

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER PHYSIQUE DES MATERIAUX

Thème

**Propriétés Optoélectroniques des composés Chalcopyrites
Appliquée aux cellules Photovoltaïques**

Soutenu le : 05 Mai 2016

Présenté par :

M^r Yakas Fouad

M^{me} Abbi Amal

Membres de jury :

Président : Dr. BOUDAUD

Univ. ADRAR

Promoteur :

Dr. ROUABHIA ABDELKRIM

U.E.R.E/MS

Examineur

Dr. KHELIFI SEYFALLAH

U.E.R.E/MS

Année 2015/2016

DEDICACES

Je dédier ce travail:

A ma très chère mère et père

A tous ceux qui me sont chers:

A tous Mes sœurs

A tous mes amis est tout membre

De la famille YAKAS et REBAHI

Ainsi que toutes la promotion

Physique des Matériaux

FOUAD

Dédicace

Je dédier ce travail:

A ma très chère mère

A mon marie SALAH

Mes enfants INES et moh YASSINE

A tous ceux qui me sont chers:

A tous Mes sœurs

Ainsi que toutes la promotion

Physique des matériaux

AMAL

Remerciement

Nous remercions ALLAH ,tout puissant pour la patience ,la santé, la volonté et l'aide qu' il nous a donnée durant tout ces années d'étude et toutes les épreuves de la vie, en suit les membres de d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail

*Avant de décrire ce travail de recherche que j'ai effectué dans le **DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE UNIVERSITE d'ADRAR**, je tiens à exprimer Nos remerciements à un certain nombre des personnes.*

*Nous remerciments vont tout d'abord à mon directeur de recherche, **Mr. ABDELKRIM ROUABHIA**, qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances et mon gratitude, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension pour sa disponibilité et son sollicitude au long de ce travail, où j'ai eu beaucoup de doute et d'incertitude. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à terme.*

*Nous remerciments particulièrement **Dr. L.BOUDAOU**, et **Mr S.khelifi** qui nous a fait profiter de ses connaissances et de son soutien moral et qui n'a pas hésité un seul instant à nous encourage et pour tout les conseils et l'aide précieuse qu'il nous a transmis*

Nous remerciments tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail



Résumé

Le sujet de mémoire concerne l'étude ab initio des propriétés optoélectroniques des chalcopyrites de type I-III-VI₂. Ces matériaux ont révélé récemment beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux. Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui, bien qu'imparfaite, tend à s'imposer comme le standard pour les calculs de structure électronique dans la communauté des sciences des matériaux, car elle permet d'obtenir de bonnes prédictions structurales et énergétiques. Les résultats ainsi obtenus étaient confrontés aux données expérimentales issues de la littérature.

Mots clés : Calcul ab initio, DFT, propriétés électroniques, conversion photovoltaïque, Cu (Al, In) S₂.

Abstract

The subject of memory relates to the ab.initio study the properties optoelectronics of chalcopyrites the type I-III-VI₂. These materials recently revealed much interest in the community of sciences materials. This study will be based on the theory of the functional calculus the density which, although imperfect, tends to be essential like the standard for the structural analyzes electronic in the community of sciences materials, because it makes possible to obtain good structural and energy predictions. The results so obtained were confronted with the experimental data resulting from the literature.

Key word: Ab-initio calculation, DFT, electronic properties, photovoltaic conversion, Cu (Al, In) S₂.

SOMMAIRE

I.I Introduction générale.....	9
I.2 Introduction.....	12
I.2.1 Les matériaux chalcopyrites.....	12
I.2.2 Structure des matériaux chalcopyrites.....	13
I.2.3 Structure cristalline de nos matériaux CuXS_2 ($\text{X}=\text{In}, \text{Al}$).....	13
I.2.4 Le matériau CuXS_2 , et ces proprié.....	13
I.3 La structure cristalline.....	13
I.3.1 La chalcopyrite.....	15
I.4 Propriétés physiques.....	17
I.4.1 Configuration électronique des composés.....	17
I.4.2 Importance des composés chalcopyrites.....	17
I.4.3 Les cellules solaires à base du matériau chalcopyrite.....	18
I.5 propriétés optique.....	19
I.6 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	20
1. 6. 1 Avantages.....	20
1. 6.2. Inconvénients.....	20
I.7 Conclusion.....	21
Référence.....	22

Chapitre II

II.1 Introduction	25
II.1.1 Equation de Schrödinger	25
II.1. 2 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	26
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	28
II.2.2 Les équations de Kohn et Sh	29
II.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	30
II.3 Approximations utilisées en DFT	31
II.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	31
II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sha	33
Références.....	35

Chapitre III

<u>III.1 Introduction</u>	37
<u>III.1.1 Alliage</u>	37
<u>III .1.2 Classification des Alliages</u>	37
III.2 Détails de calcul :	38
III.3.Propriétés structurales	39
<u>III.4.1 Structure de bandes</u>	41
<u>III.4.2 Densité d'état</u>	43
<u>III.4.3 Densité de charge</u>	46
Références	48
<u>Conclusion</u>	50



Introduction Générale



I. Introduction générale:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des 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 grand 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 déterminer expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de 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). Le formalisme de base de la DFT est basé 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.

La méthode FP-LPAW est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LPAW n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques des chalcopyrites « Cu(In,Al)S₂ ».

Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diodes. électroluminescentes. Détecteurs ...).

Plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme de couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcopyrites qui sont les plus prometteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces. Les cellules solaires à base de cette gamme de matériaux atteignent des rendements très élevés ~ 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

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

- ✓ Introduction générale passant par citer le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- ✓ Le chapitre I, représente une description, la structure chalcopyrite et le domaine d'application des chalcopyrites.
- ✓ Le chapitre II, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ✓ Le chapitre III, nous résumons nos résultats. leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles.
- ✓ Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.



Chapitre I

Généralités sur le matériau $\text{Cu(In, Al)}\text{S}_2$



Généralités sur le matériau $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{S}_2$

I.1 Introduction:

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe I-III-VI₂ (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-VI₂*) 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 *CuInS₂*, *CuGaSe₂*, *CuAlSe₂* et le *CuInTe*.

