

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

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**

N° :



**DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIE**  
**FILIERE: ELECTRONIQUE**  
**OPTION: MICROELECTRONIQUE**

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

**Par: Mounir Mohamed Bendiff et Mohamed Bada**

**Intitulé**

**Contribution à l'étude des propriétés physiques**  
**fondamentales des matériaux chalcopyrites pour des**  
**applications photovoltaïques**

**Devant le jury composé de :**

Dr. Hamza Bennacer	Université Med Boudiaf – M'sila	Président
Dr. Moufdi Hadjab	Université Med Boudiaf – M'sila	Rapporteur
Dr. Fayçal Bouzid	U.D.C.M.A – CRTI – Sétif	Co-rapporteur
Mr. M <sup>ed</sup> El-Amin Ketfi	Université Med Boudiaf – M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2019/2020**

# Remerciements

Avant tout, El-hamdou Li « ALLAH » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadrant Dr. Moufdi Hadjab, enseignant-chercheur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, et mon co-encadrant Dr. Fayçal Bouzid enseignant-chercheur à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA-CRTI-Sétif) qui malgré ses nombreuses occupations à dispenser sans compter son temps et ses conseils pour l'élaboration de ce mémoire.

J'aussi remercie les membres du jury, Dr. Hamza Bennacer, Mr. Med El-Amin Ketfi de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail,

Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du département d'Electronique

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I. Etat de l'art de méthodes de calcul ab-initio</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Approximation fondamentales.....	3
I. 2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	3
I.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock.....	4
I.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	5
I.2.4. Equations de Kohn et Sham .....	6
I.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	7
I.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	8
I.5. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) .....	9
I.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	9
I.5.2. Le concept de méthode de FP LAW.....	11
I.6. Traitement de l'échange et de la corrélation .....	12
I.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	12
I.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	12
I.6.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko).....	13
I.6.4. Le formalisme de l'approximation mBJ.....	13
I.7. Le code de calcul Wien2k .....	13
I.7.1. L'initialisation.....	14
I.7.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) .....	14
I.7.3. Détermination des propriétés physiques.....	15
I.8. Conclusion .....	15
I.9. Références.....	16
<b>CHAPITRE II. Les chalcopyrites et les cellules photovoltaïques</b>	
II.1. Introduction.....	18
II.2. Les matériaux chalcopyrites.....	18
II.2.1. Définition du mot "chalcopyrite".....	18
II.2.2. Les chalcopyrites de type II-IV-V <sub>2</sub> .....	19
III.2.3. Structure des chalcopyrites de type II-IV-V <sub>2</sub> .....	21
II.2.4 Applications des chalcopyrites II-IV-V <sub>2</sub> .....	21
II.3. Les cellules photovoltaïques.....	22
II.3.1. Définition et historique du photovoltaïque.....	22

II.3.2. Spectre solaire et l'air masse .....	22
II.3.3. Fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques.....	23
II.3.4. Caractéristiques électriques et paramètres d'une cellule photovoltaïque.....	23
II.4. Conclusion .....	28
II.5. Références.....	29
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussion</b>	
III.1 Introduction.....	30
III.2 Détail de calculs.....	30
III.3 Propriétés structurales.....	31
III.4. Propriétés électroniques.....	35
III.5. Les propriétés optiques.....	36
III.5.1. La fonction diélectrique.....	37
III.5.2. L'indice de réfraction .....	39
III.5.3. Coefficient d'absorption .....	39
III.5.4. Réflectivité optique.....	40
III.5.5. Conductivité optique.....	40
III.6. Conclusion.....	42
III.7. Références.....	43
<b>Conclusion générale</b> .....	44

Le besoin énergétique mondial ne cesse de croître, cela est dû au développement et de la croissance économique d'une part et l'amélioration du niveau de vie d'autre part. Les énergies conventionnelles telles que le pétrole et le charbon, constituent une source de pollution et ne parviendront pas à subvenir à la demande des prochaines années. En effet selon des études réalisées, le pétrole sur la terre s'épuisera dans les quarante à soixante années à venir, alors que le gaz naturel et le charbon, leurs réserves trouveront leurs fins au cours des deux prochains siècles. Les énergies renouvelables constituent une source alternative intéressante pour réserver à la fois le confort des êtres humains et la qualité de l'air. Parmi celles-ci, l'énergie solaire apparaît comme une source prometteuse pour la production d'électricité. Cette énergie présente des avantages tels que la production directe d'électricité et un large potentiel d'installation sur les toits des bâtiments à l'aide des panneaux basés sur des cellules solaires photovoltaïques.

Les semiconducteurs entrant dans la fabrication de ces cellules solaires font l'objet de multiples recherches. Les premières technologies pour la fabrication des cellules photovoltaïques sont à base du silicium. Aujourd'hui, elles constituent plus de 90% du marché photovoltaïque mondial. En raison de leurs performances limitées, d'autres matériaux apparaissent comme compétitifs Si. En effet, le rendement commercial des modules se situe entre 5 et 17 % pour les cellules en Si. Dans le but d'évaluer les performances des cellules solaires et de réduire le coût de ces cellules, plusieurs recherches sont dirigées vers d'autres technologies en exploitant d'autres matériaux, dont on trouve la technologie des couches minces à base des semiconducteurs à structure chalcopyrite en raison de son gap énergétique optimal, ce qui leur permet d'absorber la majeure partie du rayonnement solaire. Cependant, le choix du matériau pour la réalisation de nouvelles cellules solaires nécessite une connaissance préalable des propriétés structurales et optoélectroniques de ces matériaux, ceci nécessite une étude théorique qui est basée sur la modélisation en faisant appel à des méthodes du premier principe.

Dans ce mémoire, notre objectif vise à étudier les propriétés structurales (volume d'équilibre, paramètres de réseaux, module de compressibilité et sa première dérivée), électroniques (gap énergétique et structure de bandes) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption, réflectivité et conductivité optique) de composé ternaire;  $\text{ZnSnP}_2$  dans la phase chalcopyrite, par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

implémentée dans le code de calcul numérique Wien2k. Pour cela nous avons arrangé le travail en trois chapitres ;

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe des méthodes théoriques ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, La méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2k, et ses approximations liées [l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche semi-empirique modifiée par Becke et Johnson (mBJ)] sont ainsi seront discutées.

Le deuxième chapitre, est consacré à la présentation de quelques notions de bases sur les matériaux chalcopyrites, ses applications dans le domaine photovoltaïque, le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques électriques.

Le dernier chapitre englobe les résultats de calcul numérique de notre composé ternaires  $\text{ZnSnP}_2$  à l'aide du code Wien2k, ainsi que les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et optiques et leurs interprétations physiques.

Enfin, on terminera par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus.

## I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les techniques de calcul, visant à reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière, se sont nombreuses, multipliées et ont connu un développement considérable. Notamment, en termes des méthodes de premier-principe (dites aussi les méthodes *ab initio*) devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Aussi, sont-elles un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, ainsi qu'elles ont pu, parfois, remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons des généralités quant au traitement quantique d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de ses différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe incluant l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer qui consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques d'autre part. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) est ainsi exposée en détail dans ce chapitre [1].

## I.2. Approximation fondamentales

### I. 2.1. Approximation de Born-Oppenheimer [2]

L'approximation de Born-Oppenheimer tient compte de ce que la masse du noyau est approximativement de  $10^3$  à  $10^4$  fois plus grande que celle de l'électron, donc leur inertie est plus grande, ce qui conduit à une différence remarquable de vitesse: le noyau est plus lent que l'électron. Tenant compte de cette observation on peut faire l'hypothèse que les noyaux sont immobiles lorsqu'on s'intéresse aux mouvements instantanés des électrons. En adoptant cette hypothèse l'équation (I-1) sera simplifiée puisque l'énergie cinétiques des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction entre les noyaux devient constante que l'on peut choisir comme origine des énergies :  $\hat{T}_n = 0$  et  $\hat{V}_m = Cste$

Tenant compte de cette simplification, l'Hamiltonien du système devient :

$$\hat{H} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{I-1})$$

Le problème est maintenant plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes  $\widehat{V}_{ee}$ . Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

### I.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock [3, 4]

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I-2})$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première,

L'approximation de «Hartree-Fock» a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I-3})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomiques avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.53 Å et 1 Ryd = 13.6 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I-4})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du Hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel,  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^2 r'' \quad (\text{I-5})$$

Avec, pour densité électronique au point  $r'$  :

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{I-6})$$

Il existe N équations de la forme (I.4) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger [5-11] :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) applicables à une plus grande variété de matériaux
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes naugmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarités (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### I.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn [12-14]

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du Système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-7})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers ce Hamiltonien les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E(\rho) = \min E(\rho) \quad (\text{I-8})$$

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-9})$$

$$\text{Où :} \quad F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{I-10})$$

Soulignons que la fonctionnelle  $F[\rho]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### I.2.4. Equations de Kohn et Sham [12, 13]

Kohn et Sham ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de  $N$  électrons interagissant à un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-11})$$

Où :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  e terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation,  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = d_{ext}d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-12)$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I-13)$$

- La seconde équation utilise le potentiel  $V_{eff}$  estimé dans Les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les  $\varphi_i$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i \quad (I-14)$$

$i = 1, \dots, N$ .

