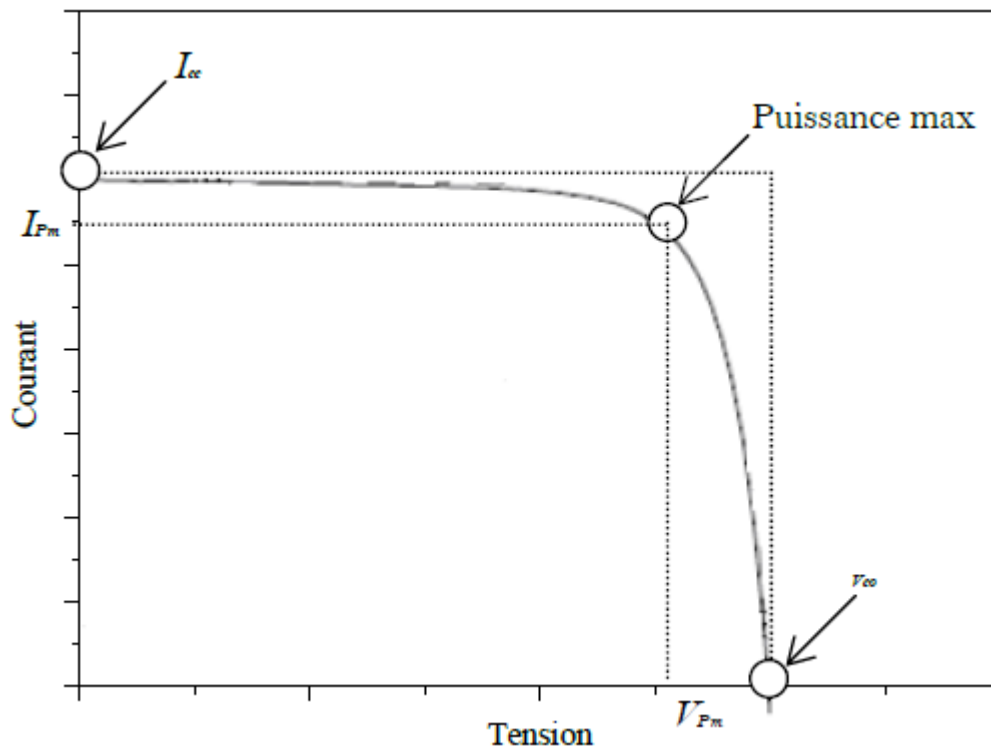


Figure (III.4) : La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

a. Tension de circuit ouvert V_{co} :

La valeur V_{co} correspond à la tension en circuit ouvert ; c'est-à-dire $I=0$. Elle est en fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

b. Courant du court-circuit I_{cc} :

La valeur de I_{cc} correspond à l'intensité du courant de court-circuit ; c'est-à-dire $V=0$. Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, à la température ambiante, à la vitesse de circulation de l'air ambiant et à la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

c. La puissance caractéristique d'une cellule P :

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes ; éclairage, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc., la puissance électrique $P(W)$ disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue V .

$$P = V \times I \quad \text{(III.3)}$$

P : puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt.

V : tension mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt.

I : intensité mesurée de courant aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère.

d. Puissance max P_{max} :

La puissance maximale P_{max} d'une cellule, correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant est maximal. Dans le cas d'une cellule idéale, la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert V_{co} multipliée par le courant de court-circuit I_{cc} :

$$P_{max\text{idéale}} = V_{CO} \times I_{CC} \quad \text{(III.4)}$$

$P_{max\text{idéale}}$: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt.

V_{CO} : Tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt.

I_{CC} : Intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère.

e. Puissance crête P_m :

La puissance crête d'une photopile, aussi nommée puissance catalogue, notée P_m (Watt crête) ou W_p (Watt peak), représente la puissance électrique maximale délivrée dans les conditions standard.

f. Le facteur de forme FF :

Le facteur de forme FF (en angl. File Factor) correspond au rapport $\frac{P_m}{V_{CO} \times I_{CC}}$ [13,14].

$$FF = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{V_{CO} \times I_{CC}} \quad (\text{III.5})$$

g. Le rendement η :

Le rendement de la cellule η correspond à la division de la densité de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque ($P_m = V_{pm} \times I_{pm}$) par l'intensité de l'illumination incidente qui est normalisée à 100 mW cm^{-2} pour un spectre de AM1.5 [15].

$$\eta = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{P_m} = \frac{I_{CC} \times V_{CO} \times FF}{P_{in}} \quad (\text{III.6})$$

Le rendement de panneaux solaires dépend du lieu géographique, la couverture nuageuse, le jour dans l'année, etc.

III.4. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque :

III.4.1. Avantages : La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages.

- Premièrement, Source d'énergie : inépuisable, gratuite. Donc réduction de la facture énergétique.
- D'abord, une haute fiabilité - elle ne comporte pas de pièces mobiles - qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milli Watt au Méga Watt.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions [16].

III.4.2. Inconvénients : système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients.

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.

- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %).
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées.
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis [16].

III.5. Les applications de l'énergie photovoltaïque :

III.5.1. Les générateurs autonomes : Pour l'alimentation de sites isolés du réseau de distribution d'électricité (habitat, relais hertzien, pompage, balisage en mer, électrification rurale des pays du sud, etc.).

III.5.2. Les centrales photovoltaïques : Il est possible d'utiliser un générateur photovoltaïque de façon non autonome, en le connectant au réseau public de distribution d'électricité. Nous aurons alors, une petite centrale de production d'électricité, dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau. En cas de production excédentaire, le générateur photovoltaïque alimente le réseau et inversement, le réseau alimente la distribution en cas de déficit ou hors production solaire. L'ensemble est entièrement automatisé et géré par un ou plusieurs onduleurs. Le système est donc beaucoup plus simple. Il n'y a plus de batterie (c'est le réseau qui joue ce rôle), il n'y a plus d'armoire de régulation complexe. Ces centrales peuvent être installées sur des maisons d'habitation individuelles, des bâtiments publics ou privés. Elles peuvent remplacer la toiture ou être installées en façade [16].

III.6. Les différents types des cellules solaires :

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal semi-conducteur. Dans le marché industriel, ils existent quatre principaux types de cellules

solaires à savoir : cellules monocristallines, cellules poly cristallines, cellules à couches minces et cellules organiques.

III.6.1. Cellules au silicium monocristallin :

Le silicium monocristallin comporte des grains parfaitement ordonnés de taille supérieure à 10 cm [17], et permet d'obtenir de meilleurs rendements en cellules solaires [18]. La monocristallisation est obtenue par la méthode de Czochralski (CZ) **Figure (I.5)** [19,20]. Dans cette dernière, le silicium est fondu dans un creuset en quartz chauffé par induction dans un gradient de température convenable, un germe monocristallin correctement orienté est déposé à la surface du silicium liquide, qui se solidifie sur ce germe en continuant à l'identique le réseau cristallin du germe et selon la même orientation cristallographique. Le dopage s'obtient évidemment en introduisant dans le bain liquide le dopant en concentration prédéfinie.

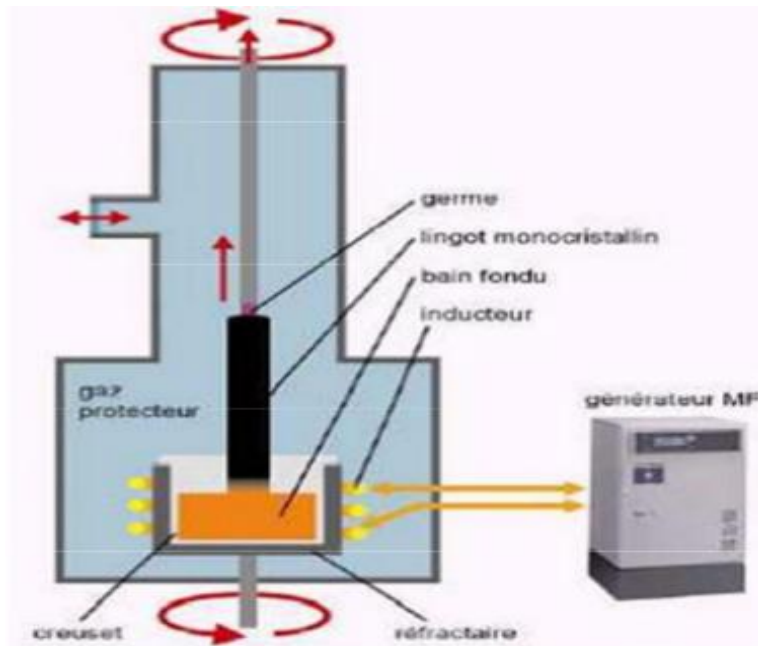


Figure (III.5) : Méthode de Czochralski [20].

La **Figure (III.6)** présente deux cristaux obtenus par la méthode Czochralski, le premier a un diamètre de 150 mm, le second à un diamètre de 200 mm.



Figure (III.6) : Lingots de silicium monocristallin [20].

III.6.2. Cellules poly cristallines :

Ressemblent aux cellules monocristallines, mais elles sont composées d'un agglomérat de cristaux. Elles aussi proviennent du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés.

Les difficultés liées à la maîtrise de la croissance de grands cristaux sont ainsi évitées. Le rendement des cellules poly cristallines est de l'ordre de 10 à 15 %, mais cela est compensé par un coût moindre. La production de telles cellules nécessite moins d'énergie.

III.6.3. Les cellules à couches minces :

Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

La filière du silicium amorphe (a-Si),

La filière Tellurure de Cadmium CdTe,

La filière chalcopyrite basée sur le $CuIIVI_2$.

III.6.3.1. La filière du silicium amorphe :

Ces cellules sont composées d'un support en verre ou en matière synthétique sur lequel est déposée une fine couche de silicium [21], processus ne nécessitant que très peu d'énergie. Bien que le rendement de telles cellules soit plus bas que celui des cellules cristallines, ce qui est dû à la faible mobilité des porteurs de charge au sein de ces matériaux. Des cellules amorphes avec des rendements excédant les 8 % ont été réalisées [22]. Ce type de cellules trouve ses applications principales dans de petits appareils tels les calculettes, les montres, etc.

III.6.3.2. La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS) :

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1.5 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été une des premières étudiée. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe date de 1972.

Malgré des rendements excédant les 15 %, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

- La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables.
- Les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux,
- La diffusion du sodium du verre ne semble pas profiter au CdTe et, au contraire, na paraît avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe.
- La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau.
- L'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du cadmium qui est toxique et polluant.

III.6.3.3. La filière chalcopyrite (les chalcogénures) à base de $CuIIIIV_2$:

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques $CuInSe_2/CdS$ par S. Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974-1975. S. Wagner et coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n $CuInSe_2/CdS$ à partir d'un monocristal $CuInSe_2$, dont la conductivité est de type p , sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée.

La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70 %) uniformes entre 0.55 et 1.25 μm . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5 %. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $Cu(In, Al)Se_2$ et $Cu(In, Ga)Se_2$. Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1.5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire. Le matériau le plus prometteur semble être le $CuInSe_2$, une efficacité de 18.8 % est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau [23].

Cependant, sa faible bande interdite (1.04 eV) limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Et afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substitue partiellement à In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

III.6.4. Les cellules organiques :

Comme leur nom l'indique, les cellules organiques ; autrement dit, les cellules plastiques, sont composées de semi-conducteurs organiques. Ce type de cellule est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité

photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [24].