I.2.1 Les matériaux chalcopyrites :

A température ambiante, les composés I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, Au, III = In, Ga, Al, VI = Se, S, Te) *CuInSe₂*, *CuInS₂*, *CuInTe₂*, *CuGaSe₂*, *CuGaS₂*, *CuGaTe₂*, *CuAlS₂*, *CuAlSe₂*, *CuAlTe₂*, *AgInS₂*, *AgInSe₂*, *AgInTe₂*, *AgGaS₂*, *AgGaSe₂*, *AgGaTe₂*, *AgAlS₂*, *AgAlSe₂*, *AgAlTe₂*... 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 :

I.2.2 Structure des matériaux chalcopyrites:

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace I4₂d. 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 gallium.... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre.... Généralement la chalcopyrite ABX₂ sont composés d'un mélange entre deux structures *Zinc-Blende* (ZnS) introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I4₂d) 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 $c = 2a$. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec SP³ obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

I.2.3 Structure cristalline de nos matériaux CuXS₂ (X=In, Al) :

Le CuInS₂, et CuAlS₂, sont des composés ternaires de la famille (I-III-IV₂), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont:

I.2.4 Le matériau CuInS₂, et ses propriétés :

Le CuInS₂ appartient à la famille des composés ternaires de forme chalcopyrite. Dans le début des années 70, une compréhension complète des composés de chalcopyrite a été fournie la première fois par Shay et Wernick [5]. Étant donné que les premiers travaux étaient principalement sur les échantillons cristallins simples, motivé par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de la lumière visible, et les détecteurs photoélectriques [6], les plus récentes études expérimentales ont été la plupart du temps consacrées aux couches minces, dues à leurs grandes perspectives dans le secteur des modules photovoltaïques à grandes surfaces.

I.3. La structure cristalline :

Le CuInS₂ est un matériau chalcogénure au grand groupe des ternaires semi-conducteurs avec formule molécule ABX₂. Sa structure cristalline est chalcopyrite ternaire appartenant au groupe spatial I24d avec huit atomes par maille primitive. la structure chalcopyrite peut être obtenue par une superposition de la structure zinc-blende *Td*2 avec deux atomes par chaque maille élémentaire chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui de zinc-blende. En outre, Dans chaque cellule chalcopyrite l'anion C à quatre liaisons deux avec l'atome A et deux liaisons avec B, tandis que chaque cation est relié à quatre anion C. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-C et B-C, de longueurs de liaisons différentes. ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Par conséquent la déformation de la maille élémentaire tétragonale est définie par un paramètre η égal à $c/2a$ ou : c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale. Le déplacement d'anion dans la structure u est défini par :

$$U = \frac{1}{4} + \frac{R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{a^2} \quad (I.1)$$

Dans une cellule tétragonale idéale, $u=1/4$. Les longueurs de liaisons peuvent être liées à ces deux paramètres par les relations suivantes:

$$R_{AC} = a \sqrt{U^2 + \frac{1+\eta^2}{16}} \quad (I.2)$$

$$R_{BC} = a \sqrt{\left(U - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16}} \quad (I.3)$$

Dans le cas du composé CuInS₂, les atomes de type A correspondent à Cu, les atomes de type B correspondent à In, et les atomes de type C correspondent à S [7].

À la température ambiante, les composés ternaires A_IB_{III}XV₁₂ stabilisent dans la structure chalcopyrite, cependant, ils peuvent se cristalliser en structure de zinc blende à température élevée (975-1047°C), où les différents cations sont distribués aléatoirement [8]. Le polymorphisme mentionne le phénomène qu'un solide avec la même composition peut apparaître dans différentes structures cristallines pour des différentes conditions thermodynamiques [9]. Un ensemble de polymorphes de la structure de chalcopyrite ont été théoriquement construits, Par des calculs du premier principe Wei, et al ont déterminés

les énergies de formation, et les structures de bande des polymorphes CuInSe₂, et CuInS₂ [8]. Ils ont montré aussi que la structure Cu-Au ordonnée est la plus susceptible de se produire.

Une différence considérablement petite d'énergie de formation $E_{form} = -1.95 \text{ meV/atome}$ a été trouvée entre la phase chalcopyrite de CuInS₂, et la phase Cu-Au ordonnée.

Des résultats semblables ont été obtenus pour le CuInSe₂ où $E_{\text{form}} = -2.05$ meV/atom. Ils ont prévu que la phase Cu-Au ordonnée coexiste dans les chalcopyrites CuInS₂, et CuInSe₂.

Les énergies de gap sont affectées légèrement par la transition de la phase chalcopyrite (CH) vers les structures polymorphes. Les calculs montrent que $E_g(\text{CH}) - E_g(\text{CuAu}) = 30$ meV pour le CuInS₂, et 46 meV pour le CuInSe₂. Ceci suggère en outre que la formation des polymorphes dans ces composés a un effet négligeable sur leurs propriétés électriques, et optiques. La comparaison des propriétés structurales du CuInS₂ dans les différentes phases sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau (I. 1) : Sommaire de structure cristalline, groupe d'espace, réseau de bravais, et les constantes de maille de CuInS₂ dans la phase Zinc blende, chalcopyrite, et Cu-Au ordonné.

Structure Cristalline	Réseau de Bravais	Constante de Maille (nm)
Zinc Blende	cfc	a=b=c=0.551
Chalcopyrite	Tétraгонаle à base centré	a=b=0.5523 c=1.1133 c/2a=1.0079
Cu-Au ordonné	Tétraгонаle	a=b≈ c c/a<1

I.3.1 La chalcopyrite :

La chalcopyrite présentée sur la figure (I-1) 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, Te), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium

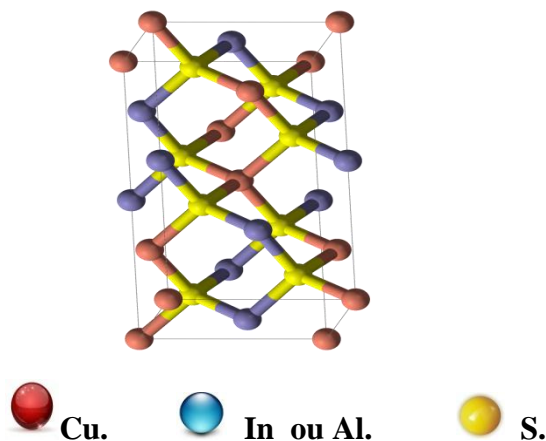


Figure (I-1) : structure chalcopyrite

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 [5].

$$R_{\text{Cu-Ch}} = a [U^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} \quad (\text{I.4})$$

$$R_{\text{In-Ch}} = a [(U - 1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} \quad (\text{I.5})$$

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

$$U = 1/4 + (\alpha / a^2) \quad (\text{I.6})$$

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

$$\alpha = R_{\text{Cu-VI}} - R_{\text{In-VI}} \quad (\text{I.7})$$

(Avec VI= Se, S, Te)

Avec U qui vaut 0.224 dans le CuInSe_2 ($R_{\text{Cu-Se}} = 2.42 \text{ \AA}$), ($R_{\text{In-Se}} = 2.60 \text{ \AA}$ et $a = 5.784 \text{ \AA}$).