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde  $\varphi_i$  obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I-15)$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  est obtenu pour lequel l'équation (I-10) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (Correspondant au critère de convergence fixé).

### I.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I-16})$$

Où :

$\Phi_j(r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I-17})$$

Où :

$H$  : représente la matrice Hamiltonienne.

$S$  : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière

Suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho'_{in} + \alpha\rho'_{out} \quad (\text{I-18})$$

Où :  $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

#### I.4. Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de formules pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) adaptés à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner un temps de calcul énorme.

### **I.5. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) [15-21]**

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

#### **I.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle

Alors la fonction d'onde  $\varphi(r)$  est de la forme:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

Où,  $\Omega$  : Le volume de la cellule. CG et Alm: les coefficients du développement en Harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  : est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I-20})$$

Où:  $V(r)$ : représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$ : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I-21})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW's). Les fonctions APW's sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l R_\alpha$  apparaît au dénominateur de l'équation (I.38). 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'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\rho(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$  & donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.5.2. Le concept de méthode de FP LAW

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-22})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-23})$$

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

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

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off »  $R_{MT} \times K_{MAX}$  qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (RMT) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full-Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes

utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW.

## I.6 Traitement de l'échange et de la corrélation [22-27]

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés. Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'effet d'échange, la corrélation de coulomb et la Correction de Self-Interaction

### I.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-24})$$

Où:

$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ .

### I.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (I-25)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ : étant la fonction d'échange et de corrélation

### I.6.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune Engel et Vosko ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de Hartree-Fock ; cette nouvelle forme (EV-GGA) améliore le calcul du gap. Mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

### I.6.4. Le formalisme de l'approximation mBJ

Cette dernière catégorie correspond à l'utilisation d'une approximation semi-locale à un potentiel atomique de change exact et un terme de dépistage. Récemment, F. Tran et P. Blaha ont développé un potentiel local appelé le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ), ce qui est probablement le premier potentiel semi-local qui donne des valeurs des énergies de gap plus proches par rapport l'expérimentale. Le potentiel de l'approche mBJ-LDA comme il est proposé par F. Tran et al. est une version paramétrée du potentiel optimisé de Becke et Johnson (BJ) dans le but à reproduire la forme de l'échange exact d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation LDA est ajoutée. L'échange-corrélation de Becke-Johnson modifier,  $E_{XC}^{mBJ}$  est proposé comme la suite :

$$E_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c \left( E_x^{BR}(r) + (3 - 2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_c^{LDA} \quad (I-26)$$

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

## I.7. Le code de calcul Wien2K [28-35]

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures, les minéraux, les surfaces des

métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97, qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### **I.7.1. L'initialisation**

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent:

- **NN**: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART**: il permet de générer les densités atomiques, il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY**: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de Déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN**: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSART**: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### **I.7.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### **I.7.3. Détermination des propriétés physiques**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

## **I.8. Conclusion**

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Dans ce chapitre nous avons présenté la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et spécialement, la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Comme nous avons vu, les approximations de bases (l'approximation de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock) pour alléger l'équation de Schrödinger. Ainsi que, nous avons mentionné les importantes approximations : l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) utilisé par la DFT. On termine ce chapitre par une illustration du code de calcul quantique Wien2K, qui s'installe dans le seul système d'exploitation Linux, où la méthode (FP-LAPW) est implémentée.

## I.9. Références

- [1] M. Hadjab, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès, 2018
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 84 (1927) 45.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), ibid 62, 795 (1930).
- [5] F. Bloch, Z. Phys., 52 (1928) 555.
- [6] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch. 8, 1965.
- [7] C. Herring, Phys. Rev., 57 (1940) 1169.
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev., 51 (1937) 846.
- [9] J. Korryng, Physica, 13 (1947) 392.
- [10] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev., 124 (1961) 1786.
- [11] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B 864.
- [15] J. C. Slater, Phys. Rev., 51 (1937) 846.
- [16] J. Korryng, Physica, 13 (1947) 392.
- [17] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev., 124 (1961) 1786.
- [18] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060.
- [19] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [20] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B, 42 (1990) 8858.
- [21] D. D. Koelling, G. O. Arbman, J. Phys. F, 5 (1975) 2041.
- [22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46 (1992) 6671.
- [23] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865.
- [24] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 33 (1986) 8800.
- [25] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, Academie Verlag, Berlin, 11, 1991.
- [26] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B, 47 (1993) 13164.
- [27] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 102 (2009) 226401.

- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna university of Techn-ology – Vienna – Austria, 2001.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, – Vienna – Austria, 1993.
- [30] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, 42 (1990) 2051.
- [31] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81 (1996) 545.
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 1387.
- [33] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 1038.
- [34] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75 (1995) 3545.
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, – Vienna – Austria, 1997.

## II.1. Introduction

Les semi-conducteurs constituent une classe bien définie dans l'ensemble des matériaux, possédant des propriétés physiques particulières. Bien qu'il existe peu d'éléments et de composés semi-conducteurs, deux facteurs indissociables qui sont la connaissance fondamentale et l'application font l'importance de ces matériaux. Les semi-conducteurs principalement remarquables par leurs propriétés électroniques interviennent dans presque tous les équipements optiques et électriques. La thématique de nouveaux matériaux se scinde en deux grandes recherches à l'heure actuelle : les nouveaux matériaux pour les couches absorbantes et ceux pour les couches tampons. Les travaux effectués jusqu'à présent ont mis en évidence le lien étroit entre les propriétés optiques et le rendement final des cellules. Le coefficient d'absorption ainsi que le gap sont considérés comme les paramètres les plus influant dans la mise au point des dispositifs à semi-conducteurs dépendent en général de la stœchiométrie, des défauts chimiques et des différents paramètres de croissance des couches telle que la température du substrat.

Dernièrement, les matériaux chalcopyrites sont devenus des matériaux prometteurs pour l'élaboration et la fabrication des cellules solaires photovoltaïques à rendement élevé, en raison de leurs propriétés optoélectroniques optimales et leur faible coût de fabrication. Des rendements record de 19.9% et 20.3% ont été atteints au Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL), aux États-Unis, et au Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène (ZSW) en Allemagne, respectivement [1-3].

Dans ce chapitre, nous expliciterons l'un des composées ternaires, plus précisément les éléments II-IV-V<sub>2</sub>: leur structure cristalline et quelques propriétés physiques intéressantes (structurales, électroniques et optiques)

## II.2. Les matériaux chalcopyrites

### II.2.1. Définition du mot "chalcopyrite"

Le mot "chalcopyrite" ou bien le "cuivre jaune" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule {CuFeS<sub>2</sub> - sulfure de cuivre et de fer} composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34.5 %) et de fer (30.5 %), décrite par Henckel en 1725. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (chalkos) pour le cuivre et de pyrite [4, 5].

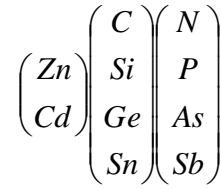
	III B 13	IV B 14	V B 15
	Bore 5 B 10,8135	Carbone 6 C 12,0106	Azote 7 N 14,006855
	Aluminium 13 Al 26,9815385	Silicium 14 Si 28,085 (1)	Phosphore 15 P 30,9737620
II B 12	Zinc 30 Zn 65,38 (2)	Gallium 31 Ga 69,723 (1)	Germanium 32 Ge 72,630 (8)
	Cadmium 48 Cd 112,414 (4)	Indium 49 In 114,818 (1)	Étain 50 Sn 118,710 (7)
			Antimoine 51 Sb 121,760 (1)

Figure II.1. Extrait de la classification périodique des éléments II-IV-V.

### II.2.2. Les chalcopyrites de type II-IV-V<sub>2</sub>

Une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique :  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  (N=3, 2). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique de l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-Blende de type  $B^N C^{8-N}$  (N=3, 2). Les composés  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour des applications technologiques des semiconducteurs [6].

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semiconducteurs : les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers et le domaine de l'optoélectronique (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs, ...). Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V<sub>2</sub> (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique, Figure II.1) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrites (II-IV-VI<sub>2</sub>) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont un faible gap énergétique, grande stabilité et grand coefficient d'absorption optique [8].



Les composés II-IV-V<sub>2</sub> : ZnSiN<sub>2</sub>, ZnSiP<sub>2</sub>, ZnSiAs<sub>2</sub>, ZnSiSb<sub>2</sub>, CdSiN<sub>2</sub>, CdSiP<sub>2</sub>, CdSiAs<sub>2</sub>, CdSiSb<sub>2</sub>, ZnSnP<sub>2</sub>, CdSnP<sub>2</sub>, ... sont normalement cristallisés, à la température ambiante, sous la forme chalcopyrite. Néanmoins de nombreux auteurs qui synthétisent ces matériaux obtiennent la forme sphalérite (dit aussi Zinc-blende) dans certaines conditions expérimentales. Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes.