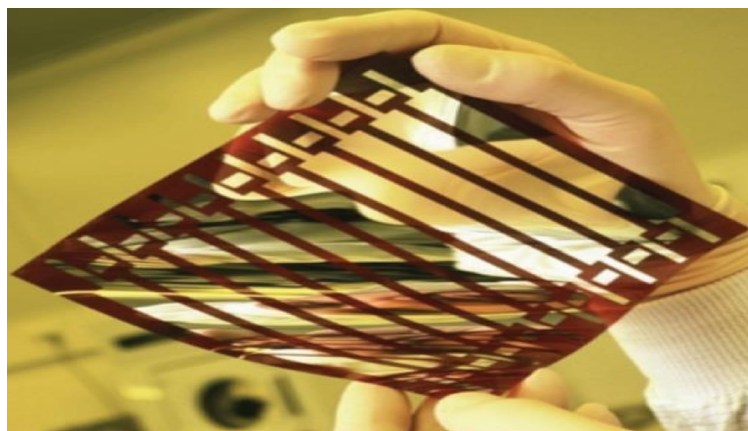




Figure (III.7) : Cellule solaire tout organique sur substrat souple.

✓ La comparaison entre les cellules solai

Matériau	Rendement	Longévité	Caractéristiques	Principales utilisation
<p>Silicium mono Cristallin</p> 	<p>12 à 18% (24,7% en laboratoire)</p>	<p>20 à 30 ans</p>	<p>* Très performant * Stabilité de production d'W * Méthode de production coûteuse et laborieuse.</p>	<p>Aérospatiale, modules pour toits, façades,...</p>
<p>Silicium poly Cristalli</p> 	<p>11 à 15% (19,8% en laboratoire)</p>	<p>20 à 30 ans</p>	<p>* Adapté à la production à grande échelle. * Stabilité de production d'W. Plus de 50% du marché mondial.</p>	<p>Modules pour toits, façades, générateurs...</p>


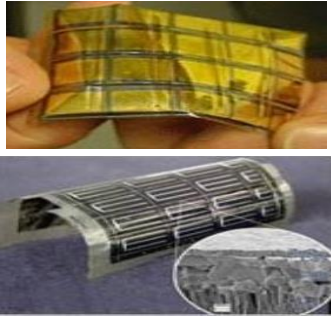
<p style="text-align: center;">Amorphe</p> 	<p style="text-align: center;">5 à 8% (13% en laboratoire)</p>		<p>* Peut fonctionner sous la lumière fluorescente. * Fonctionnement si faible luminosité. * Fonctionnement par temps couvert. * Fonctionnement si ombrage partiel * La puissance de sortie varie dans le temps. En début de vie, la puissance délivrée est de 15 à 20% supérieure à la valeur nominale et se stabilise après quelques mois.</p>	<p style="text-align: center;">Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment</p>
<p style="text-align: center;">Composite mono cristallin (GaAs)</p>	<p style="text-align: center;">18 à 20% (27.5% en laboratoire)</p>		<p>*Lourd, fissure facilement</p>	<p style="text-align: center;">Systèmes de concentrateurs Aérospatiale (satellites)</p>
<p style="text-align: center;">Composite poly cristallin (CdS, CdTe, $CuInGaSe_2$, etc.)</p> 	<p style="text-align: center;">8% (16% en laboratoire)</p>		<p>Nécessite peu de matériaux mais certains contiennent des substances</p>	<p style="text-align: center;">Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment</p>

Tableau (III.1) : Les différentes technologies entre des cellules solaires [25].

III.7. Les matériaux chalcopyrites :

A température ambiante, les composés **I-III-VI₂** se cristallisent dans la phase chalcopyrite. Dans des certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (dite aussi zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne VI, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes, cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous :

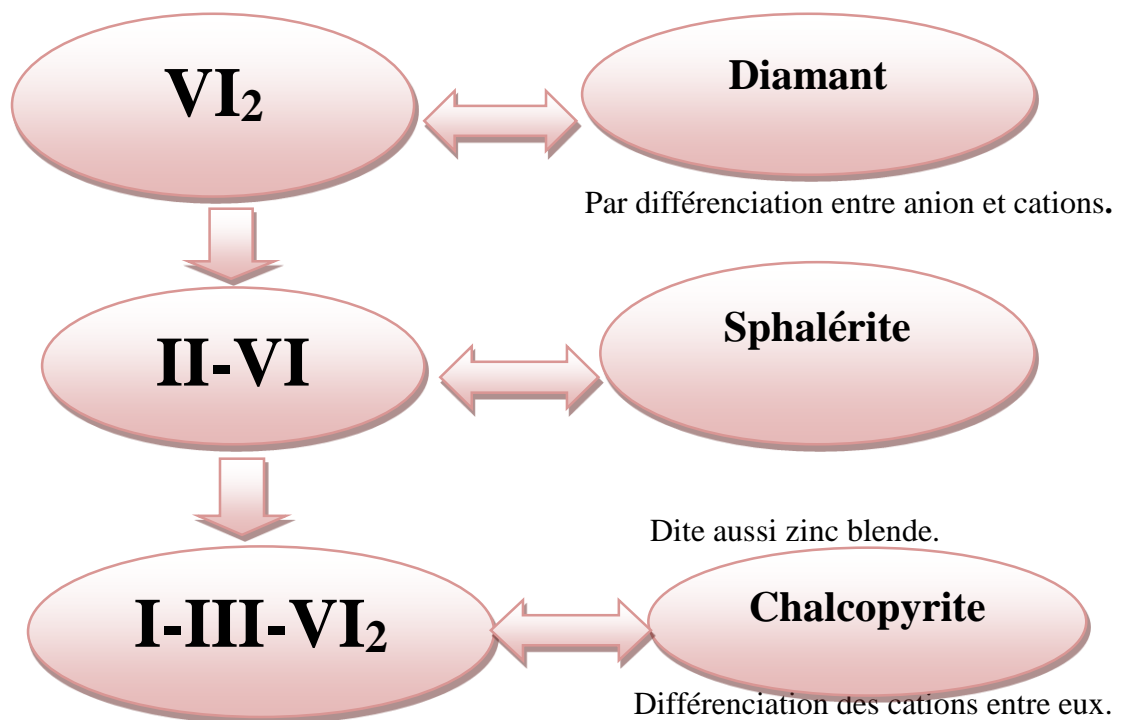


Figure (III.8) : Diagramme de substitution cationique.

III.7.1. Structure des matériaux chalcopyrites :

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale, à groupe d'espace $I4_2d$. Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, l'aluminium ...) et un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le galium.... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre.... Généralement la chalcopyrite ABX_2 sont composé d'un mélange entre deux structures *Zinc-Blende* (ZnS) introduit un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité

le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c = 2a$.

I.8. Structure cristalline de nos matériaux $CuInVI_2$ ($VI=Se, S$) :

Le $CuInSe_2$, $CuInS_2$ sont des composés ternaires de la famille (I-III-IV₂) qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont :

III.8.1. Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la **figure (III.9)**. Dans cette structure les cations (atomes de Cu et In) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de Se, S) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Les groupes d'espace associés à cette structure est $F\bar{4}3m$.

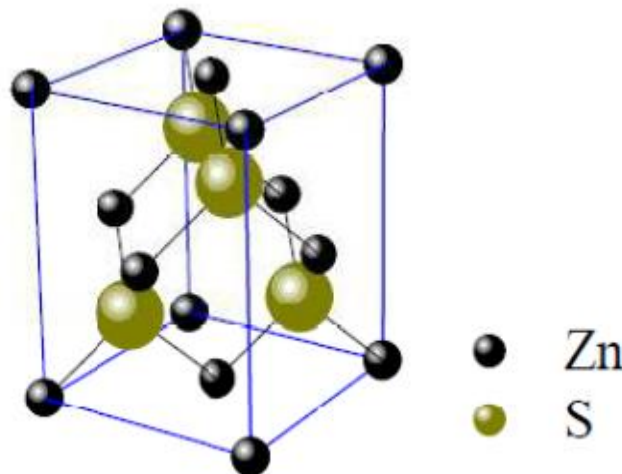


Figure (III.9) : Structure Sphalérite.

III.8.2. La chalcopyrite :

La chalcopyrite présentée sur la **figure (III.10)** se distingue de la sphalérite par une extension suivant l'axe « c » qui lui confère une structure quadratique. Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quand à l'atome de (Se, S), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium.

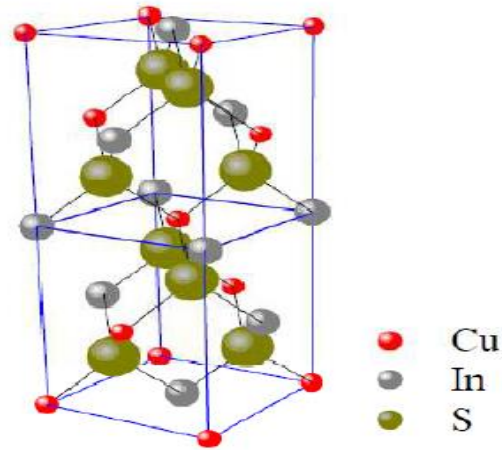


Figure (III.10) : Structure chalcopyrite.

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-chalcogène et anion donné par [26].

$$R_{Cu-Ch} = a \left[U^2 + (1 + (c/2a)^2 / 16) \right]^{1/2} \quad (III.7)$$

$$R_{In-Ch} = a \left[(U - 1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2 / 16) \right]^{1/2} \quad (III.8)$$

Le déplacement U de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$U = 1/4 + (\alpha / a^2) \quad (III.9)$$

α : est l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit :

$$\alpha = R_{Cu-VI}^2 - R_{In-VI}^2 \quad (III.10)$$

(Avec VI= Se, S)

III.9. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ :

Les matériaux semi-conducteurs sont des corps composés formés à partir d'un élément de la colonne I, un élément de la III colonne et élément de la Colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ se cristallisent dans la structure tétragonale chalcopyrite. Cette dernière est obtenue (par exemple : la structure de $CuInS_2$) à partir de la structure cubique de zinc blende des matériaux (ex : ZnS) en occupant les emplacements de Zn alternativement avec In [27].

Il existe 36 composés ternaires chalcopyrite connus qui sont des combinaisons de : (A = Cu, Ag). (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). En raison de la variété d'éléments impliqués,

des différents résultats sont obtenus. En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le ($CuInTe_2$), jusqu'à 3,5 eV pour le ($CuAlS_2$) [28]. Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications photovoltaïques. Les composés chalcopyrite les plus importants pour les applications photovoltaïques sont : $CuInSe_2$, $CuInS_2$ et $CuGaSe_2$ et $CuGaS_2$, avec des énergies de gap 1.04, 1.5 et 2.7 eV, respectivement. Ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand, et différentes constantes de maille "a" et énergie de gap E_g . On peut obtenir des gaps intermédiaires en combinant deux composés en alliage, exemple, en dopant le $CuInSe_2$ par le gallium (Ga) on obtient le composé $Cu(In, Ga)Se_2$ et donc le gap change de 1,04 à 1,15.

La figure (III.11) récapitule le paramètre de maille a et l'énergie du gap E_g de ces composés [29].