Dans le tableau (I), nous présentons les coordonnées des différents atomes (Cu, In, Se, S et Te) dans la maille élémentaire de CuInVI_2 (VI=Se, S, Te)₂ et CuAlVI_2 (VI=Se, S, Te)₂ à structure chalcopyrite.

Tableau I.2: Positions des atomes de Cu, In, Al, et S dans la maille chalcopyrite du

Cu(In, Al)S_2

<i>Cu</i>	(0, 0, 0)	(0, 1/2, 1/4)
<i>In, Al</i>	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 0, 1/4)
<i>S</i>	(<i>u</i> , 1/4, 1/8)	(<i>u</i> , -1/4, 1/8)
	(-1/4, <i>u</i> , -1/8)	(1/4, - <i>u</i> , -1/8)

I.4. Propriétés physiques:

I.4.1. Configuration électronique des composés:

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende. Ils sont formés des éléments des colonnes IIA (Zn, Be) et VIB (S, Se, Te) du tableau périodique de *Mendeleïev*, comme il est montré dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.

I-A- B	II- A-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	<u>Al¹³</u>	Si ¹⁴	P ¹⁵	<u>S¹⁶</u>	Cl ¹⁷
<u>Cu²⁹</u>	Ca ²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	<u>In⁴⁹</u>	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg⁸⁰					

I.4.2 Importance des composés chalcopyrites:

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

1) Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.

2) Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.

3) Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).

4) Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires.

On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

I.4.3 Les cellules solaires à base du matériau chalcopyrite :

La figure (I.2) montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque en hétérojonction à base de CIS. Comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessous (cas du CIS). Il existe six éléments principaux dans la cellule solaire en couches minces, à savoir:

- 1- Le substrat : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- 2- Un contact ohmique inférieur : souvent le Molybdène (Mo)
- 3- Une couche absorbante : dans le cas présenté, le CuInS_2 , de type p
- 4- Une couche tampon : souvent le CdS, ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface ($\text{CdS}/\text{CuInS}_2$) que se situe la jonction p-n
- 5- Un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO.
- 6- Un contact ohmique supérieur (grille métallique): Ni-Al, à ceux-ci on ajoute par fois une couche anti-réflexion (MgF_2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard, et ils doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

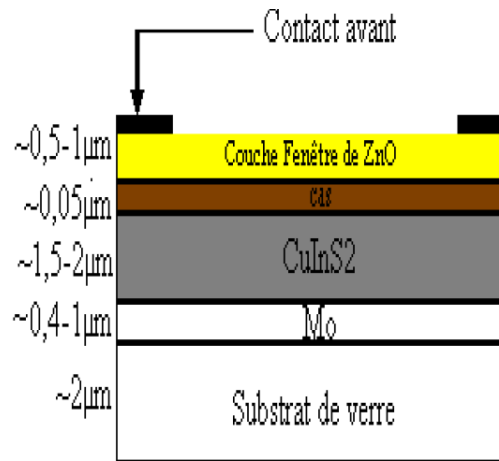


Figure (I. 2) : Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque a base du CIS [5].

I.5 Propriété optique:

Les couches minces chalcopyrites $Cu_{II}VI_2$ se caractérisent par d'excellentes propriétés optiques, mais elles dépendent de plus d'un paramètre qui influe sur la valeur de gap tel que :

La composition de la couche, son épaisseur et la température de recuit. Le tableau I-8 présentes les valeurs de l'énergie de gap de plusieurs ternaires selon les conditions de préparation.

Tableau I-4 : Valeurs du gap de quelques composés ternaires

Matériau	E_g (eV)	Réf
CuGaSe ₂	1,68	[10]
	1,66	[11]
	1,62	[12]
CuInSe ₂	0.88-0.96	[13]
	0,99	[14]
	1,01	[15]
CuGaS ₂	2,43	[16]
CuInS ₂	1,53	[17]
	1,54	[18]

CuInTe₂	0,96	[19]
	1,09	[20]
	0.96	[21]
CuGaTe₂	1,1	[22]
	1,17	[23]
	1,23	[24]

I. 6 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

1.6.1 Avantages:

- Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs ;
- 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 ;
- 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 milliwatt au Mégawatt ;
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique, car le produit final est non polluant, silencieux, peu de déchet, pas de ligne électrique supplémentaire et pas de nuisance sonore olfactive [25].

1. 6.2 Inconvénients:

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %) ;

- 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.

I.7 Conclusion:

CuInS₂ et *CuAlS₂* est un élément ternaire de (I-III-VI₂) de type chalcopyrite, il est effectivement attirer une attention croissante dans le domaine des dispositifs photoélectroniques, la conversion photoélectrique. En effet, ils ont un fort coefficient d'absorption (10^4 - 10^5cm^{-1}), avec une énergie de gap située dans le domaine optimum de l'émission du spectre solaire.

La cellule solaire à couche mince utilisant Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) - à base de couches absorbantes ont réalisé des économies de plus de 19% [44]. Il est suggéré que les cellules solaires à base de CIT que la couche absorbante ayant une bande autour de 1.02 eV (à température ambiante) qui est proche de celle de CuInSe₂ devrait donner le même ordre d'efficacité [26, 27,28].