- Diamant → sphalérite : par différenciation entre anion et cations.
- Sphalérite → chalcopyrite par différenciation des cations entre eux.

Ces structures sont toutes de coordination tétraédrique, c'est-à-dire que chaque atome est lié à quatre voisins. Lorsqu'on différencie les cations des anions (sphalérite), chaque cation est lié à quatre anions et chaque anion est lié à quatre cations. Si de plus on différencie les cations entre eux (chalcopyrite) chaque cation est toujours lié à quatre anions mais chaque anion est lié à deux cations de chaque type. Ces discernabilités engendrent des différences de définition des mailles élémentaires, plus ou moins déformées par des liaisons d'énergies différentes entre atomes différents [7].

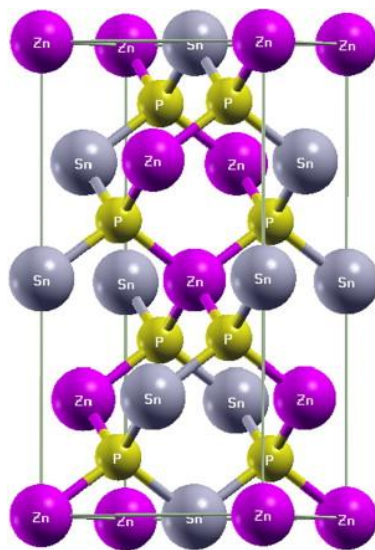


Figure II.2 Structure chalcopyrite.

### III.2.3. Structure des chalcopyrites de type II-IV-V<sub>2</sub>

Les chalcopyrites ternaires de type I-III-VI<sub>2</sub> cristallisent dans le groupe spatial  $I42d$  de structure de type quadratique. Ainsi, la structure des chalcopyrites (Figure II.2) est une sur structure de la structure zinc blende (ZnS), en doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux de chalcopyrite, plus réel, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à deux, alors que dans une structure idéale chalcopyrite le rapport de l'unité  $c$  la longueur des cellules à un est égal à deux. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec  $sp^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents [7, 9]. Les groupes d'espace de la chalcopyrite sont: Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>:  $I42d$  42m / Eskebornite CuFeSe<sub>2</sub>:  $I42d$  42m / Gallite CuGaS<sub>2</sub>  $I42d$ : 42m / Roquesite CuInS<sub>2</sub>:  $I42d$  42m / Lенаite AgFeS<sub>2</sub>:  $P42mc$  4mm / Laforetite AgInS<sub>2</sub>:  $I42d$  42m. Les atomes des chalcopyrites ABC<sub>2</sub> sont localisés aux positions suivantes: A:(0, 0,0), (0, 1/2, 1/4) / B: (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4) / C: (u, 1/4, 1/8), (-u, 3/4, 1/8), (3/4, u, 7/8), (1/4, -u, 7/8).

### II.2.4 Applications des chalcopyrites II-IV-V<sub>2</sub>.

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants [8-9] :

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet le d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche Infrarouge, une couche de CuInSe<sub>2</sub> de 1  $\mu\text{m}$  permet l'absorption de 99% des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ 350  $\mu\text{m}$ .
- 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.
- Bonne accommodation du réseau avec les couches tampons telles que: CdS et CdZnS et permettant de réduire les états d'interface.
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations.
- Excellent résistance aux irradiations.

- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs III-V.

### **II.3. Les cellules photovoltaïques**

La conversion photovoltaïque a été réalisée pour la première fois dans le laboratoire *Bell* en 1954 sur une simple jonction P-N au Silicium. Par suite, plusieurs semi-conducteurs ont été utilisés pour cet objectif. L'application terrestre et spatiale de ces matériaux en photovoltaïque dépend fortement de leurs propriétés optoélectroniques et thermiques. Ces deux applications sont très importantes, notamment, l'application spatiale pour alimenter les satellites en électricité utilisés dans plusieurs domaines (télécommunication, militaires, météorologie,...). L'application terrestre ayant ainsi un impact important sur l'éclairage des routes désertiques, les signalisations dans les ports, l'alimentation des habitations et des radars isolés [10]. Cette partie présente nous aborderons quelques notions de base sur la source d'énergie exploitée dans le domaine photovoltaïque : le rayonnement solaire et l'air masse. Nous décrirons ensuite le fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques standards, leurs caractéristiques principales, ainsi les différentes générations limitant leurs rendements. Enfin, nous étudierons les cellules à base des chalcopyrites basées sur la technologie des couches minces mises.

#### **II.3.1. Définition et historique du photovoltaïque**

Le terme «photovoltaïque», souvent abrégé par les lettres PV, a été formé à partir des mots «photo», un mot grec signifiant lumière, et «Volta», le nom du physicien italien Alessandro Volta, qui a inventé la pile électrochimique en 1800. L'effet photovoltaïque, c'est la conversion directe de l'énergie solaire en électricité. Les cellules solaires photovoltaïques sont des semi-conducteurs capables de convertir directement la lumière en électricité. Cette conversion, appelée effet photovoltaïque. L'histoire du PV remonte en 1839, lorsque le physicien français Antoine César Becquerel découvrait le principe photovoltaïque. L'effet photovoltaïque en tant que tel a été découvert en 1887 par le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz [11].

#### **II.3.2. Spectre solaire et l'air masse**

Le soleil est une étoile de forme pseudo-sphérique dont le diamètre atteint 1391000 Km. Il est situé à une distance moyenne de 149598000 Km de la terre (Fig. II. 3). Le soleil est constitué

principalement de gaz, dont la fusion continue produit une quantité d'énergie phénoménale. La fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium permet en effet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin. Cette énergie se traduit par l'émission d'un rayonnement composé de longueurs d'ondes ; de  $0.2 \mu\text{m}$  (l'ultraviolet) à  $3 \mu\text{m}$  (l'infrarouge lointain). Hors atmosphère le rayonnement (Longueur d'onde  $\lambda$  en mètre) émis par le soleil (AM0) est constitué de [10] :

- 9% d'UV ( $0.1 < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$ )
- 43% de visible ( $0.4 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$ )
- 48% d'infrarouges ( $0.75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$ )

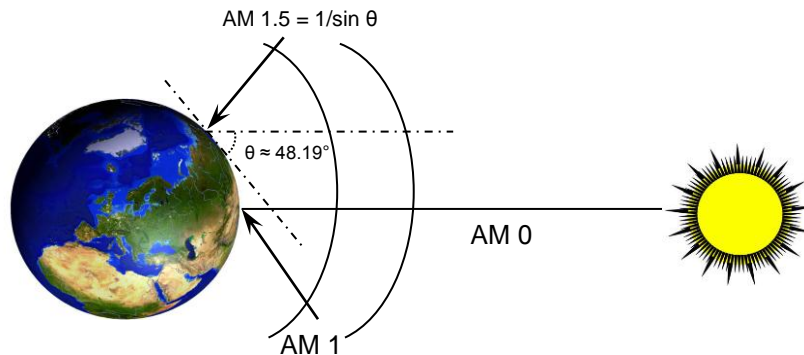


Figure II.3. Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.

### II.3.3. Fonctionnement et structure des cellules photovoltaïques

Le principe de fonctionnement des cellules solaires repose sur l'effet photovoltaïque et permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique au sein de matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. L'effet photovoltaïque provoque, sur certains matériaux, l'émission d'une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Pour cela, il faut d'abord que l'énergie des photons incidents soit transmise à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau. Cette conversion d'énergie peut se diviser en trois étapes clés : (i) l'absorption du rayonnement solaire (photons) dans le matériau, (ii) La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres et (iii) la collecte des charges photogénérées dans un circuit électrique extérieur.

### II.3.4. Caractéristiques électriques et paramètres d'une cellule photovoltaïque [10]

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction  $p-n$ . C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance

électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode: la polarisation directe qui correspond au régime passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel  $V_0$ ) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué. En régime passant, la barrière de potentiel est levée, les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant  $I_s$  ou courant de saturation.

Après un rappel de la physique de la cellule photovoltaïque, cette partie traite de ses caractéristiques électriques principales.

### A. La courbe courant-tension (J-V)

Nous avons vu dans la partie précédente que la jonction servant de base à la photopile est une diode. La jonction  $p-n$  dans l'obscurité suit donc la relation caractéristique (I-V, J-V pour la densité de courant) d'une diode :

#### ➤ **Sous éclaircissement :**

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

⊛ Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction  $p-n$ , les paires électron/trou, créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone  $n$  (émetteur) et les trous dans la zone  $p$  (base). Un courant photocourant de génération est créé;

⊛ Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone  $n$  pour les électrons et dans la zone  $p$  pour les trous et deviennent majoritaires. Un photocourant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant  $I_{ph}$ , qui est proportionnel à l'intensité lumineuse.