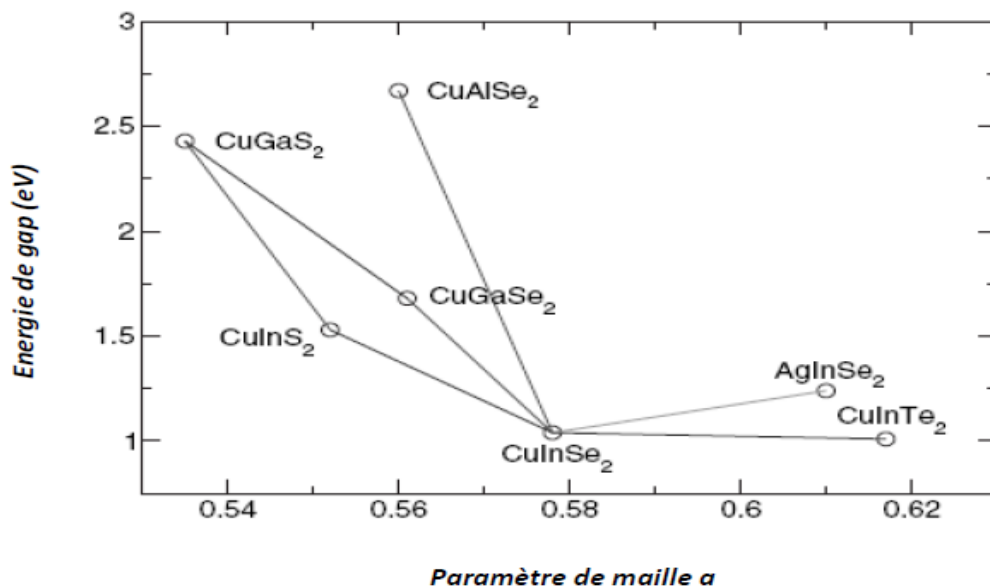


Figure (III.11) : Paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI₂.

III.10. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopyrites :

✓ Pour $CuInSe_2$:

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 [30, 31, 32], cette énergie permet 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 [33,34].
- 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 [35,36].
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations [37,38].
- Excellente résistance aux irradiations [39,40].
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [41].
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs III .V [42].

✓ **Pour $CuInS_2$:**

$CuInS_2$ ont été étudiés surtout par Eryigit et al [43] (Eryigit et al ont effectué une première étude des principes de propriétés structurales, dynamiques, et diélectriques du semi-conducteur de chalcopyrite $CuInS_2$).

$CuInS_2$ appartenant au groupe I-III-VI₂, est un matériau composé de structure chalcopyrite et qui présente un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, cellule photovoltaïque électrochimique, les piles solaire.

L'intérêt du $CuInS_2$ repose sur quatre facteurs principaux :

- Premièrement, un gap direct de valeur E_g (1,42 eV - 1,53 eV) voisin de la valeur théorique optimale pour la conversion de l'énergie solaire (1,5 eV), ce qui permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire ($\lambda < 827$ nm) [44].
- Deuxièmement, son coefficient d'absorption est élevé avec une valeur autour de 10^5cm^{-1} [45], ce qui implique que 99 % de la lumière sera absorbée à l'intérieur de $1 \mu\text{m}$ du semi-conducteur [44].
- Troisièmes, il peut être fabriqué à caractère p ou n (par contrôle de l'excès ou de la déficience des atomes de soufre) permettant ainsi la réalisation d'homojonctions [46], [47] Ou d'hétérojonctions telle que $CdS/CuInS_2$ [48, 46,49].
- Finalement, sa toxicité est moindre que certains autres matériaux contenant le cadmium et le sélénium.

Dans le tableau (III.2), nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cuivre (*Cu*), Indium (*In*) et Soufre (*S*), utilisés dans la synthèse du matériau $CuInS_2$:

<i>Paramètres</i>	<i>Cu</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>
<i>Masse atomique (g/mole)</i>	63.546	114.818	32.066	78,96
<i>Configuration électronique</i>	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
<i>Densité à 300 K (g/cm³)</i>	8.96	7.31	2.06	4,79
<i>Température de fusion (°C)</i>	1083.4	156.61	119.6	217
<i>Température d'ébullition (°C)</i>	2595	2080	444.67	685
<i>Conductivité :</i> <i>Electrique ($\Omega^{-1}m^{-1}$)</i> <i>Thermique (W/m K)</i>	59.6x10 ⁶ 401	11.6x10 ⁶ 81.6	0.5x10 ⁻¹⁵ 0.269	10 ⁻¹² 0,0204
<i>Potentiel d'ionisation (I^{re})</i> <i>(eV)</i>	7.726	5.786	10.360	9,752
<i>Electronégativité</i>	1.9	1.78	2.58	2,4
<i>Rayons atomique (pm)</i>	127.8	155 - 162.6	103.5 – 109	116

Tableau (III.2) : Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In et S et Se.

Références :

- [1] L. L. Kazmerski, N. Cimento, D2. 2013 (1983).
- [2] B. F. Levine, Phys. Rev. B. 7. 2600 (1973).
- [3] F. K. Hopkius, Laser Focus World 31. 87 (1995).
- [4] M. A. Contreras, B. Egaas, 353. 737 (1991).
- [5] À ne pas confondre avec son petit-fils Antoine-Henri Becquerel qui a découvert la radioactivité en (1896).
- [6] D. Lincot, (Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives), [En ligne],[Consulté le 25 Décembre 2013], Disponibles sur: http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_127.html.
- [7] Guide des Energies Renouvelables, Ministère des Energie et des Mines, Algérie (2007).
- [8] L. Abassi, F. Gaglian, A. Manero, J. Rodriguez, M. Sheeran, Projet de deuxième année, Ecole Nationale des ponts et chaussées (2005).
- [9] E. Bequerel, C. Rendus, Vol. 9. 561 (1839).
- [10] L. S. Hamideche, Etude des propriétés du matériau ternaire $CuInSe_2$ à base de Cu de la famille des chalcopyrites Cu-III-VI₂. thèse. Doctorat, Univ Baadji Mokhtar. Annaba (2012).
- [11] J. Ivan, P. Parra, Optimisation d'un procédé hybride de copulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se_2 . Chimie-Physique [physics.chem-ph], Univ Pierre et Marie Curie - Paris VI (2015).
- [12] F. TSIN, Développement d'un procédé sur grande surface d'électro dépôt d'oxyde de zinc comme contact avant transparent et conducteur de cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se_2 . Paris, Univ Pierre et Marie Curie. Paris (2016).
- [13] F. Abdo, (Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques), Thèse Doct., Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007).
- [14] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 30. 1-31 (2005).
- [15] S. M. Zze, Physics of semiconductor devices, Ed. 2, John Wiley and Sons (1981).
- [15] J. Wiley and Sons, S.M. Zze, Phys of semiconductor devices, Ed. 2 (1981).
- [16] A. Bouraiou, (laboration et Caractérisation des Couches Minces $CuInSe_2$ par le ctrodéposition), thèse de doctorat, univ mentouri – constantine, 15-26. 43-44 (2009).
- [17] B. Loic, thèse doctorat, «Cellules photovoltaïques organiques souples à grandes surfaces», Univ Bordeaux I (2008).

- [18] U. Gangopadhyay, S. Roy et al, « Comparative simulation study between n- type and p- type Silicon Solar Cells and the variation of efficiency of n- type Solar Cell by the application of passivation layer with different thickness using aforshet and PC1D »,IOSR Journal Engineering (iosrjen) ISSN:2250-3021. 41-48 (2012).
- [19] A. Mihoub, «Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin », Revue des énergies renouvelables. 11-2 (2001).
- [20] S. Gall et al, «Semiconductors for solar cell applications », Progression materials science. 205-418 (1991).
- [21] P. Pernet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne (2000).
- [22] B. V. Roedern, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting, 552 (2003)
- [23] M. A. Contreras, B. Egaas, 353. 737(1991).
- [24] F. Abdo, (Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques), Thèse Doct, Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007).
- [25] B. Flèche, D. Delagnes / juin 07 Approche générale, « Production d'énergie électrique : energie solaire photovoltaïque ».
- [26] J. E. Faffe and A. Zunger, Phys. Rev. B. 29. 1882 (1994).
- [27] Characterisation of CuInS_2 films for solar cell applications by Raman Spectroscopy, Memòria presentada per optar al grau de Doctor En Ciències Físiques. Jacobo Álvarez García.
- [28] E. Rudigier, Phase transformations and crystalline quality of CuInS_2 thin films, these de doctorat. 27 (2004).
- [29] W. A. Bryant, J. Mat.Sci. 12. 1285 (1977).
- [30] M. L. Fearheiley, Solar Cells. 16. 91 (1986).
- [31] J. H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, Thin Solid Films, 301. 115 (1997).
- [32] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller, J. Cryst. Growth, 32. 198-199 (1999).
- [33] J. L. X. u, X. F. Yao, J. Y. Feng, Sol. Energ. Mat. Sol C. 73. 203 (2002).
- [34] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem, Appl. Sur. Sci. 172. 61 (2001).
- [35] C. Rincon, R. Marquez, J. Phys. Chem. of Sol. 60. 1865 (1999).
- [36] H. Takenoshita, T. Nakau, Jpn. J. Appl. Phys. 20. 1333 (1981).

- [37] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, C. Koble, M. Ruckh, R. Schaffer, D. Schmid, T. Walter, S. hock, Zwergart, H. W. Schock, *Prog. Photogr. Res. Appl.* 3. 363 (1995)
- [38] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, H. W Schock, *Proc. 11th Euro. Photov. Solar Energ. Conf. Monteux Harwood Academic Chur. Switzerland.*
- [39] H. S. Lee, H. Okada, A. Wak Wakahara, T. Ohshima, H. Itoh, S. kawakita, M. Imaizuma. S. matsuda, A. Yoshida, *J. Phs and chem. Sol.* 64. 1887 (2003).
- [40] C. F. Gay, R. R. Potter, D. P.Tanner, B. E. Anspaugh, *17thie Pgotov Spec. Conf.* 151 (1984).
- [41] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 79. 67 (2003).
- [42] Assia Bouraiou, Thèse de magister, Univ Mantouri-Constantine (2009).
- [43] R. Eryigit, C. Parlak and R. Eryigit, *Eur. Phys. J. B.* 33. 251 (2003).
- [44] H. M. Pathan, et C. D. Lokhande, *Appl. Surf Sei*, 239.IL (2004).
- [45] L. Y. Sun, L. L Kazmerski, A. H. Clark, P. J. Ireland, and W. Morton, *J. Vaccum Sci. Technol.* 15. 265 (1978).
- [46] L. L. Kazmerski, in *Ternary Compounds 1977 35*, (Inst. Phys., London), 99. 217-228. (1977).
- [47] L. L. Kazmerski, and G. A Sanborn, *J. Appl. Phys.* 48. 3178 (1977).
- [48] J. L. Shay, and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semi-conductors: Growth Electronic Properties and Applications* (Pergamon, New York) (1975).
- [49] L. L. Kazmerski, F. R. White, M. S. Ayyagari, Y. J. Juang, and R. P. Paterson, *J. Vac. Sci. Technol.* 14. 65 (1977).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction :

Le but de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau a , c) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) des semi-conducteurs ternaires CuInS_2 , CuInSe_2 , pour les applications photovoltaïques (cellules solaires) et optoélectroniques.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé à l'aide de plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA et l'approche modifiée de Becke-Johnson mBJ (modifie **Becke-Johnson**).