Références:

- [1] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento*, D2, 2013 (1983).
- [2] B.F. Levine, *Phys. Rev. B* 7, 2600 (1973) and references therein.
- [3] F. K. Hopkius, *Laser Focus World* 31, 87 (1995).
- [4] M.A. Conterras, *B. Egaas*, 353 (1991) 737.
- [5] J. L. Shay and J. H. Wernik, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [6] S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, p. 351, 1973.
- [7] Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy Memòria presentada per optar al grau de Doctor en Ciències Físiques. Programa de Doctorat: Enginyeria i Tecnologia Electrònica. Bienni: 1998-2000 Barcelona, Febrer de 2002 Autor: Jacobo Álvarez García Director: Dr. Alejandro Pérez Rodríguez.
- [8]: J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, *J. Cryst. Growth*, vol. 50, p. 429, 1980.
- [9] S. H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 2533, 1992.
- [10] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F/Gremenok, I. A. Vicrorov, *Thin. Solid. Films* 293, (1989) 75.
- [11] A. Albin. R. Noufi, J. Tuttle, 41st Meeting American Ceramic Society Coast Region (1989).
- [12] L. Martil, *Vacuum*. 42, (1991) 570.
- [13] C. Guillén and J. Herrero, *Solar. Energy. Materials and Solar, Cells* 23, (1991) 31.
- [14] V. Kindyak, A.S. Kindyak, V.F/Gremenok, A. A. Kutas, *Thin. Solid. Films*. 240, (1994) 114.
- [15] B. A. Mansour, S. A. abd-El-Hady, A. abd-El-Alli, I. K. EL-Zawawi, *Fisika A* 12, (2003) 275.
- [16] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *phys. Rev. B* 4, (1978) 246.
- [17] B.M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani and C. Leidsholm. *Solar Ener. Mater. Solar Cells* 29, (1993) 163.
- [18] B. R. Pamplin, T. Kiosawz, and K. Masumoto, *Prog. Cryst, Growth Charact* 1, 331 (1979).
- [19] M. J. Thwaites, R. D. Tomlinson, and M. J. Hampshire, in *Ternary Compounds 1977*, edited by G. D. Holah (Institute of Physics London, (1977) 237.
- [20] J. J. Loferski, *Cryst. Res. Technol*, 31, (1996) 419.
- [21] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, H Sabota, B. Schumann and G. Kuhn, *Thin Solid Films* 61,

(1979) 13.

- [22] R. C. Smith, *J. Phys. Suppl.* 36, (1975) 3.
- [23] J. C. Wooley and E. W. Williams, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 899.
- [24] J. E. Faffe and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* 29, (1994) 1882.
- [25] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, *CuInSe₂/CdS heterojunction*
- [26] P. Prabukanthan and R. Dhanasekaran, *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 1996–2004.
- [27] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann and T. Doering, *J. Alloys Compd.*, 2006, 414, 26–30.
- [28] I. V. Bodnar, A. Eifler, T. Doering, W. Schmitz, K. Bente, V. F. Gremenok, I. A. Victorov and V. Riede, *Cryst. Res. Technol.*, 2000, 35, 1135–1140.



Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité



Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1 Introduction :

Les méthodes ab initio sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction .

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

II.1.1 Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques.

Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où : E est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} son Hamiltonien.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système .il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification. L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_e - e \quad (\text{II.2})$$

Ou:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique de M électrons de masse } m_e. \quad (\text{II.4})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{II.7})$$

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (II-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N Corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.2) dont les premières sont celles de Hartree [1] et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*), que nous exposons ci-dessous.

II.1. 2 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :

Selon Born – Oppenheimer [3], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger. La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

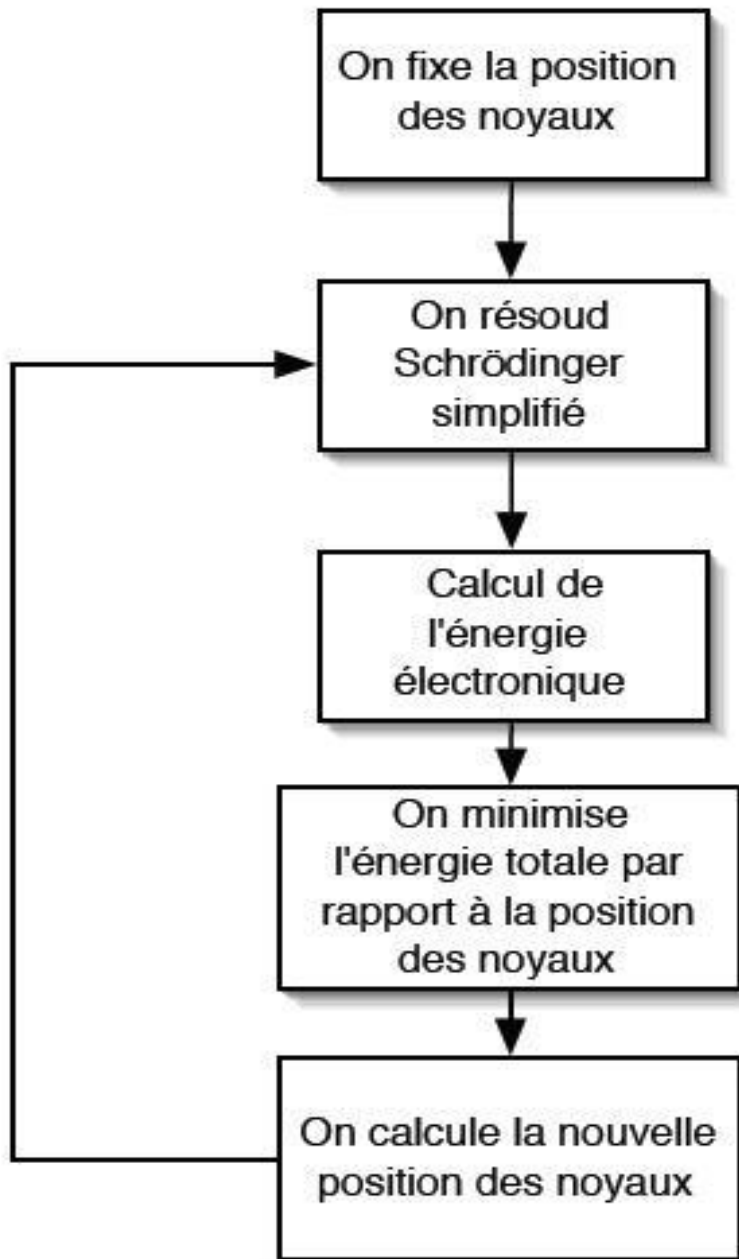


Figure II.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [4].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] qui ont tentés 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. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac (réf) a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur 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 :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

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 fonction 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 cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

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

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r \quad (\text{II.11})$$

Où \hat{V}_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II.12})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II.2.2 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [8] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T_o[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où : $T_o[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II.14})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{II.15})$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.16})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

Les équations (II.14) correspondent aux équations de *Kohn et Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.13) 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).

II.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul autocohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA.