#### ➤ **Sous obscurité:**

La densité de courant dans une telle structure de type jonction  $p-n$  est appelé densité de courant d'obscurité et il a la forme suivante :

$$J_{obs} = J_s \left( e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (\text{II-1})$$

Avec :  $V$  : est la tension aux bornes de la jonction.

$V_t = kT/q$  : potentiel thermodynamique [V]

$k$  : est la constante de Boltzmann  $\{k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J.K}^{-1}\text{]}\}$

$q$  : est la charge élémentaire  $\{q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]}\}$

$J_s$  : densité de courant de saturation de la jonction [A]

$T$  : température absolue [K]

$J_{obs}$  : densité de courant d'obscurité [A]

La caractéristique d'une jonction éclairée est identique à celle de la même jonction dans l'obscurité à ceci près qu'une densité de courant ( $J_{ph}$ ) vient s'ajouter au courant d'obscurité ( $J_{obs}$ ). Ce flux de porteurs minoritaires photogénérés va à l'inverse du flux de majoritaires (courant de diffusion) considéré comme le courant positif dans la convention électrique des composants passifs. Une diode sous éclairage voit donc sa caractéristique J-V décalée vers les valeurs négatives de courant (relation II.2).

$$J_{\text{éclairage}} = J_{ph} - J_{obs} = I_{ph} - J_s \left( e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, dans une cellule solaire, deux courants s'opposent : le courant d'éclairage et le courant d'obscurité. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairage la caractéristique à l'allure présentée sur la Figure II.4.

La densité de courant que l'on veut collecter dans le cas d'une cellule photovoltaïque est  $J_{\text{éclairage}}$  que l'on notera  $J$  dans la suite. La courbe J-V (Figure II.4) permet de déterminer les paramètres électriques de la cellule.

- ⊗  $J_{sc}$ : Densité de courant de court-circuit
- ⊗  $V_{oc}$ : Tension de circuit ouvert
- ⊗  $P_{max}$ : Puissance maximale débitée
- ⊗  $J_{max}$ : Densité de courant au point de puissance maximale
- ⊗  $V_{max}$ : Tension au point de puissance maximale

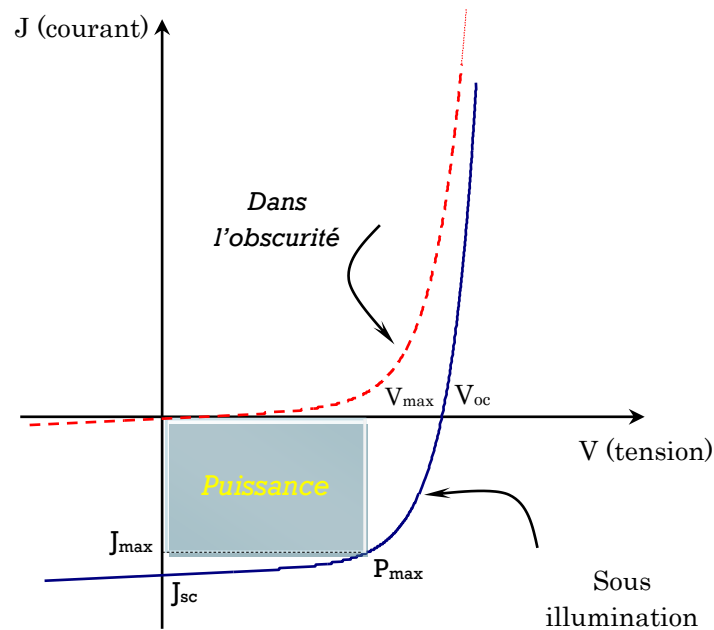


Figure II.4 Caractéristique J-V sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.

Une cellule solaire ne peut être assimilée à aucun générateur classique. On peut en effet la considérer comme un générateur à tension constante dans la partie verticale et comme une source de courant constante dans la partie horizontale. Une caractéristique fondamentale des cellules solaires est que pour une irradiance et une température donnée, elles n'imposent ni le courant ni la tension de fonctionnement. Seule la courbe J-V est fixée. C'est la valeur de la charge  $R$  qui va déterminer le point de fonctionnement. La puissance électrique produite sous éclairage est égale au produit de l'intensité délivrée et de la tension à ses bornes. Il faut donc adapter  $R$  à ces bornes pour la faire fonctionner à  $P_{\max}$ .

**B. Puissance maximale,  $P_{\max}$**  est la puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit  $V \cdot J$  est maximum. Si  $V_{\max}$  et  $J_{\max}$  sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côté  $V_{\max}$  et  $J_{\max}$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $J(V)$  (Figure II.4).

$$P_{\max} = (JV)_{\max} = V_{\max} \cdot J_{\max} \quad (\text{II-3})$$

**C. La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ )** correspond à la valeur maximum de la densité de courant débitée par la cellule photovoltaïque. Dans ce cas, les deux électrodes qui contactent la zone  $n$  et  $p$  sont en court-circuit et les porteurs minoritaires vont être drainés par le champ interne. C'est ce courant de porteurs minoritaires qui constitue le courant de court-circuit. La

valeur de  $J_{sc}$  est limitée par des aspects optiques (absorption limitée du flux lumineux, réflectivité du substrat, absorption dans les couches d'encapsulation du module) et par la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires. A distribution spectrale donnée, ce paramètre dépend aussi de l'irradiance du rayonnement incident.

**D. La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ )** correspond à la valeur de tension qui permet de réduire suffisamment la barrière de potentiel  $V_D$  pour obtenir un courant global nul. En effet, les porteurs photo-générés par le rayonnement et séparés par le champ interne vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction (électron coté  $n$ , trou coté  $p$ ), induisant une auto-polarisation de la jonction dans le sens passant. Cette auto-polarisation génère un courant de diode dans le sens direct égal et opposé au courant des porteurs photo-générés. La  $V_{oc}$  est liée au rapport entre  $J_{sc}$  et  $J_s$  par la relation (II.5), et donc aux recombinaisons des porteurs de charge dans le volume et en surface.

$$V_{oc} = \frac{V}{V_T} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) = V_T \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) \quad (II-4)$$

**E. Le facteur de forme (FF)** de la courbe J-V exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale égale au produit  $J_{sc} \times V_{oc}$ . Le FF est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites et son expression est donnée par la relation (II.5):

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (II-5)$$

On en vient donc au paramètre référence pour évaluer la qualité d'une cellule solaire: « **le rendement de conversion ( $\eta$ )** » qui est le rapport entre la puissance fournie par celle-ci et la puissance incidente. Il s'exprime selon la relation (II.7) en fonction des paramètres extraits de la courbe J-V sous éclaircissement [10, 12].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (II-6)$$

Le rendement est souvent utilisé comme paramètre pour comparer les performances de différentes cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule (soit  $J_{sc} \times V_{oc} \times FF$ ) et la puissance incidente fournie par le rayonnement solaire. Le rendement dépend donc du spectre solaire et de l'intensité du rayonnement lumineux, ainsi que de la température de la cellule elle-même. Par conséquent, des normes ont été définies afin de permettre la comparaison des cellules solaires entre elles, ainsi les cellules solaires terrestres sont

mesurées sous un rayonnement standardisé AM1.5G à une température de 25 °C. AM1.5 signifie que le coefficient Air Mass a une valeur de 1.5. Ce dernier traduit la réduction de la puissance solaire incidente lorsqu'il traverse l'atmosphère et est absorbé par l'air et la poussière. Le G signifie Global et marque la prise en compte des radiations diffuses et directes. Ainsi la puissance incidente calculée pour un rayonnement AM1.5G est de  $970 \text{ W.m}^{-2}$ . Par commodité, le spectre a par la suite été normalisé à une valeur de  $1 \text{ kW.m}^{-2}$  afin de faciliter les calculs.

## II.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a abordé quelques généralités concernant les matériaux chalcopyrites, ses structures cristallines, ses avantages, ainsi que ses utilisations dans les domaines d'actualité. Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans des plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, après nous avons parlé de quelques règles de base dans le domaine du photovoltaïque et donc de quelques concepts sur la source de l'énergie photovoltaïque et des cellules solaires avec leurs propriétés photovoltaïques et une brève description des différents secteurs technologiques existants, notamment la technologie de deuxième génération de couches minces.

## II.5. Références

- [1] H. Arbouz, A. Aissat, J. P. Vilcot, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42 N° 13 (2017) 8827–8832.
- [2] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B. E. McCandless, R. Noufi, 33<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, 1127 (2008) 11–16.
- [3] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 894–897.
- [4] D. L. Jones, thèse de Doctorat, Université de British Columbia, Vancouver, Canada, 1974.
- [5] M. Manutchehr-Dancu, *Dictionary of Gems and Gemology*, 2009.
- [6] H. Bennacer, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès - Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2015.
- [7] R. Ascri, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2011.
- [8] Dj-E. Kerroum, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2013.
- [9] A. Nouar, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2015.
- [10] Moufdi Hadjab, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2018
- [11] N. Oleksiy, thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005.