IV.2. Détails de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [3].
- L'approximatio du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzerhof [4].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ (ou R_{mt}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques ($u.a$). Les valeurs de R_{mt}^{\min} que nous avons utilisées pour Cu, In, S, Se, représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).

- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst et Pack [5,6]**.

<i>Le composé</i>	L'approximation	$R_{MT \min} * K_{\max}$	K_{Points}	$R_{MT} (Cu)$	$R_{MT} (In)$	$R_{MT} (X)$
<i>CuInSe₂</i>	GGA	9	900	2.24	2.35	2.13
	LDA	9	900	2.25	2.34	2.14
<i>CuInS₂</i>	GGA	9	800	2.36	2.50	1.93
	LDA	9	800	2.25	2.47	1.84

Tableau(IV.1) : Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CuInSe₂ et CuInS₂ dans les deux approximations LDA et GGA.

IV.3. La structure cristalline des composés CuInSe₂ et CuInS₂ :

Les composés ternaires **CuInSe₂**, **CuInS₂** cristallisent en phase chalcopyrite du groupe d'espace *I42d* (n=122).

Les positions des atomes :

-Pour **CuInSe₂** :

Cu : (0, 0, 0) ;(1/2,0, 3/4)

In :(0, 0, 1/2) ;(1/2, 0, 1/4)

Se : (u, 1/4, 1/8) ;(1/4, 0.77, 7/8) ;(0.77, 3/4, 1/8) ;(3/4, u, 7/8)

-Pour **CuInS₂** :

Cu :(0, 0,0) ;(0,1/2, 1/4)

In : (0, 0, 1/2) ;(0, 1/2, 3/4)

S : (u, 1/4, 1/8) ;(1/4, 0.78, 7/8) ;(0.78, 3/4, 1/8) ;(3/4, u, 7/8)

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (IV.2).

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
In	49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Tableau(IV.2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopyrites CuInX_2 (X=Se, S).

La représentation schématique de la structure des matériaux considérés est donnée sur les Figures (IV.1)- (IV.2) :

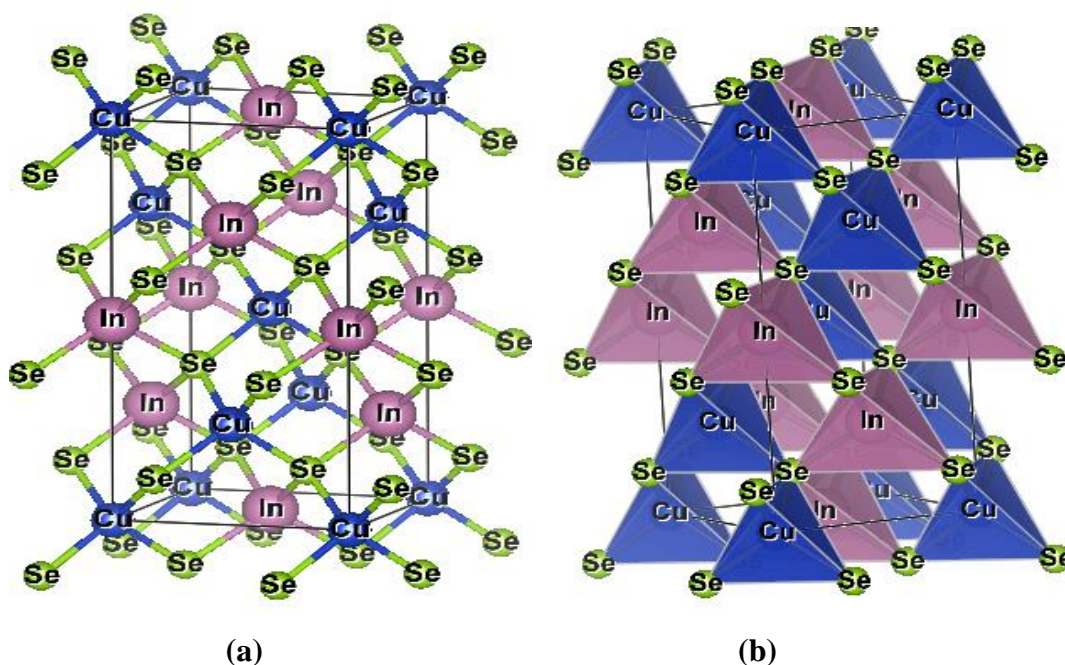
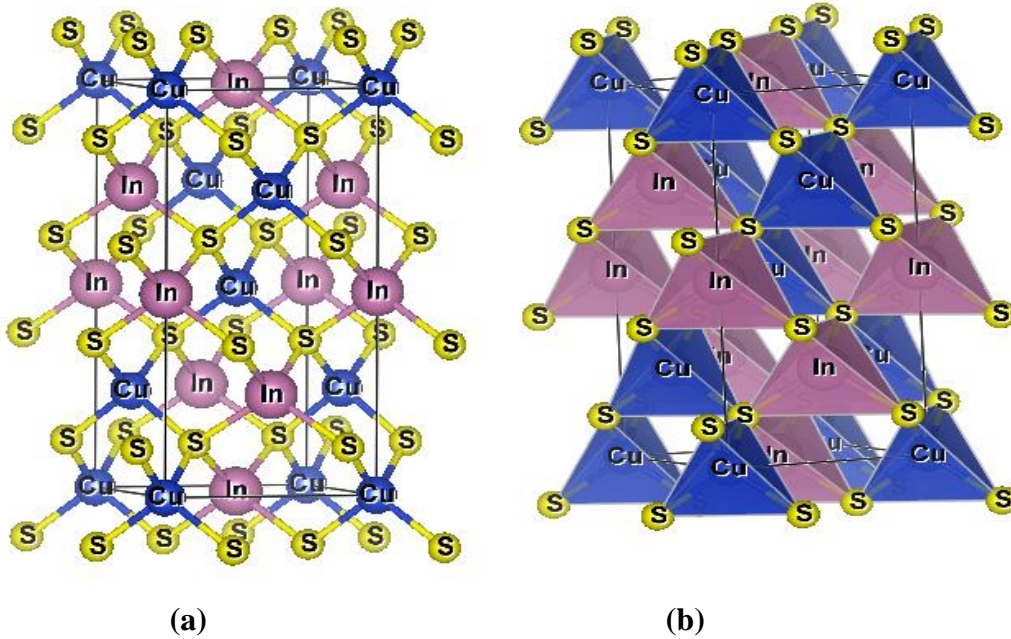


Figure (IV.1) : (a) la structure cristalline de CuInSe_2 dans la phase tétragonale, (b) la configuration tétraédrique. Violet : In ; Vert : Se ; Blue : Cu.

Chaque atome de cuivre est entourée par quatre atomes de sélénium de même chaque atome d'indium est entourée par quatre atomes de sélénium formant un tétraèdre. Tous les tétraèdres sont orientés dans la même direction.



Figure(IV.2) : (a) La structure cristalline de CuInS_2 dans la phase tétragonale, (b) la configuration tétraédrique. Violet : In ; Jaune : S ; Blue : Cu.

Chaque atome de cuivre est entourée par quatre atomes de soufre de même chaque atome d'indium est entourée par quatre atomes de soufre formant un tétraèdre. Tous les tétraèdres sont orientés dans la même direction.

IV.4. Propriétés structurales :

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau a et 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) [7] qui est donnée par l'expression suivante :

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

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 :

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

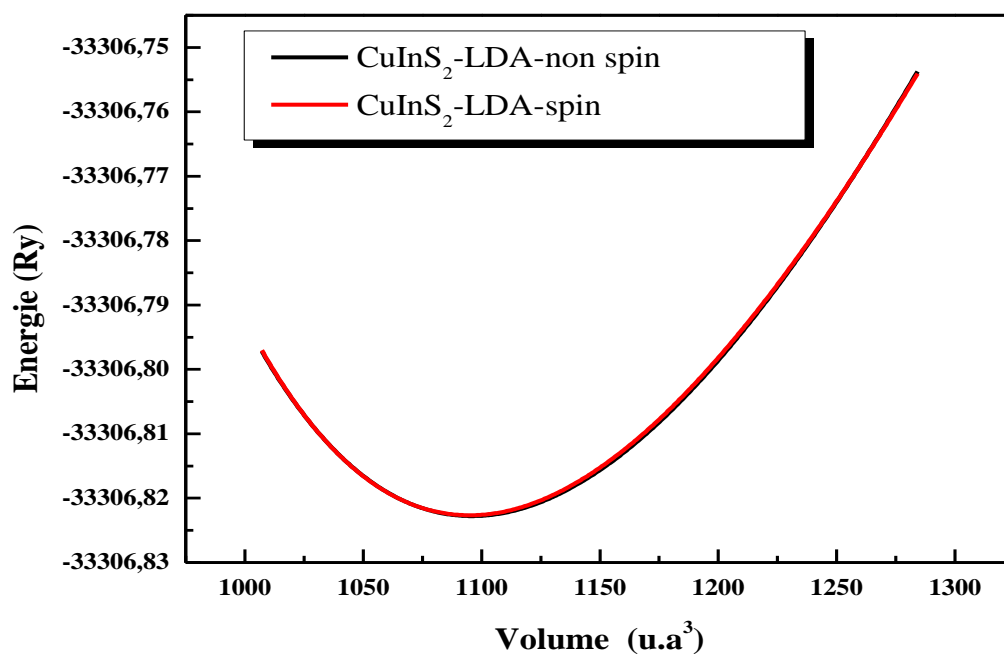
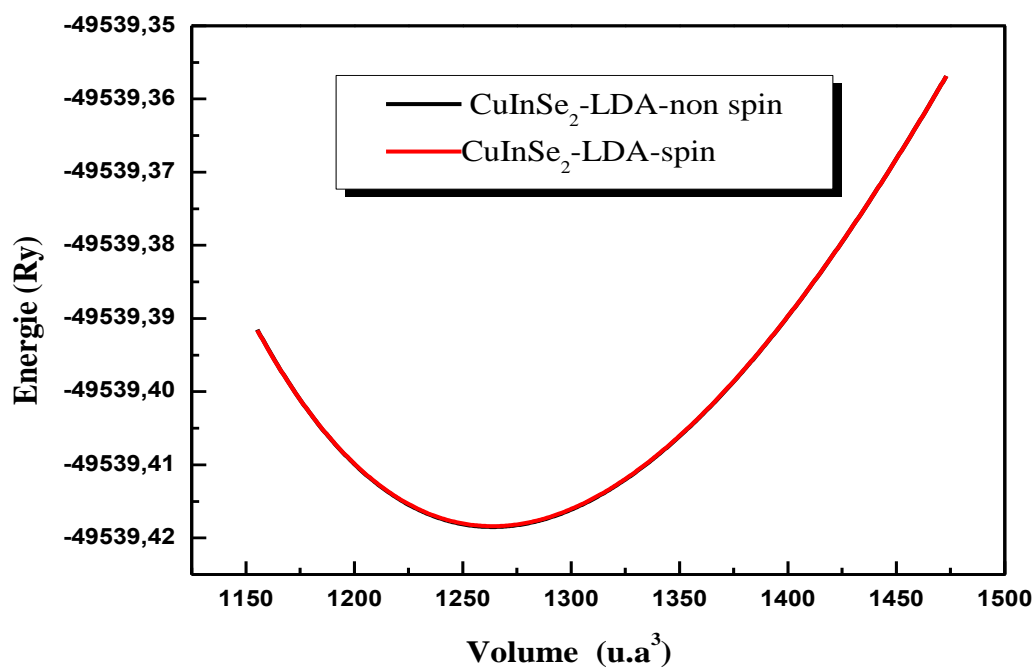
B' : La dérivée du module de compressibilité B :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV.3})$$

Pour étudier la stabilité magnétique des composés, $CuInX_2$ ($X = Se, S$) nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé (non magnétique) et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Dans les figures (IV.3) nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $CuInX_2$ ($X = Se, S$) sans et avec spin polarisé.