II.3 Approximations utilisées en DFT :

II.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.19})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = 0.4581 / r_s \quad (\text{II.22})$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$ le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.23})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [9], et a été donnée par Perdew et Zunger [10] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II.24})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.25})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [11], Hedin et Lundqvist [12] et Perdew et Wang [13].

II.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

Où $\varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})| \right]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes para-métrisations pour la *GGA* dont celles de Perdew et al (1991) [14] et Perdew et al (1996) [15] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [16] et Perdew [17].

II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* 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 auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.28})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{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 (II.17).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.29})$$

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

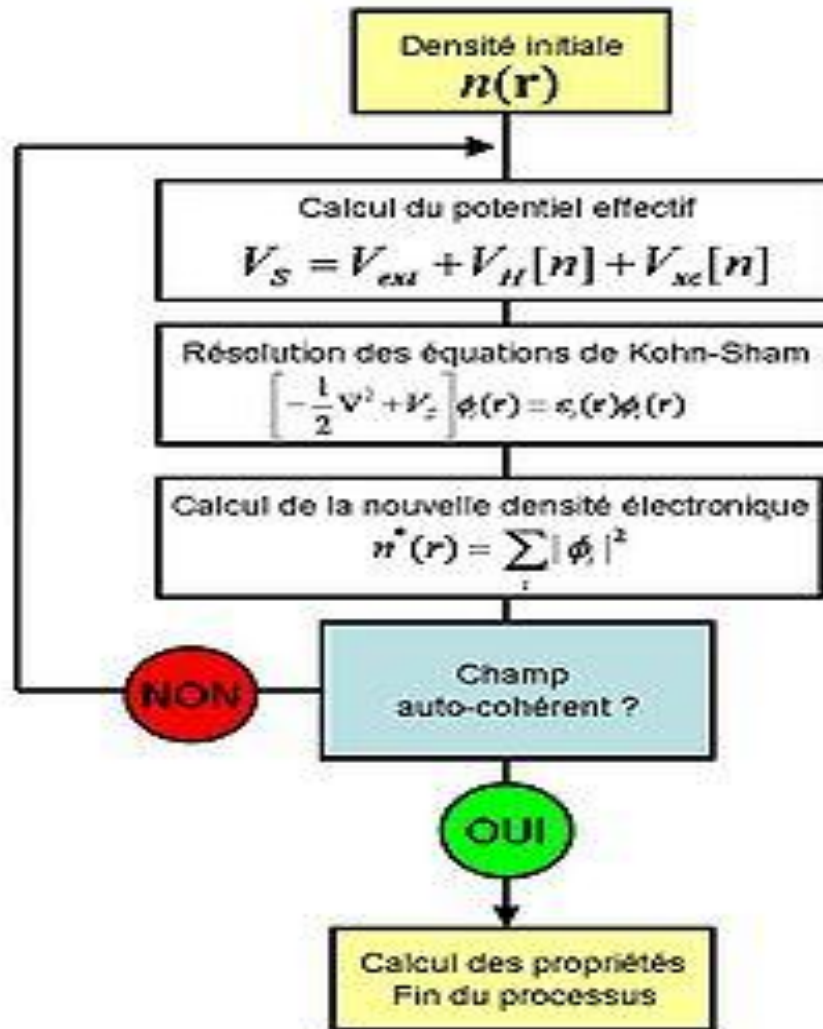
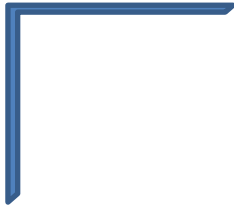


Figure II.2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références:

- [1] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928). V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [9] . M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B **23**, 5048 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [14] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).



Chapitre III

Résultats et Discussions



Résultats & Discussions

III.1. Introduction:

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, et optiques ; Pour les deux alliages CuAlS_2 et CuInS_2 Cependant, ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces alliages.

III.1.1. Alliage:

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules

pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs. ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

III.1.2. Classification des alliages:

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

Alliage binaire : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB .

Alliage ternaire : ce type d'alliage est composé de deux éléments binaires AB et AC ,

l'alliage formé peut être soit :

- Un alliage ternaire anionique $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$
- Un alliage ternaire cationique $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stoechiométrique x . Ce paramètre permet de

faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

Alliage quaternaire : il est également possible d'élaborer des composés quaternaires qui sont constitués de quatre éléments binaires. Ces alliages peuvent être soit :

- Solutions quadratiques de la forme : $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$

Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :

- Des solutions purement anioniques : $AB_xC_yD_{1-x-y}$
- Des solutions purement cationiques : $A_xB_yC_{1-x-y}D$

L'avantage des alliages quaternaires par rapport aux alliages binaires et ternaires réside dans la possibilité d'ajuster de manière quasiment indépendante leur paramètre de maille et l'énergie de la bande interdite en variant les deux compositions x et y . Il est donc théoriquement facile d'obtenir l'énergie de bande interdite désirée tout en maintenant l'accord de maille avec le substrat.

III.2 Détails de calcul:

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio 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-orbit est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzhep [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 avec un cutoff (rayon de coupure) , et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure) $RMT_{min} * K_{max}$ (ou RMT_{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 (Rmt), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de RMT_{min} que nous avons utilisées pour Cu, In, Al, S, représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

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

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

-Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{mtmin} * K_{max}$, R_{mtmin} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

III.3 Propriétés structurales:

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-ALPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA, ce choix est motivé par un souci d'enrichissement de la base de données existante ; ce qui permettra par la suite une étude comparative des performances de chacune des approximations.

Les propriétés de l'état fondamental de nos systèmes sont obtenues en employant un calcul totalement relativiste basé sur la FP-LAPW : GGA. Une méthode ab initio basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k [Bla-01] qui fait référence pour le traitement de la méthode FPLAPW.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [Mur-44] qui est donnée par l'expression suivante :

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

où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ (équation III-2).