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés structurales (paramètres de réseau  $a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ), les propriétés électroniques (gap énergétique et structure de bandes) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction) de composé ternaire  $ZnSnP_2$  dans la phase chalcopyrite. Nous avons comparé nos résultats obtenus avec d'autres études expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

### III.2 Détail de calculs

$ZnSnP_2$  c'est un composé ternaire de la famille II-IV- $V_2$  qui peuvent se cristalliser souvent dans la structure chalcopyrite (voir la Fig. 1) avec un caractère de liaison tétraédrique. Le groupe d'espace associé à cette structure est  $I42d$ . Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul Wien2k en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à pression de 0 GPa et de température de 0 k. L'approximation LDA, WC-GGA, EV-GGA et la version modifiée de l'mBJ (modified Becke-Johnson) sont utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Les calculs sont semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé).

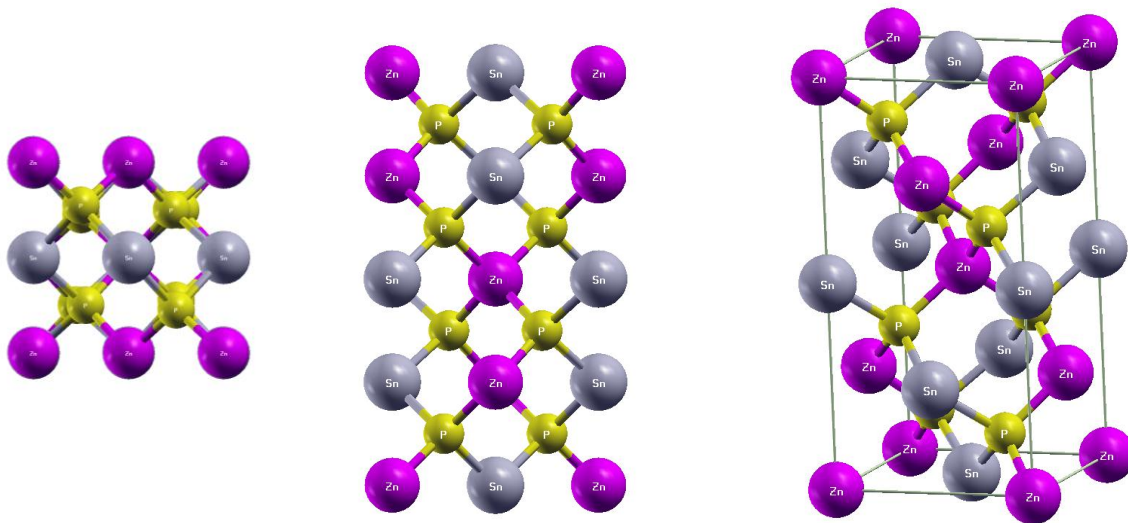


Figure III.1. Structure chalcopyrite de matériau  $ZnSnP_2$  en 2D et 3D

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

Dans ces calculs, on a utilisé un rayon RMT pour le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium égal à 2.2, 2.5 et 2.0 u.a, respectivement. On a choisi les états 1s 2s 2p 3s comme étant des états du cœur pour le Zn, et les états 3p 3d 4s comme étant des états de valence. Pour le Sn et le gallium, on a choisi les états 1s 2s 2p 3s 3p 4s comme étant les états du cœur et les états 3d 4s 4p 4d comme étant les états de valence, Ainsi, on a choisi les états 1s 2s 2p comme étant des états du cœur pour le Sn, et les états 3s 3p comme étant des états de valence. On a pris le paramètre le  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8$ , K-point (optimisation des paramètres structuraux)= 750 (grille de 9×9×9 mailles) et K-point (pour le calcul des propriétés optiques) = 7500 (grille de 19×19×19 mailles), où RMT est le rayon minimum de la sphère atomique et  $K_{\text{MAX}}$  est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque. Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes  $G_{\text{MAX}}=12$ .

### III.3 Propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul 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) qui est donnée par l'expression suivante :

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

$E_0$ : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume  $V_0$ .

$V_0$ : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le Minimum de la Courbe  $E_{\text{tot}}(V)$

B: le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

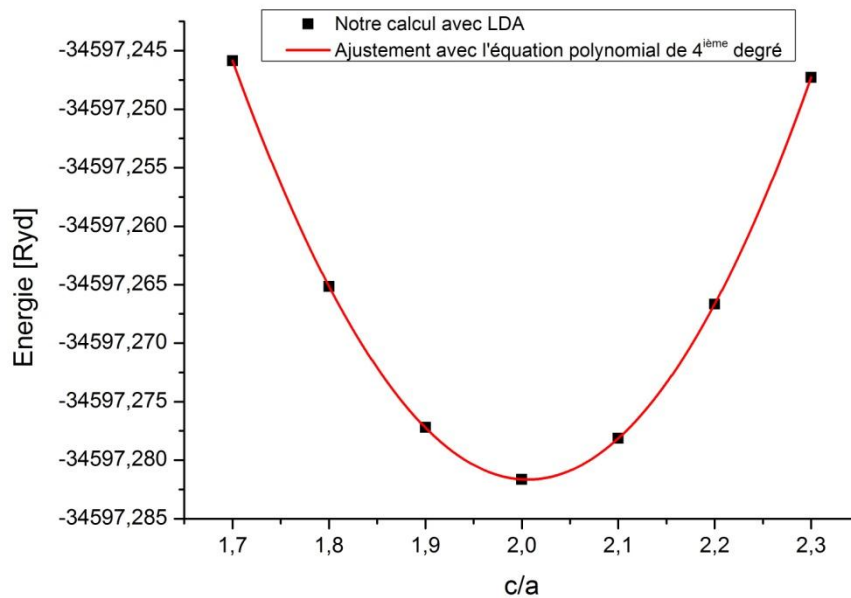
$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta P^2} \quad (\text{III-2})$$

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

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

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de structure 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 (relaxation) de la structure idéale par la commande *min*.

Avec la valeur d'équilibre minimisée du paramètre interne  $u_0$ , nous avons optimisé le rapport  $c/a$ . En utilisant les valeurs d'équilibre ainsi déterminées ( $u_0$  et  $c_0/a_0$ ), nous avons optimisé, en dernier lieu, le volume et enfin déterminé les paramètres d'équilibre  $a_0$  et  $c_0$ . Dans les figures 2, 3, 4 et 5 ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume  $V$  et le rapport  $c/a$  pour le ternaire  $\text{ZnSnP}_2$ , en utilisant les approximations LDA et WC-GGA.