A partir de la figure, on constate que les composés $CuInX_2$ ($X = Se, S$) sont des matériaux non-magnétiques car l'énergie dans le cas sans-spin est plus stable.



Figures (IV.3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $CuInX_2$ ($X = Se, S$).

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de la structure chalcopyrite, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : le volume de la maille (V), le rapport (c/a) et enfin le paramètre interne (u), nous avons optimisé en premier lieu le paramètre interne (u) en utilisant la minimisation de la structure idéale.

Avec la valeur d'équilibre minimisée du paramètre interne (u), nous avons optimisé, en premier lieu, le volume et ensuite nous avons optimisé le rapport (c/a) et enfin nous avons déterminé les paramètres d'équilibre (a) et (c).

Les variations de l'énergie des composés $CuInX_2$ ($X = Se, S$) considérés en fonction du volume ainsi que (c/a) calculés par les deux approximations LDA et GGA sont représentées sur les Figure (IV.4) (IV.5).

Avec u et défini par la relation suivante :

$$u = 1/4 + (\alpha / a^2) \quad (\text{IV.4})$$

α est l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit :

$$\alpha = R_{Cu-VI}^2 - R_{In-VI}^2 \quad (\text{IV.5})$$

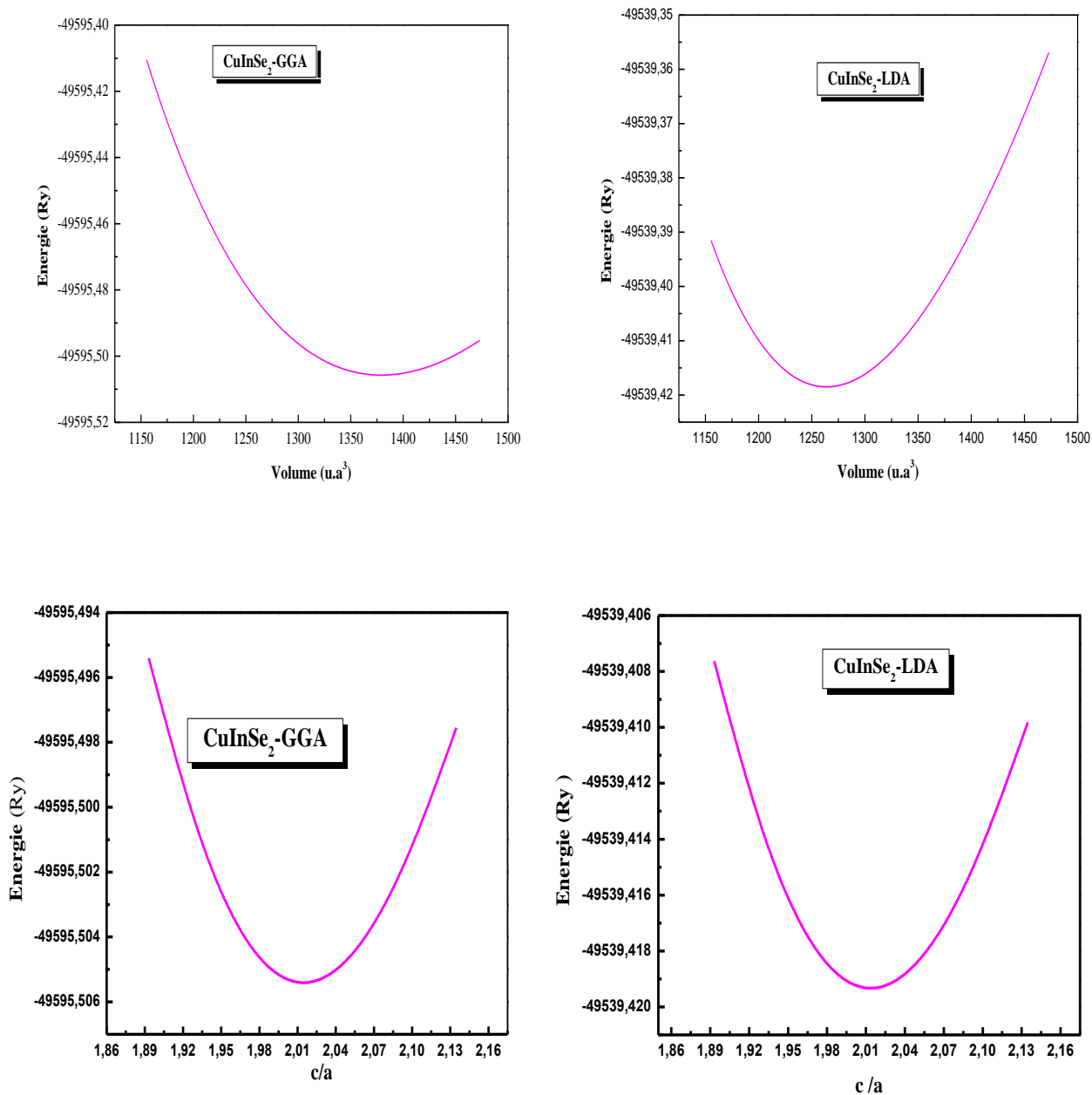


Figure (IV.4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a dû composé CuInSe₂ avec les deux approximations GGA, LDA.

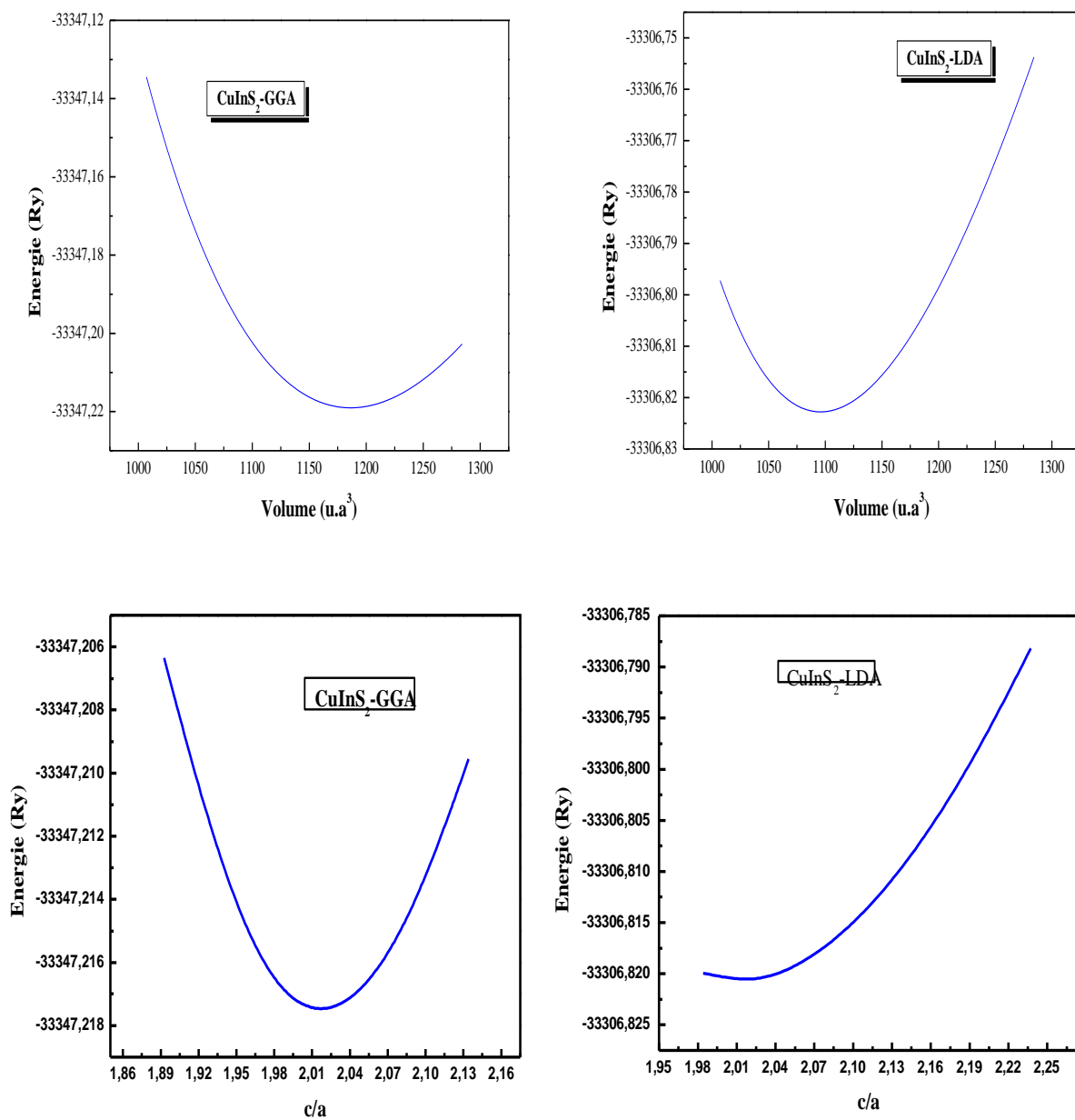


Figure (IV.5) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a dû composé CuInS_2 avec les deux approximations GGA, LDA.

Dans le Tableau (IV-3), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau et le rapport (c/a), le paramètre interne (u), le module de compressibilité et de sa première dérivée et l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA.

Nous avons aussi reporté dans le tableau les valeurs expérimentales, et d'autres valeurs théoriques calculées par la même méthode pour faciliter la comparaison.

Pour le composé $CuInSe_2$, on constate que la LDA sous-estime les paramètres de maille et surestime le module de compression. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 1.53 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1.40 % par rapport aux valeurs expérimentales. D'un autre côté la LDA donne un module de compression supérieur de 12.21 % par rapport à la valeur obtenue avec la GGA.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport (c/a) et le paramètre interne (u) avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales.

L'approximation GGA, à l'inverse de la LDA, sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compressibilité.

Pour le composé $CuInS_2$, on trouve que la LDA sous-estime le paramètre du réseau de 1.65 %, tandis que la GGA le surestime de 0.8 %. D'un autre côté la LDA donne un module de compressibilité supérieur de 18.30 % par rapport à la valeur obtenue avec la GGA.

Alors pour le composé $CuInSe_2$, l'approximation LDA est plus efficace que la GGA. D'un autre côté le composé $CuInS_2$, l'approximation GGA est plus efficace que la LDA.