Le module de compression B est déterminé par la courbure de cette courbe (équation III-3) et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation III-4 :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}}$$

(III-2)

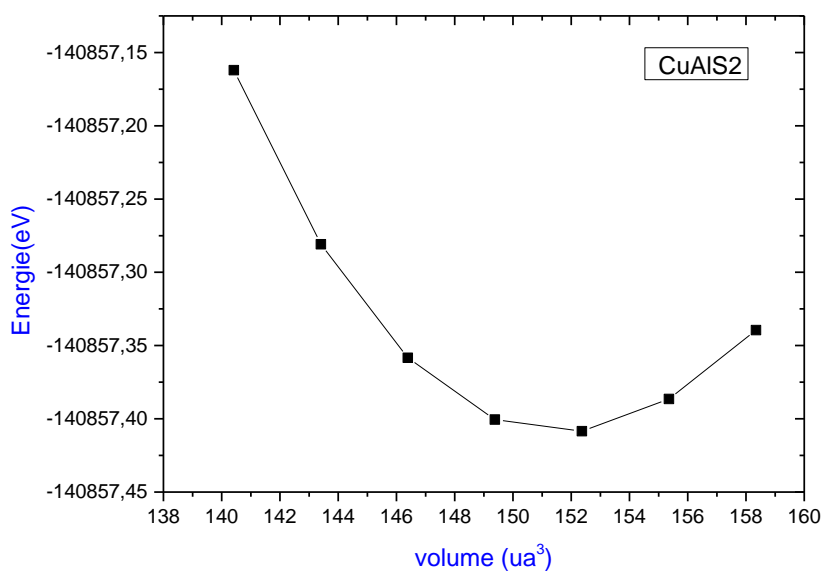
$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V}$$

(III-3)



(III-4)

Les figures suivantes (III-3) représentent la variation de l'énergie de totale en fonction du volume dans la phase cubique à l'état non-magnétique. Les résultats obtenus (l'énergie de totale E_t , paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B') sont reportés dans le table



au (III.1)

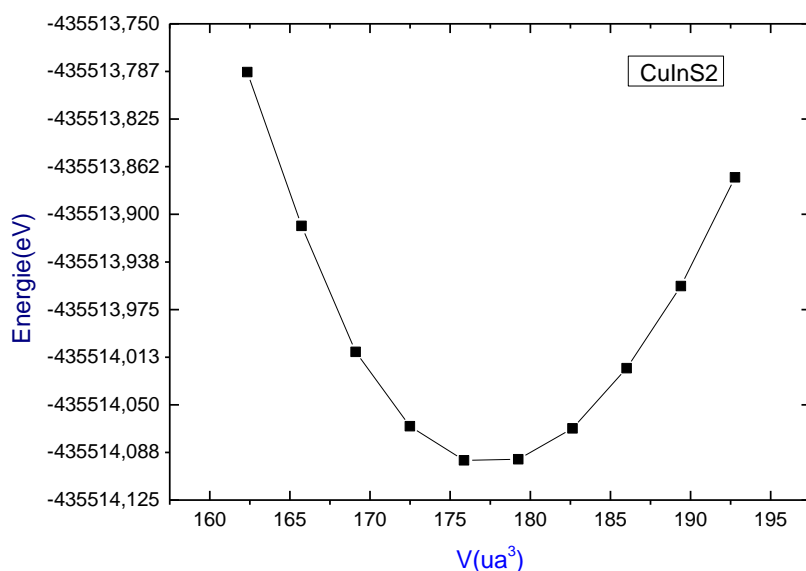


Figure III.1: la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour CuAlS2

Figure III.2: la variation de l'énergie

totale en fonction de volume pour CuInS₂.

Tableau III. 1 : Les grandeurs structurales obtenues par la FPLAPW : GGA pour les deux composés CuAlS₂ et CuInS₂.

Matériaux	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	E _{Totale} (eV)
<i>CuAlS₂</i>	5.332	10.437	86.169	4.3.980	-140857.409
<i>CuInS₂</i>	5.621	11.242	67.447	4.263	-33347.174
<i>Exp</i>	5.52 ^a	11,122 ^a	-	-	-
<i>Autres Calculs</i>	5.58 ^b	11,204 ^b	-	-	-

^aRéf. [1,2,3] , ^bRéf [4]

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, les densités de charges et les densités d'états.

III.4.1 Structures de bande:

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, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de trois bandes: la bande de valence, la bande interdite ou le gap et la bande de conduction, de l'énergie la plus basse vers les énergies supérieures, respectivement.

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.

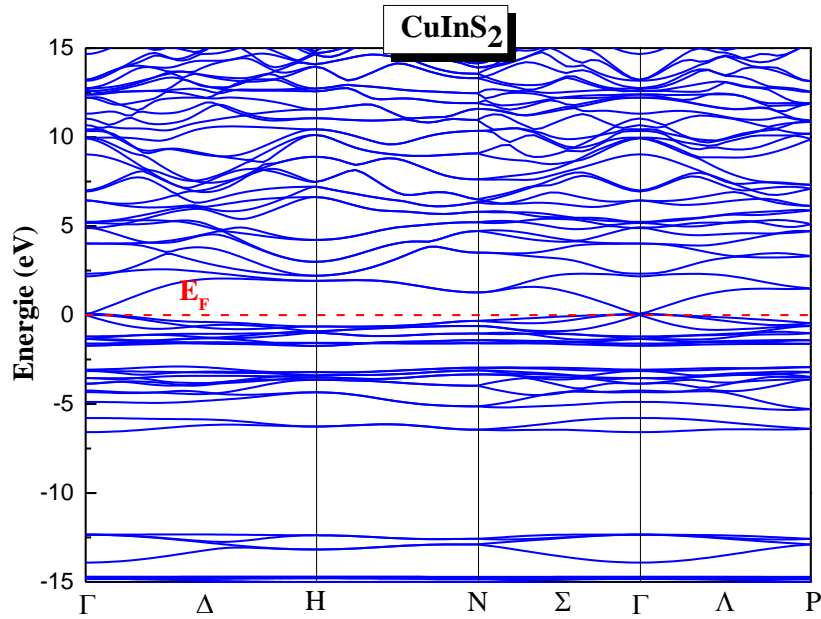
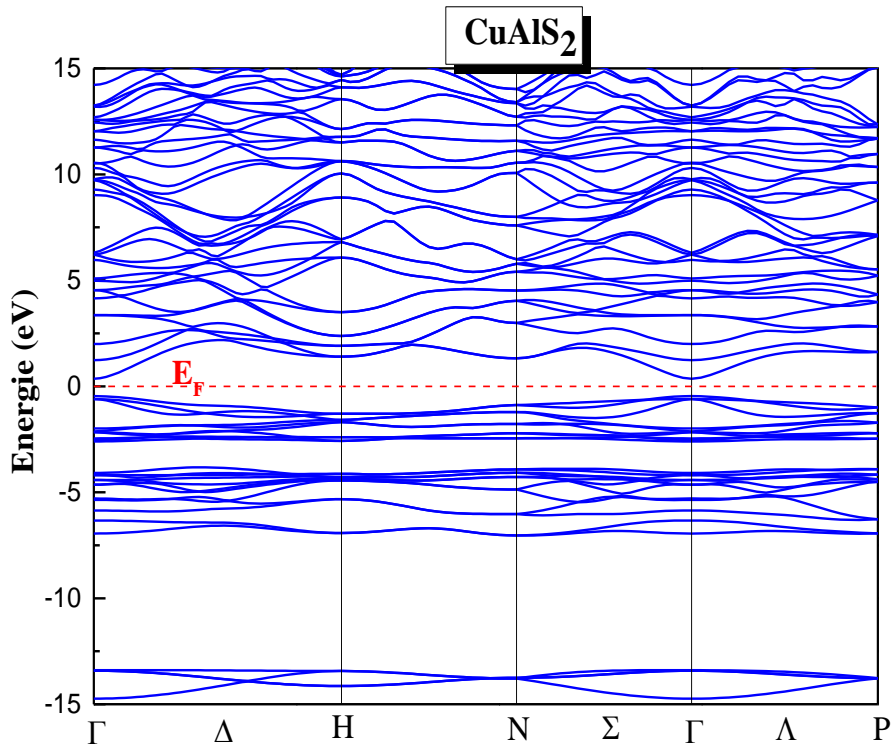