**Figure III.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  pour  $\text{ZnSnP}_2$  avec LDA

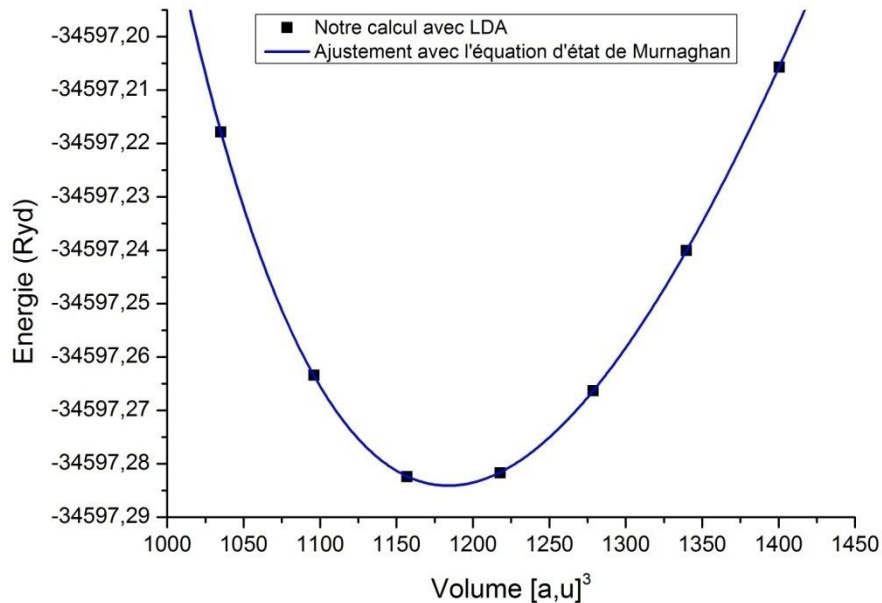


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnSnP<sub>2</sub> avec LDA

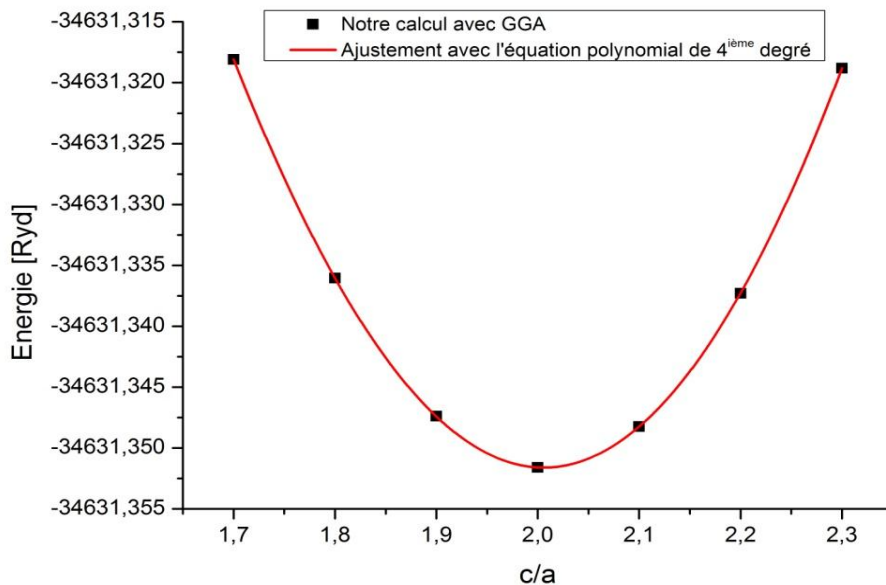
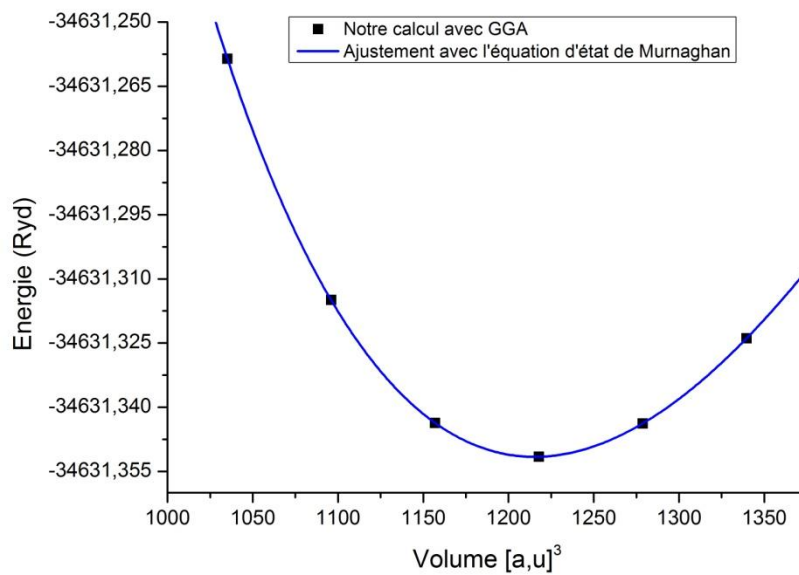


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour ZnSnP<sub>2</sub> avec GGA



**Figure III.5.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnSnP<sub>2</sub> avec GGA

**Tableau III.1 :** Paramètres structurales des chalcopyrites ZnSnP<sub>2</sub>

		a(Å)	c/a	c(Å)	u(Å)	B	B'
<b>ZnSnP<sub>2</sub></b>	<b>Nos calculs (LDA)</b>	5.5925	2.006	11.2186	0.225	79.6747	4.8142
	<b>Nos Calculs (GGA)</b>	5.6415	2.0063	11.317	0.225	76.0322	4.3909
	<b>Autre calculs théoriques</b>	5.666 [1] 5.638 [7]	2.002 [1] 1.991 [7]	11.399 [1] 11.228 [7]	0.232 [1] 0.25 [7]	73.69 [7]	4.672 [7]
	<b>Autre calculs expérimentaux [2, 3, 4]</b>	5.651	2.0	11.302	0.239	-	-

### III.4. 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 et les densités d'états.

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes » d'énergie interdites selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal, et conducteur. Nous avons calculé les bandes d'énergie des chalcopyrites  $\text{ZnSnP}_2$  à pressions = 0 GPa et température 0 K, en utilisant la méthode FP-LAPW.

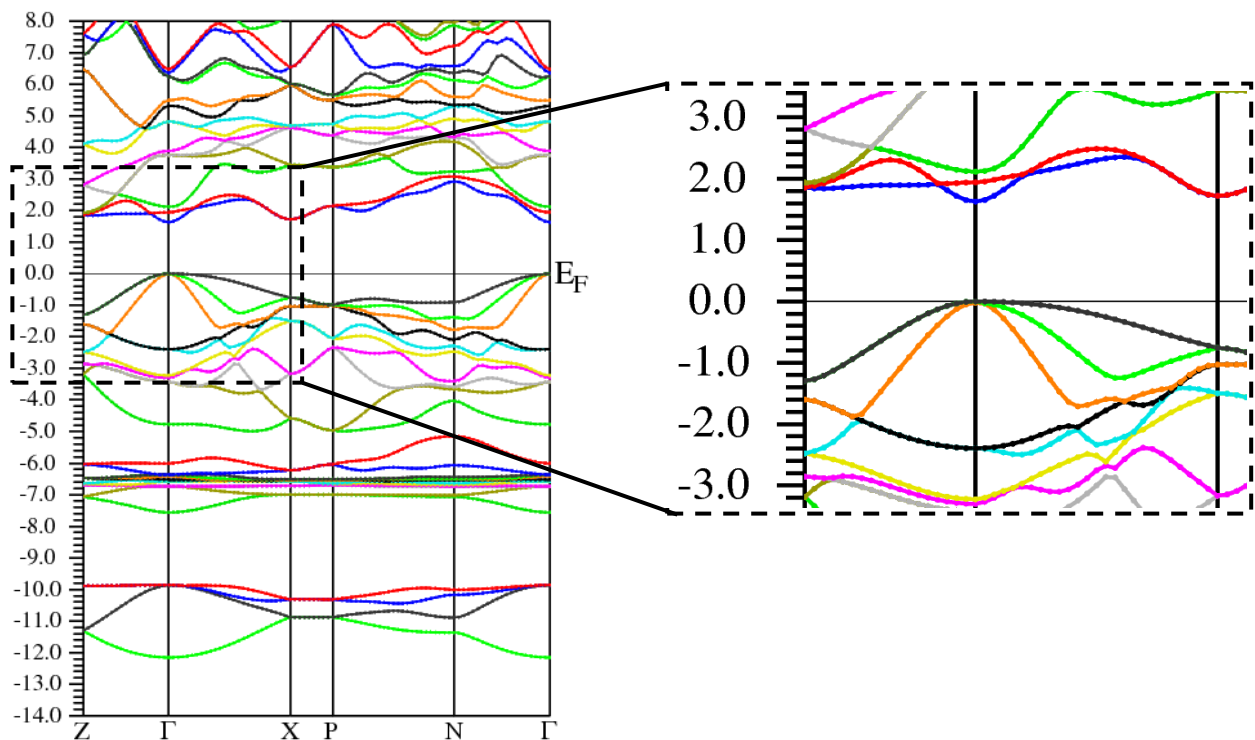


Figure III.6. Structure de bandes de  $\text{ZnSnP}_2$  en utilisant l'mBJ

Pour le chalcopyrite  $\text{ZnSnP}_2$  le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau de même point  $\Gamma$ , il résulte un gap direct. Les valeurs expérimentales disponibles pour le composé montre une sous-estime importante de l'énergie de gap. Il est bien connu que la LDA sous-estime la valeur de l'énergie de gap [8], Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce que l'on peut observer à partir du tableau 2, c'est que l'approche mBJ donne des résultats idéaux concernant la valeur de gap énergétique par rapport aux autres approches. Ainsi que, nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenu théoriquement et expérimentalement.

Tableau 2. Les valeurs du gap énergétique pour  $\text{ZnSnP}_2$  avec LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ

	Eg (eV)	
	ZnSnP <sub>2</sub>	Eg <sub>LDA</sub>
	Eg <sub>EV-GGA</sub>	<b>1.313</b>
	Eg <sub>wc-GGA</sub>	<b>0.705</b>
	Eg <sub>mBJ</sub>	<b>1.627</b>
	Eg <sub>théorique</sub>	1.69 [1], 1.74 [6], 1.06 [7]
	Eg <sub>expérimental</sub>	1.68 [2, 3,4], 1.66 [8, 9]

### III.5. Les propriétés optiques

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

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé dans notre étude les constantes diélectriques, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction.