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Expt Se ^[8] S ^[11]	Autre calculs		Erreur relative (%)	
					GGA Se ^[9] S ^[12]	LDA Se ^[10] S ^[12]	GGA	LDA
<i>CuInSe₂</i>	a (A°)	5.87	5.70	5.78	5.86	5.73	1.53	-1.40
	c (A°)	11.83	11.49	11.61	11.98	11.39	1.85	-1.04
	c/a	2.01	2.01	2.00	2.04	1.98		
	u (A°)	0.22	0.21	0.22	0.22	0.25		
	B (GPa)	54.67	70.63	62	56.30	-		
	B'	4.57	5.12	-	3.54	-		
	E _{min} (Ry)	-49595.5	-49539.4	-	-	-		
<i>CuInS₂</i>	a (A°)	5.58	5.44	5.53	5.58	5.43	0.89	-1.65
	c (A°)	11.25	10.93	11.13	11.20	10.90	1.06	-1.82
	c/a	2.01	2.00	2.01	2.00	2.00		
	u (A°)	0.21	0.21	0.22	0.22	0.21		
	B (GPa)	68.22	86.91	71	-	-		
	B'	4.28	5.44	-	-	-		
	E _{min} (Ry)	-33347.2	-33306.8	-	-	-		

Tableau (IV.3) : Les propriétés structurales des chalcopyrites ternaires (CuInSe₂, CuInS₂)

Dans la structure tétragonale calculées par les approximations GGA et LDA. Cette figure représente la distance entre les cation (Cu, In) et les anions (Se, S).

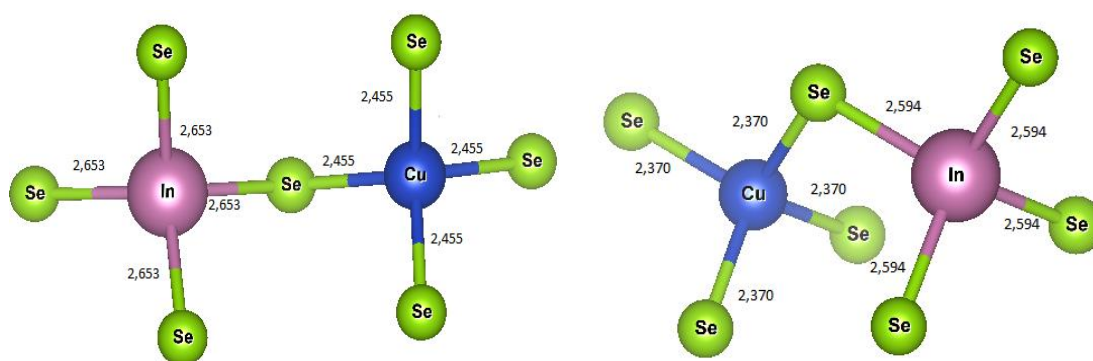


Figure (IV.6) : La distance entre le cation (Cu, In) et l'anion (Se) par les approximations GGA et LDA.

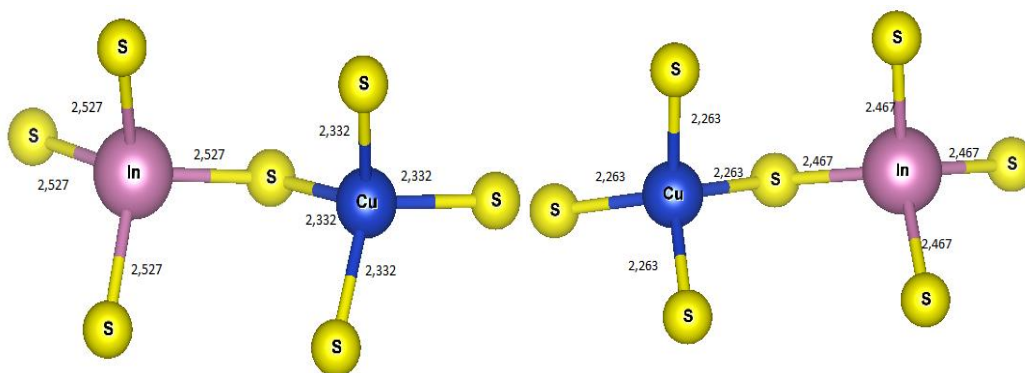


Figure (IV.7) : La distance entre le cation (Cu, In) et anion (S) par les approximations GGA et LDA.

CuInY	Nos calculs		Autre calculs [13]		Approximation	Expt [14]		Le paramètre interne u (Å°)	
	Cu-Y	In-Y	Cu-Y	In-Y		Cu-Y	In-Y	*Nos calculs	
								GGA	LDA
	CuInSe ₂	2.45	2.65	2.39		2.65	GGA	2.42	2.59
2.37		2.59	2.39	2.61	LDA				
CuInS ₂	2.33	2.52	2.30	2.53	GGA	2.28	2.51	0.22	0.21
	2.26	2.46	2.28	2.49	LDA				

Tableau (IV.4) les distances cation et anion par les approximations GGA et LDA.

* Le paramètre interne (u) calculé par la formule (IV.4).

Le paramètre interne (u) avec les deux approximations GGA et LDA sont presque identiques pour les deux composés.

D'après les résultats, on constate un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation et anion par les approximations GGA et LDA.

D'après les résultats présentés dans le tableau (IV.4), on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés.

- ✓ Pour former les liaisons entre le cation et anion, notons que nous avons trouvé la force d'attraction entre le cation (In) et les anions (Se, S) moins que cation (Cu) et les anions (Se, S).

Pour étudier les angles entre le cation (Cu, In) et l'anion (Se, S), nous avons rassemblé ses grandeurs dans le tableau et la figure suivante :

$CuInY_2$	Cu– In– Cu angle	Cu –In –Y angle	In –Y– In angle	Approximation
$CuInSe_2$	118,85°	111,01°	103,57°	GGA
	117,71°	108,70°	102,61°	LDA
$CuInS_2$	118,90°	111,32°	103,35°	GGA
	117,36°	109,15°	102,85°	LDA

Tableau (IV.5) : les angles entre les différents atomes dans la structure chalcopyrite ternaires des composés $CuInSe_2$ et $CuInS_2$ par les approximations GGA et LDA.

- ✓ D'après le tableau (IV.5) : On peut voir que la liaison des angles pour les deux composés diminue de Cu – In – Cu à In – X – In, et un voir aussi les trois liaisons angulaires des deux composés $CuInY_2$ sont identique.en valeur.

IV.5. Propriétés électroniques :

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

IV.5.1. Les structures des bandes :

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.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La première zone de Brillouin de la structure chalcopyrite, est illustrée dans la **Figure (VI.8)**

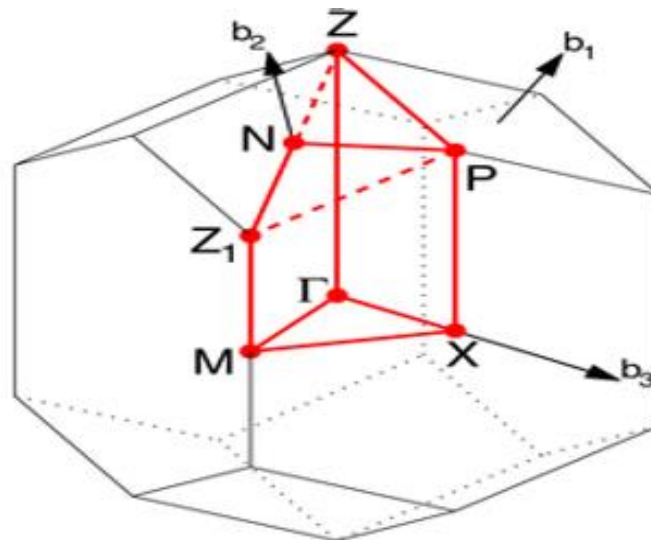


Figure (IV.8) : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin chalcopyrite.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k c'est-à-dire $E = E(k)$ [15].

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations

LDA , GGA , $mBJ - GGA$ et $mBJ - LDA$. Les courbes de structure de bandes obtenues des composés $CuInSe_2$, $CuInS_2$ dans la phase chalcopyrite sont illustrées sur les Figures (IV.9) – (IV.12).

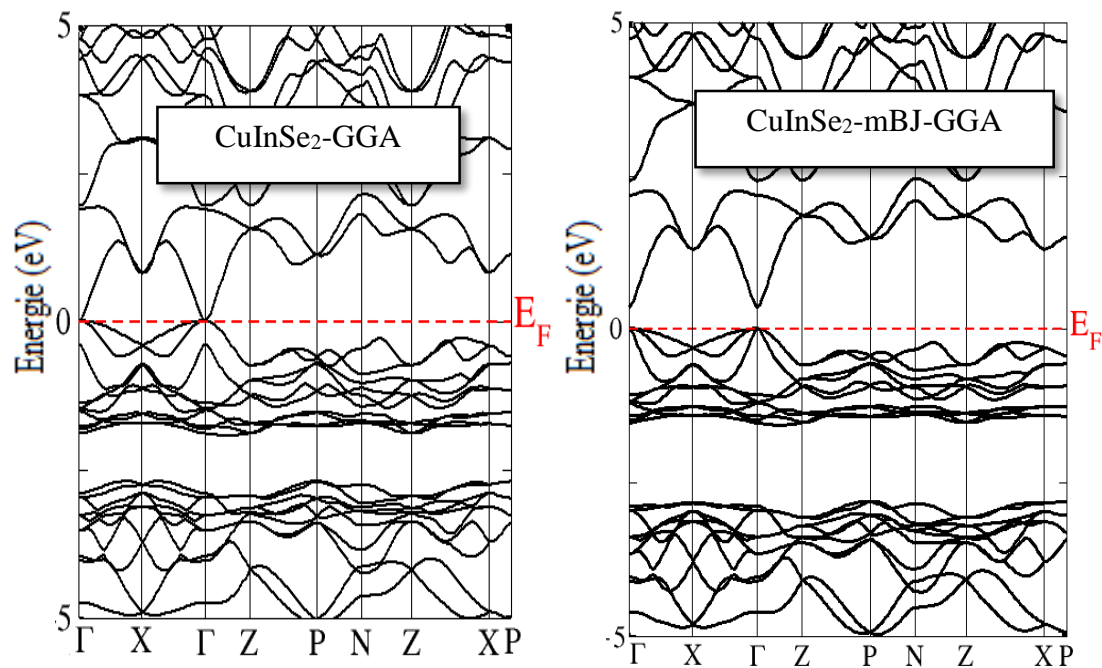


Figure (IV.9) : Structure de bandes électronique de CuInSe_2 obtenue par GGA et mBJ-GGA.