Figure III.3: La structure de bandes du composé CuInS₂ en utilisant l'approximation, GGA



Figure

III.4: La structure de bandes du composé CuAlS₂ en utilisant l'approximation, GGA

Tableau III. 2 : Energie de gap pour les deux composés CuAlS_2 et CuInS_2 .

Matériaux	Energie de Gap (eV)		
	Nos Calculs	Exp	Autres calculs
CuAlS_2	0.823	-	-
CuInS_2	0.05	1.50 ^c 1.53 ^d 1.55 ^e 1.48 ^f	0.05 ^g

^cRef [5], ^dRéf [6], ^eRéf[7], ^fRéf [8], ^gRéf [9]

III.4.2 Densités d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

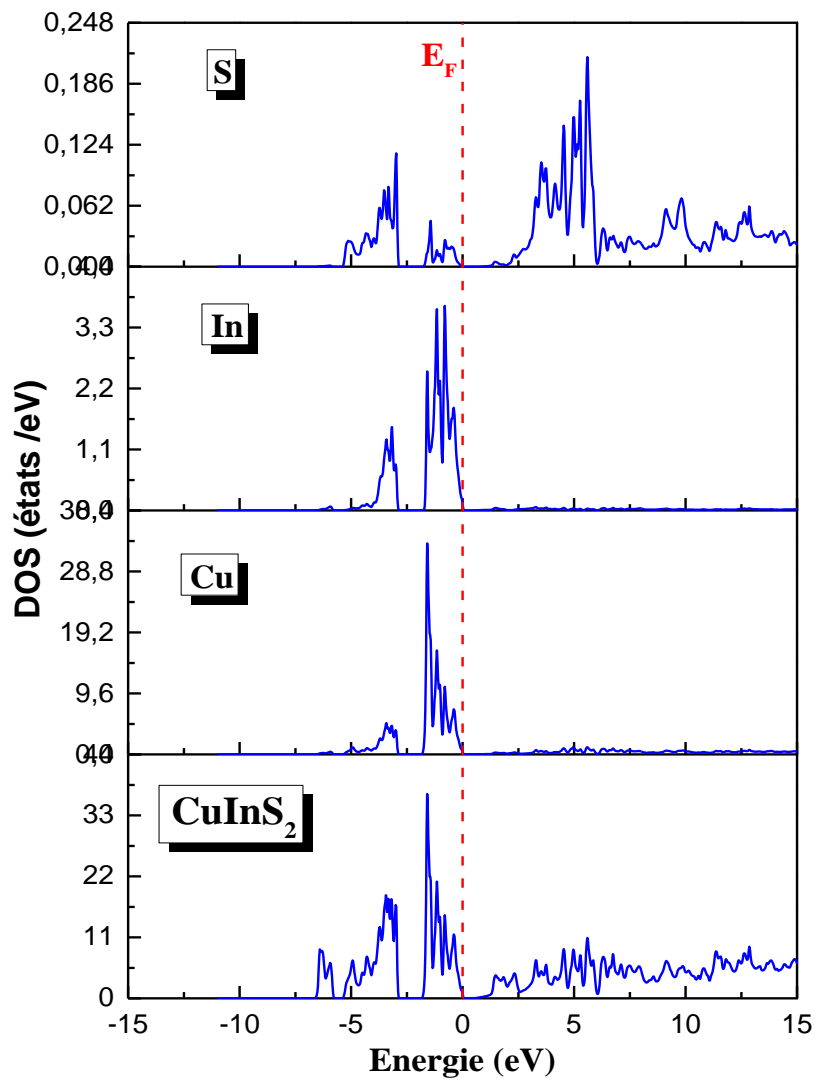


Figure III.5 : La densité d'états partiels, et total du CuInS₂ en utilisant l'approximation,