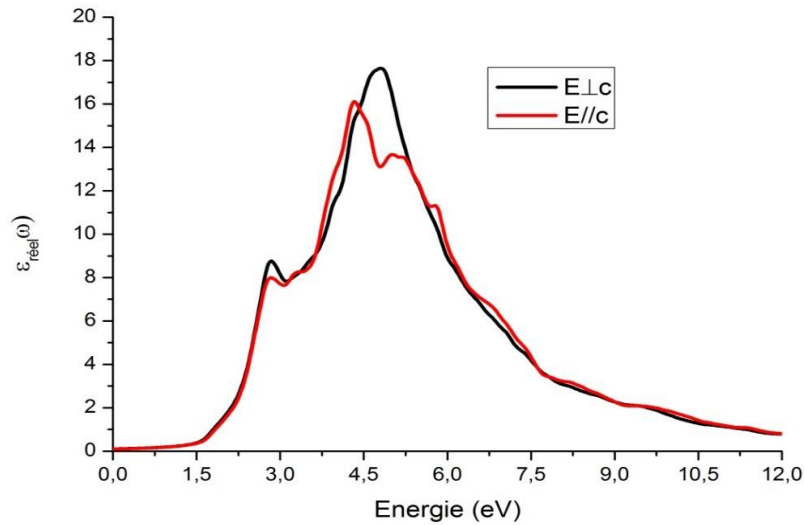


Figure III.7. La partie réelle de la fonction diélectrique de  $\text{ZnSnP}_2$  en utilisant mBJ

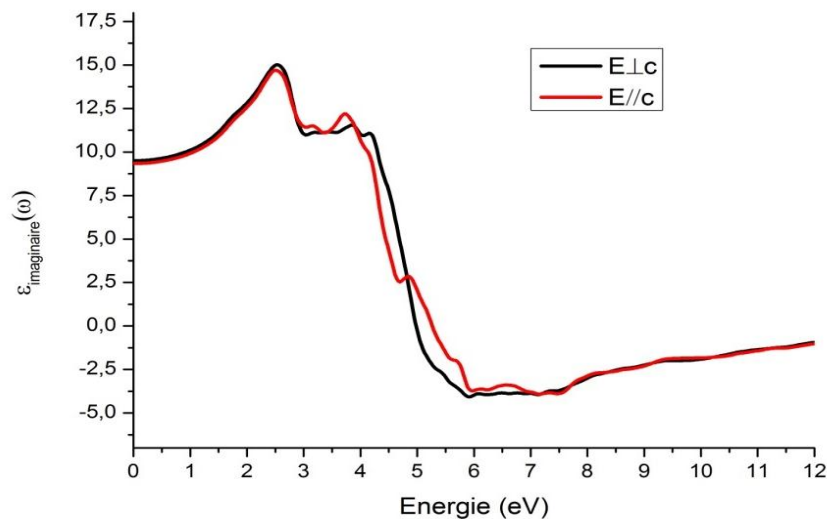


Figure III.8. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{ZnSnP}_2$  en utilisant l'mBJ

### III.5.1. La fonction diélectrique

Selon le système physique que l'on veut modéliser, les constantes optiques peuvent être obtenues en résolvant les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques propagent dans un solide. Il est bien connu que certains solides sont transparents alors que d'autres sont opaques, et que certaines surfaces solides sont fortement réfléchissantes tandis que d'autres ont une tendance à absorber le rayonnement optique qui tombe sur eux. Par conséquent, afin d'obtenir une meilleure compréhension de ces propriétés optiques dans les semiconducteurs

concernés, il est important de calculer les expressions des deux constantes optiques de base, la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  [5].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{réelle}}(\omega) + \varepsilon_{\text{imaginaire}}(\omega) \quad (\text{III-4})$$

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

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

A noter que l'intégrale est pour la première zone de Brillouin. Les éléments de la matrice des moments pour des transitions direct entre la bande occupée et la bande inoccupée est donnée par  $M_{c,v}(k)$  et  $\omega_{c,v}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  est l'énergie de transition. La partie réelle  $\varepsilon_{\text{réelle}}(\omega)$  peut être calculée à partir de la caractéristique de  $\varepsilon_{\text{imaginaire}}(\omega)$  en utilisant la relation de Kramer-Kroning [5]:

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

A partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, nous pouvons facilement extraire le reste des propriétés optiques, telles-que ;  $n(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$  et  $\kappa(\omega)$ .

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

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

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

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

Pour ces autres grandeurs optiques, il suffit de faire une simple combinaison linéaire. Pour la structure chalcopyrite, on a deux types de polarisation: polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe  $x$  ou  $y$ ) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant  $z$ ). On a tracé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans les figures (III.7 et III.8).

### III.5.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique important allié à l'interaction atomique microscopique. Ce paramètre a un impact important sur les propriétés optiques des dispositifs, tels que; les guides d'ondes, les détecteurs et les cellules solaires. En fait, ce paramètre permet de mesurer la transparence des matériaux semiconducteurs par rapport au rayonnement spectral [5]. La Figure III.10 indique les courbes de l'indice de réfraction pour le chalcopirite ternaire  $\text{ZnSnP}_2$  avec mBJ, sur une gamme d'énergie des photons allant jusqu'à 12 eV. Selon cette courbe, le  $n(\omega)$  atteint une valeur maximale dans la région de la lumière visible 2.6 eV, et qui correspond à la valeur de la longueur d'onde 477 nm.

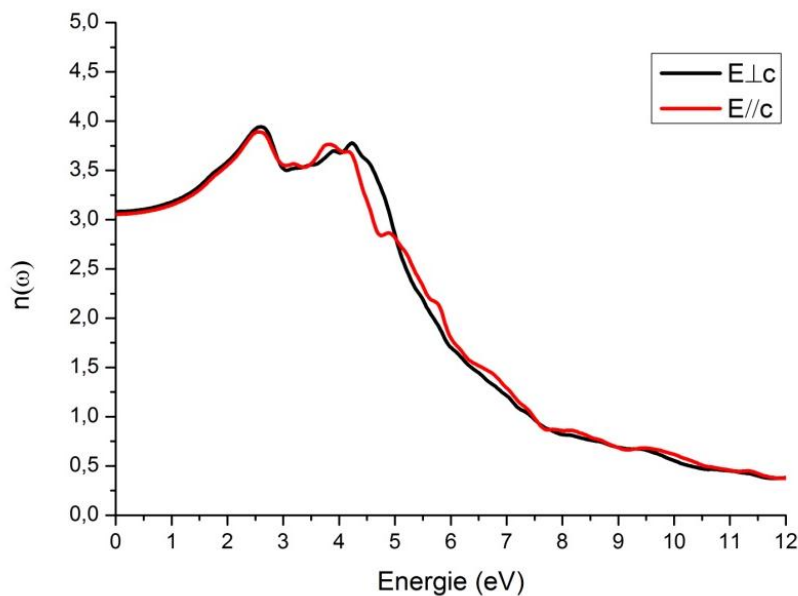


Figure III.10 : L'indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $\text{ZnSnP}_2$  en utilisant l'mBJ

### III.5.3. Coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière est qualifiée par le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Celui-ci est calculé en fonction de l'énergie des photons. Le phénomène d'absorption est produit lorsque l'énergie photonique du faisceau incident est supérieure ou égale à la valeur du gap énergétique [5]. La forme des composantes spectrales du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en utilisant l'approche mBJ est représentée sur la Figure III.11 dans la plage d'énergie allant de zéro à 12 eV pour le chalcopirite ternaire  $\text{ZnSnP}_2$ . La courbe de cette figure montre qu'il y a une quantité

considérable d'absorption ( $1.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) se produisant entre 1.6 eV (775 nm) et 5.0 eV (248 nm) qui correspond la zone visible (V).

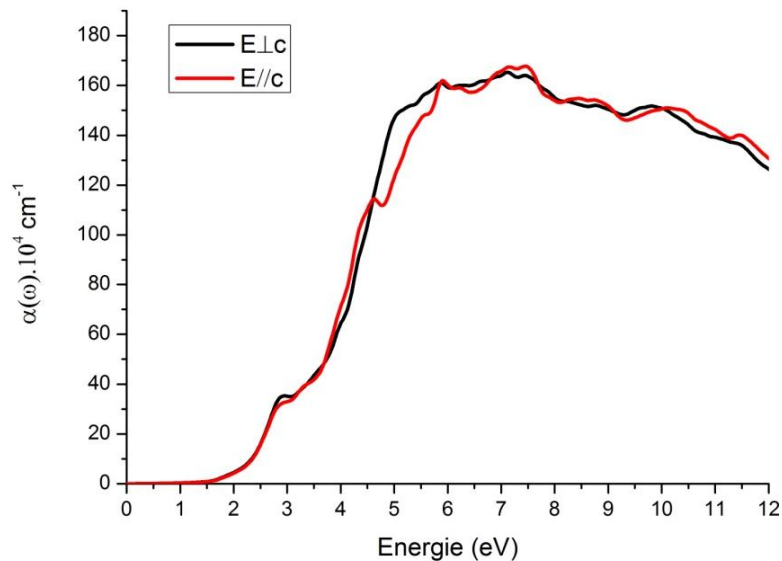


Figure III.11 : Le coefficient d'absorption de  $\text{ZnSnP}_2$  en utilisant l'mBJ

#### III.5.4. Réflectivité optique

La propagation de la lumière est généralement présentée selon un formalisme optique dans laquelle les propriétés du milieu sont décrites par deux paramètres importants, la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Une connaissance de ces deux dernières quantités est suffisante pour prédire ce qui arrivera à une surface d'un matériau. La réflectivité  $R(\omega)$  d'un milieu isotrope est donnée par la relation (III.8) est l'un des paramètres les plus importants dans les calculs optiques. Cette dernière, est décrite en termes de la quantité réfléchi de l'énergie lumineuse à la surface d'un matériau semiconducteur [5]. La Figure III.12 montre les spectres de réflectivité de  $\text{ZnSnP}_2$  en fonction de l'énergie des photons en utilisant l'mBJ.