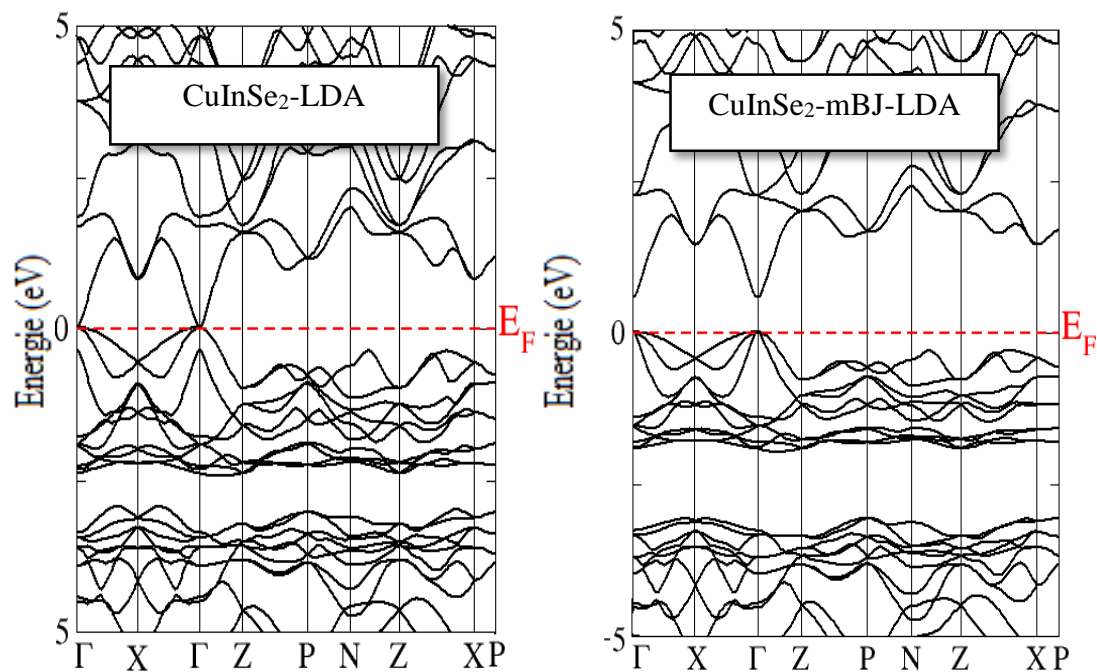


Figure (IV.10) : Structure de bandes électronique de CuInSe_2 obtenue par LDA et mBJ-LDA.

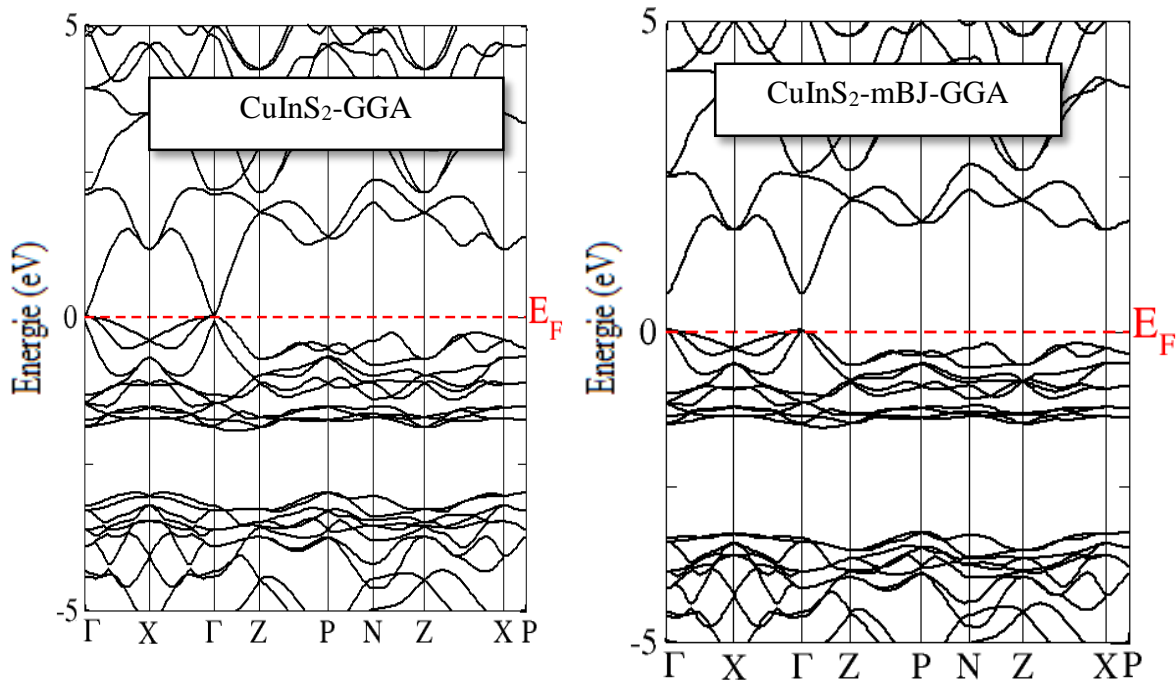


Figure (IV.11) : Structure de bandes électronique de CuInS₂ obtenue par GGA et mBJ-GGA.

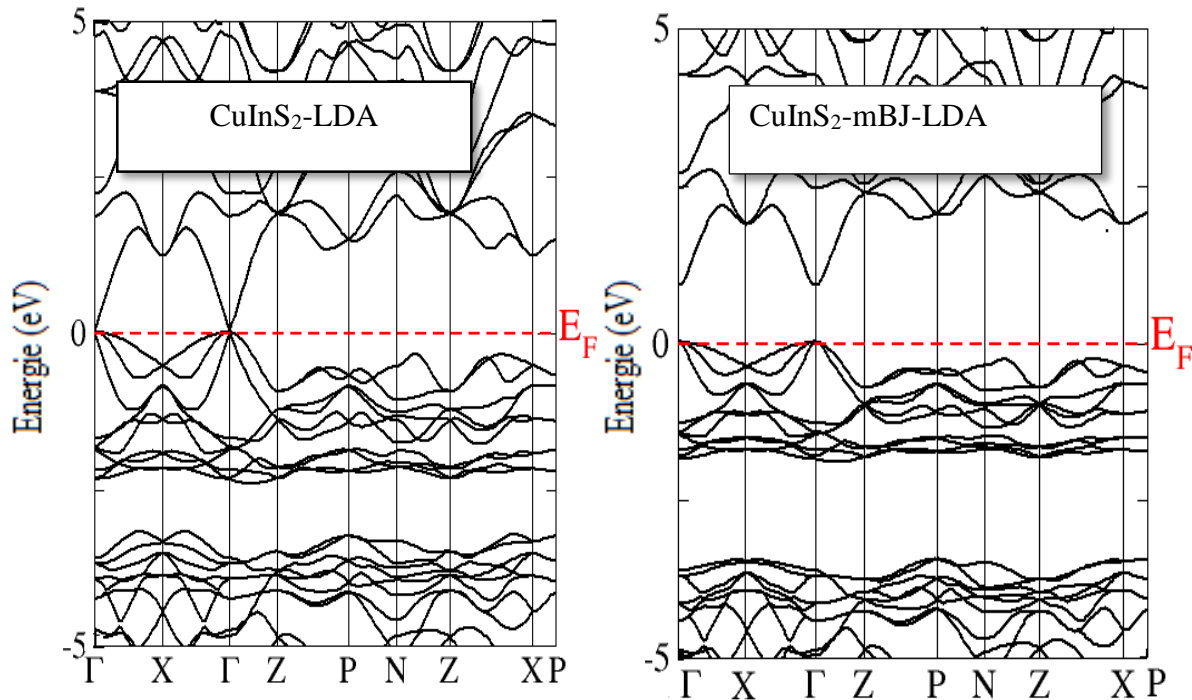


Figure (IV.12) : Structure de bandes électronique de CuInS₂ obtenue par LDA et mBJ-LDA.

Les figures (IV.9, 10, 11, 12) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Nous remarquons que les deux composés CuInS_2 , CuInSe_2 ont le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ c'est-à-dire un gap direct dont les valeurs d'énergie de gap sont affichées dans le tableau (IV.4) et sont comparées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

La réduction de l'énergie du gap peut être attribuée au fait que les bandes de conduction se décalent vers le niveau de Fermi (E_F) quand nous remplaçons S par Se.

D'après la comparaison entre nos résultats et les valeurs expérimentales, nous remarquons que nos valeurs de gap d'énergie sont sous-estimées par rapport à ces derniers. Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie.

On notera que nos résultats obtenus par l'approximation mBJ sont supérieurs à la GGA et LDA. Alors l'approximation *mBJ* donne des énergies de gap sure-estimées par rapport aux approximations *LDA* et *GGA*.

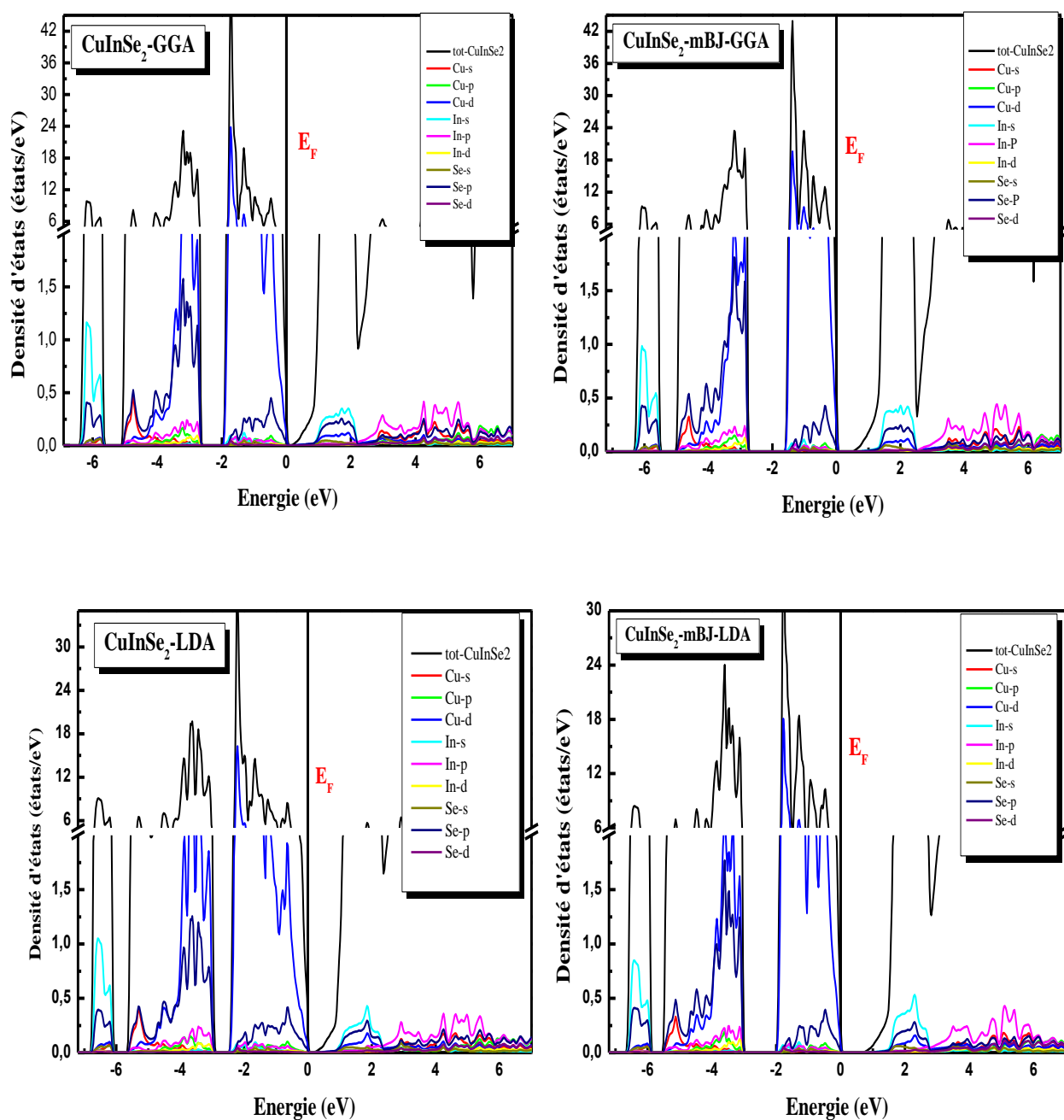
Composés	Gap direct $E_g(\Gamma_c - \Gamma_v)$					
	GGA	LDA	mBJ -GGA	mBJ -LDA	Exp	Théorique
CuInSe_2	0.01	0	0.34	0.57	0.98 [16] 1.04 [17]	-0.2 [16]
CuInS_2	0.02	0.02	0.59	0.89	1.5 [17] 1.53 [18] 1.48 [19]	LDA 0.01 [20]

Tableau (IV.6) : Valeurs du gap d'énergie des deux composés calculées avec les approximations *LDA*, *GGA* et *mBJ -GGA*, *mBJ -LDA* comparées avec d'autres résultats.