GGA

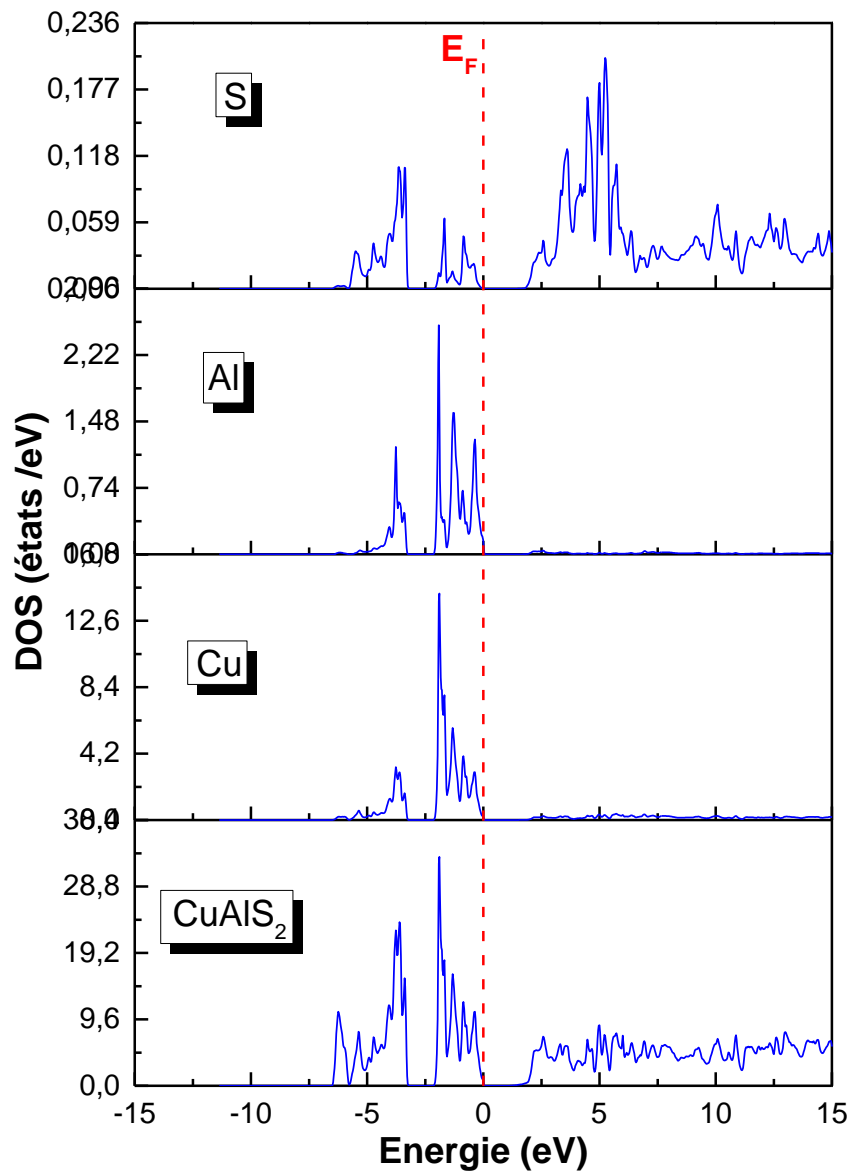


Figure III.6 : La densité d'états partiels, et total du CuAlS₂ en utilisant l'approximation, GGA.

III.4.3 Densité de charge:

L'ionicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas du matériau CuAlS_2 et CuInS_2 , nous avons calculé la densité de charge de valence totale dans le plan le plus dense (110).

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge «e» dans une certaine région de l'espace.

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} e |\Psi(r)|^2. \quad (\text{III.5})$$

Les figures (III.15, III.16) représentent les contours des densités de charge de valence totales pour le plan [110] du composé CuAlS_2 et CuInS_2

D'après la distribution des charges, on voit que le contact Cu-In, et Cu-Al semble lié de façon covalente. Les contours autour du contact Cu-S ombrés ce qui indique l'existence d'une liaison ionique. La liaison dans le système est décrite comme un mélange ionique et covalent

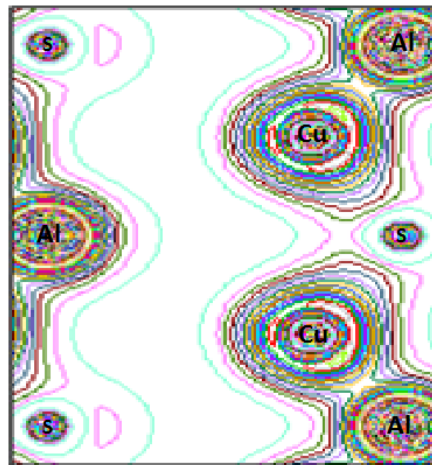


Figure III.7: Contours des densités de charge du composé CuAlS_2 dans le plan (110) en utilisant l'approximation GGA.

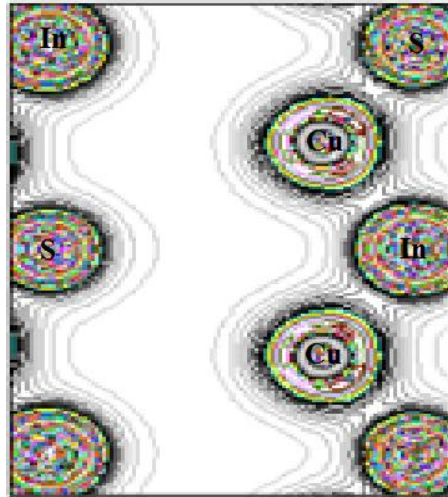


Figure III.8: Contours des densités de charge du composé CuInS₂ dans le plan (110) en utilisant l'approximation GGA.

Références:

- [1] Pearson WB: Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys
Volume 2. Oxford: Pergamon Press; 1967
- [2] J.E. Jaffe and Alex Zunger. Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 27(8):5176–5179, 1983
- [3] Accurate Band Gaps for Semiconductors from Density Functional Theory, Hai Xiao, Jamil Tahir-Kheli, and William A. Goddard, III* Materials and Process Simulation Center, MC 139-74, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, United States
- [4] 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 par Julien VIDAL
- [5] Ev K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braunig, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 159–166
- [6] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 5003.
- [7] Tell B, Shay JL, Kasper HM: *Phys Rev B* 1971, 4:2463.
- [8] Gonzalez J, Rincon C: *J Apply Phys* 1989, 65:2031.
- [9] REGUIEG SOUMIA, MEMOIRE DE MAGISTER, ' Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire'.(2012)



Conclusion Générale



Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés CuInS_2 , CuAlS_2 à l'aide d'une méthode quantique. Ce dernier est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque.

Ce mémoire contribue à expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même Présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à L'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement.

Le code utilisé a été validé en les appliquant aux composés CuInS_2 , et CuAlS_2 bien connu expérimentalement. L'ensemble des données expérimentales disponibles pour ce composé constitue au départ une base de données afin de les affronter à la théorie. Néanmoins, il a fallu à chaque étape, comparer, juger et vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité de nos calculs.

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a , c/a) sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs pour les l'approches (GGA). Nous constatons que le paramètre de maille pour la GGA le surestimé par rapport à l'expérience et l'inverse pour le module de compressibilité.

Les structures de bandes calculées pour ce composé indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 0.05 eV pour CuInS_2 et 0.823 eV pour le composé CuAlS_2 par l'approximation GGA.

Les valeurs des gaps d'énergie calculées par l'approximation GGA sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Les courbes des densités d'états sont similaires pour l'approximation GGA avec une légère différence, les densités d'état totales et partielles de la phase chalcopyrite..

Pour montrer la nature de la liaison de notre composé nous avons calculés la densité de charge pour le plan [110]. Nous avons conclu que les liaisons dans le composé sont de type mixte (covalent-ionique).