#### III.5.5. Conductivité optique

La courbe de la conductivité optique  $\kappa(\omega)$ , en utilisant l'mBJ est montrée sur la Figure III.13 dans la plage d'énergie des photons jusqu'à 12 eV, pour le ternaire  $\text{ZnSnP}_2$ . Le  $\kappa(\omega)$  est déduit directement de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$ . Plusieurs points critiques existent au niveau des courbes de  $\kappa(\omega)$ , qui sont en bon accord avec les valeurs de la bande interdite d'énergie directe.

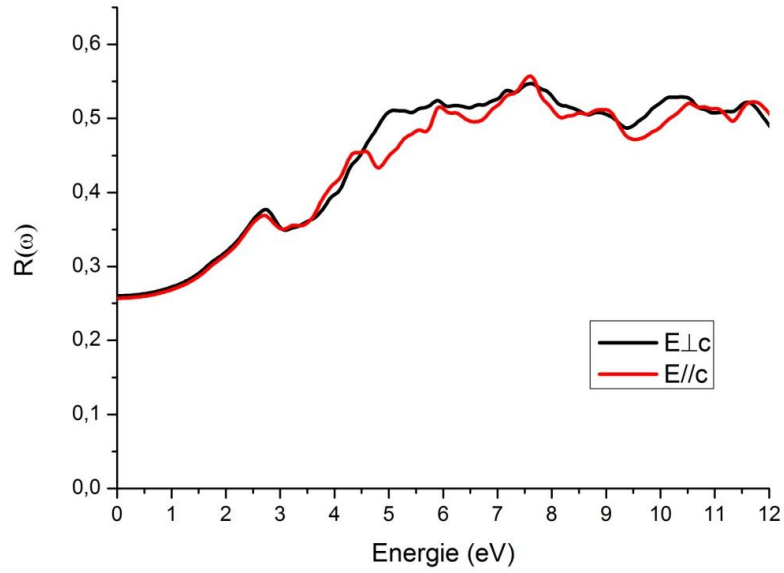


Figure III.12 : La réflectivité de ZnSnP<sub>2</sub> en utilisant l'mBJ

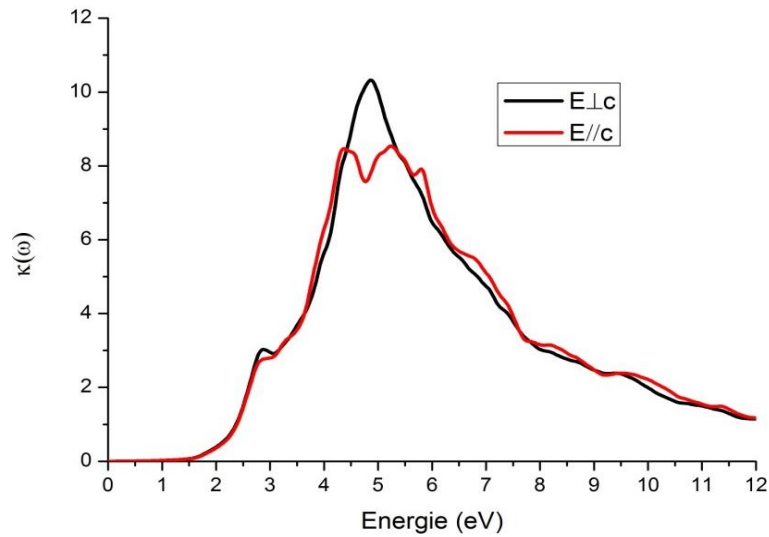


Figure III.13 : La conductivité optique de ZnSnP<sub>2</sub> en utilisant l'mBJ

### III.6. Conclusion

Les résultats de calculs dans ce chapitre visent à étudier les propriétés structurales ; électroniques et propriétés optiques. Ces calculs ont été réalisés par le biais de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code de calcul quantique Wien2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation ; LDA, WC-GGA, EV-GGA et la forme proposée par Tran et Blaha et modifiée par Becke et Johnson (mBJ) ont été utilisées. Les résultats des propriétés structurales et optoélectroniques pour ce matériau sont en très bon accord avec les données expérimentales et avec d'autres résultats obtenus théoriquement. Ces propriétés physiques ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques et que ce composé joue un rôle très important en tant que matériau de choix pour la réalisation des cellules solaires photovoltaïques.

### III.7. Références

- [1] T. Yokoyama<sup>1</sup>, F. Oba, A. Seko, et al., *Appl. Phys. Expres.* 6 (2013) 061201
- [2] P. St-Jean, G. A. Seryogin, S. Francoeur, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 231913
- [3] M. Rubenstein, R. W. Ure, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968) 551
- [4] A. A. Vaipolin, N. A. Goryunova, L. I. Kleshchinskii, et al., *Phys. Status Solidi B* 29 (1968) 435
- [5] M. Hadjab, Thèse de Doctorat es sciences, Université Djilali Liabes –Sidi Bel Abes (2018)
- [6] David O. Scanlon, Ar. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* 100, (2012) 251911
- [7] S. Sahin, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, et al., *J. Alloy Comp.* 529 (2012) 1
- [8] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983) 1567
- [9] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 80<sup>th</sup> ed., CRC Press, Lincoln, 1999-2000

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales électroniques et optiques de composé ternaire  $\text{ZnSnP}_2$  dans la phase chalcopyrite utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT comme implémentée dans le code Wien2k en utilisant l'approximation LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce travail nous permet d'aboutir les résultats suivants :

(i) Les propriétés structurales sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs utilisant l'approximation LDA et WC-GGA. Généralement, La LDA surestime la valeur du paramètre de maille et sous-estime le module d'incompressibilité et le contraire concernant la WC-GGA.

(ii) Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie  $\Gamma$  de 1.62 eV pour les notre matériau chalcopyrite  $\text{ZnSnP}_2$ , en exploitant l'mBJ. Les résultats calculés sont en très bon accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales.

(iii) Une bonne concordance par rapport l'expérimental a été obtenue avec l'approximation mBJ concernant les paramètres optiques. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que les constantes diélectriques, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction.

(iv) Notre matériau présente un fort coefficient d'absorption ( $1.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le visible. Ce qui va servir effectivement à la candidature de ce matériau dans le domaine d'optique et photonique. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que ce ternaire chalcopyrite  $\text{ZnSnP}_2$  présente un intérêt particulier dans des applications photovoltaïques, en tant que couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

## Résumé :

Ce travail rapporte les résultats de calcul basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) adoptées dans le code du calcul Wien2K pour calculer les propriétés physiques de matériau ternaire chalcopyrite basé sur  $ZnSnP_2$ . Pour le potentiel d'échange-corrélation, l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) ont été utilisées pour étudier les paramètres structuraux de ce matériau chalcopyrite. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) et la dernière forme proposée par Tran et Blaha et modifiée par Becke-Johnson (TB-mBJ) ont été utilisées pour le calcul des propriétés électroniques et optiques linéaires de ce composé. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et à des données acquises expérimentalement et qualifient le matériau comme étant utilisé dans la fabrication de cellules solaires.

**Mots-clefs :** Chalcopyrites, DFT, FP-LAPW, Paramètres optiques, Cellule PV.

## Abstract :

This work reports the calculation results based on the Density Functional Theory (DFT) using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method adopted in the Wien2K computational code to calculate the physical properties of ternary chalcopyrite material based on  $ZnSnP_2$ . For the exchange-correlation potential, the Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient Approximation (GGA) were used to investigate the structural parameters of this chalcopyrite material. The EV-GGA (Engel-Vosko) approximation and the last form proposed by Tran and Blaha and modified by Becke-Johnson (TB-mBJ) were utilized to calculate the linear electronic and optical properties of this compound. The results obtained are compared with other theoretical work and with data acquired experimentally qualifying the material as being used in the manufacture of solar cells.

## ملخص:

العمل المقدم يتضمن نتائج الحساب المعتمد على نظرية الكثافة الالية (DFT) مستخدمين لهريقة الامواج المستوية و المتزايدة خطيا FP-LAPW ذات الكمون الكلي و المدمجة في برنامج الحساب الكمي WIEN2K. تم استخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التخرج المعمم (GGA) للتحقيق في المعلمات الهيكلية لمادة الكالكوبيريت هذه. أيضا، تم استخدام تقريب EV-GGA (Engel-Vosko) والشكل الأخير الذي اقترحه Tran و Blaha وتم تعديله بواسطة Becke-Johnson (TB-mBJ) لحساب الخصائص الإلكترونية والضوئية الخفية لهذا المركب. تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع الأعمال النظرية الأخرى ومع البيانات المكتسبة تجريبياً وتأهيل المادة على أنها تستخدم في تصنيع الخلايا الشمسية.