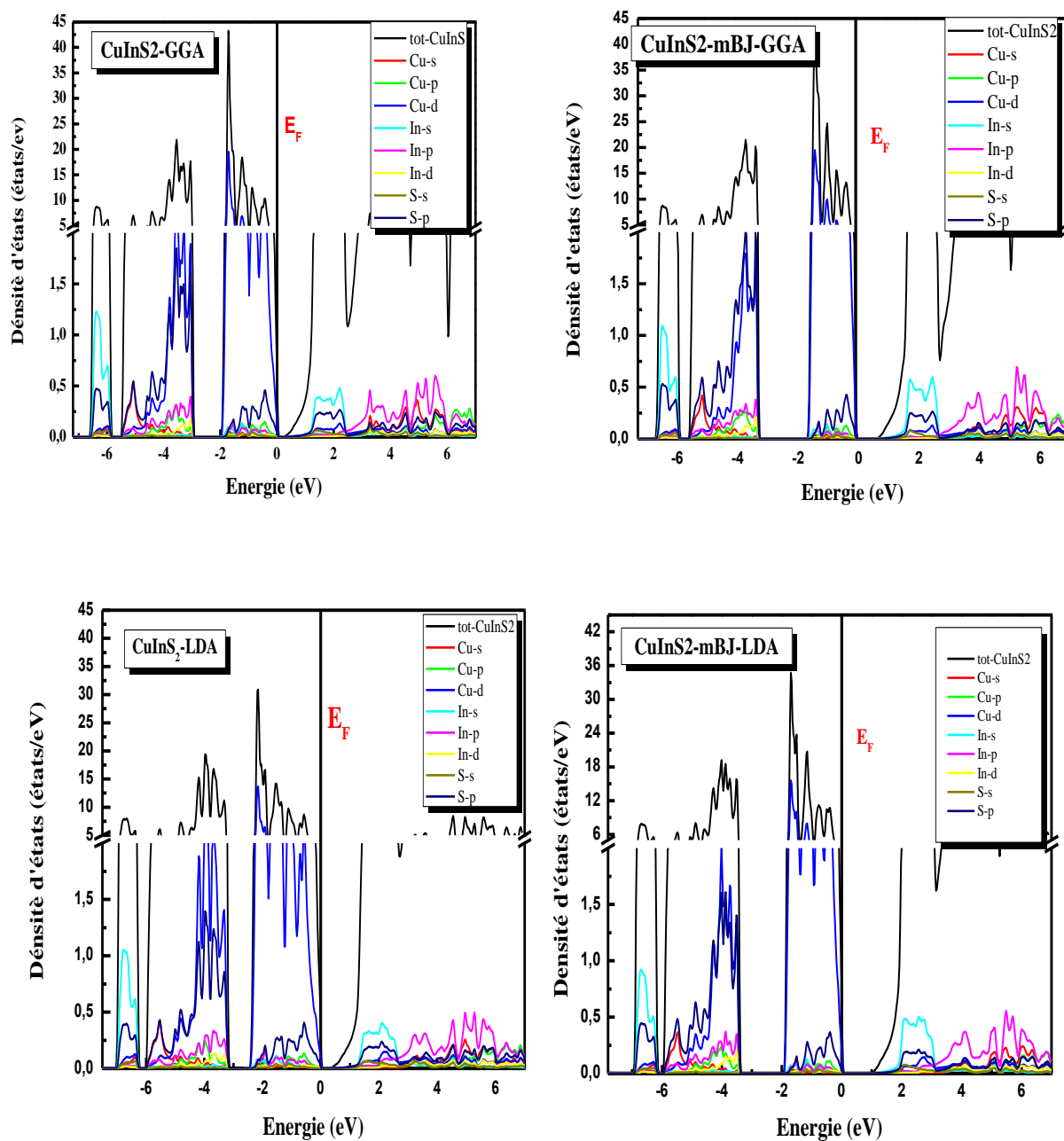
IV.5.2. La densité d'états électronique :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états.

Les figures (IV.13, 14) représentent la densité d'états totales et partielles des composés CuInSe_2 , CuInS_2 calculée par GGA, LDA et mBJ.



Figures (IV.13) : La densité d'états totale et partielle de composé CuInSe₂ obtenue par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.



Figures (IV.14) : La densité d'états totale et partielle de composé CuInS₂ obtenue par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Les Figures (IV.13) représentent la densité d'états totale et partiels de CuInSe_2 calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3.

- La partie VB1 entre (-6,5 eV et -6,1 eV), principalement dominée par le orbitale s du In et le orbitale p du Se.
- La partie VB2 entre (-5,8 eV et -3 eV) est fortement contribué par l'orbitales d du Cu et l'orbitale p du Se avec une faible contribution de l'orbitale p du In.
- La partie VB3 entre (-2 eV et 0 eV) est fortement contribué par l'orbitales d du C avec une très faible contribution de les autres l'orbitale.
- La bande de conduction CB1 entre (1 eV et 6,9 eV), principalement dominée par les orbitales s du In avec une faible contribution de p du Se.

Les Figures (IV.14) représentent la densité d'états totaux et partiels du CuInS_2 calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3.

- La partie VB1 entre (-6,9 eV et -6 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales s du In avec une faible contribution de l'orbitale p du S.
- La partie VB2 entre (-5,8 eV et -3,7 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales d du Cu et p du S avec une faible contribution de l'orbitale p du In.
- La partie VB3 entre (-2 eV et 0 eV) est fortement contribué par l'orbitales d du Cu.
- La partie BC entre (1 eV et 6,7eV) est dominée par la contribution de l'orbitales p du In et du In avec une faible contribution de l'orbitale d du Cu.
- ✓ La bande de conduction est constituée par un mélange d'états s, p et d de tous les éléments avec des contributions différentes pour les deux matériaux.
- ✓ Nous notons une hybridation forte entre les états d-Cu et de Se-p, S-p dans la région de valence.

Références :

- [1] 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 Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, phys. Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77. 3865 (1996).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B. 16. 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 13. 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, 'The Compressibility of Media under Extreme Pressures', Proceedings of The National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, N°9, 244 (1944).
- [8] H. W. Spiss, V. Haeberlin, G. Brandt, A. Rauber and J. Schneider, phys. stat. sol. (b) 62. 183 (1974).
- [9] A. Rachid, Thèse de magister, Univ des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf (2010/2011).
- [10] M. Belhadj, A. Tadjer, B. abbar, B. Bousalah, B. Bouhafs and H. Aourag, Phys. stat. sol. B. 241. 11, 2516-2528. R. 2516-2528 (2004).
- [11] S. C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Chem, Phys. **59**. 5415 (1973).
- [12] J. Vidal, Ab initio Calculations of the Electronic Properties of CuIn(S, Se)₂ and other Materials for Photovoltaic Applications, Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'école polytechnique.
- [13] P. Nayebi, K. Mirabbaszadeh, M. Shamsirsazal, Phys. B. 416. 55 (2013).
- [14] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Phys. Rev. B. 62. 13546 (2000).
- [15] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [16] Materials Science Forum Vol. 609. 33-36 (2009).
- [17] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B. 28 (1983).
- [18] J. L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, Phys. Rev. B. 5. 5003 (1972).

[19] J. Gonzalez, C. Rincon, J. Apply, Phys. 65. 2031 (1989).

[20] S. N. Rashkeev, Lambrecht WRL, Phys. Rev. B. 63. 165212 (2001).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques des matériaux chalcopyrites notamment CuInSe_2 , CuInS_2 qui constitue les composés ternaires.

Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA et GGA pour calculer l'énergie totale et l'approximation mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

Nous résultat sont résumés comme suit :

1. Propriétés structurales :

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a) et (c) et le paramètre interne (u), module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs avec les deux approximations (LDA) et (GGA).

- Les matériaux chalcopyrites des composés CuInX_2 ($X = \text{Se}, \text{S}$) sont non-magnétiques.
- Pour le composé CuInSe_2 , La LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille et surestime le module de compressibilité.
- Pour le composé CuInS_2 , La GGA surestime la valeur du paramètre de maille et le module de compressibilité.
- Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport (c/a) et le paramètre interne (u) avec les deux approximations LDA et GGA.

2. Propriétés électroniques :

- Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 0.57 eV et 0.89 eV pour les deux matériaux chalcopyrites CuInSe_2 et CuInS_2 respectivement, en exploitant l'approche mBJ.
- Les courbes des densités d'états sont similaires pour l'approximation mBJ avec une légère différence. Les densités d'états totales et partielles de la phase chalcopyrite montrent que les bandes de valence sont principalement constituées des états s -In, d-Cu et p-Se, p-S.
- Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes.

- Les deux chalcopyrites ternaires CuInSe_2 , CuInS_2 peuvent être utilisées dans les applications photovoltaïques

Résumé :

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ). Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Notons que nos valeurs de rapport (c/a) et le paramètre interne (u) sont en bon accord avec les travaux antérieurs. Les matériaux chalcopyrites des composés CuInX_2 (X=Se,S) sont non-magnétiques. La structure électronique des chalcopyrites ternaires CuInX_2 (X=Se,S) a été effectuée en calculant la structure de bandes et la densité d'états totale et partielle. Cette étude nous a montré que nos composés sont classés parmi les semi-conducteurs.

Mots clés : Chalcopyrites ternaires, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ.

Abstract:

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented Plane Wave (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural and electronic properties of ternary chalcopyrites CuInX_2 (X=Se,S). The exchange and correlation potential is treated by local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) and the modified approximation Becke-Johnson (mBJ). The structural properties such as the equilibrium lattice constant, bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available experimental results. Note that we found that our values for the ratio (c / a) and the internal parameter (u) are close to the other work. The chalcopyrite materials are non-magnetic. The electronic structure of the complex chalcopyrite was investigated by calculating the partial and total density of states. These materials are semiconductors.

Key words : chalcopyrites ternary, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ.

ملخص:

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنوية الإلكترونية للمركبات شالكوبيريت الثلاثية CuInX_2 (X=Se, S). ثم حساب كمون التبادل و الارتباط باستعمال التقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم وتقريب (GGA) والتقريب المعدل لبريك جونسن (mBJ). ان الخصائص البنوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومشتقته متوافقة مع نتائج التجريبية المتوفرة، ان هذه المركبات CuInX_2 (X=Se, S) غير مغناطيسية كما وجدنا قيما متطابقة لنسبة (c/a) والمعامل الداخلية (u) .

وقد بينت دراسة الخصائص الإلكترونية وذلك بحساب كثافة الحالات ان هذه المركبات تصنف من اشباه المعادن.

الكلمات المفتاحية: شالكوبيريت الثلاثية، FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ.