

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE SALHI AHMED– NAAMA



INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DÉPARTEMENT DE TECHNOLOGIE

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :
Énergie renouvelable

Intitulé :

*Étude ab-initio de la structure électronique des chalcopyrites en vue
d'application photovoltaïque*

Présenté par :

 *Chellali Fadila*

 *Khelouati Asma*

 *Alioua Ikram*

Soutenu le : 03/06/2022 devant le Jury :

M. Mohammed BRAHIMI MCB Centre Universitaire Naâma Président

M. Soufyane BELHACHI MAB Centre Universitaire Naâma Encadreur

M. Taher BELHADJI Dr Centre Universitaire Naâma Co-Encadreur

M. Abd Elhamid BADAoui MCB Centre Universitaire Naâma Examineur

Nâama – Algérie – 2022

Dedicace

Nous adressons cet humble message à nos chers parents pour leur sacrifice et leur tendresse, et nous espérons leur rendre la pareille ne serait-ce qu'un peu.

A nos grand-père et grands-mères.

A nos belles sœurs qui nous soutiennent et à nos merveilleux frères.

Nous souhaitons à toutes nos belles familles sans exception une vie vraiment merveilleuse.

À tous nos amis proches et lointains qui nous ont toujours encouragés et à qui nous souhaitons plus de succès.

Au Dr Soufyane BELHACHI pour son soutien et son aide.

A notre professeur d'anglais « Bougnina » Khadidja pour notre soutien

À tous les professeurs qui nous ont formés tout au long de nos années scolaires.

À toutes les personnes merveilleuses qui étudient avec nous.

Et à ceux qui nous ont aidés durant notre carrière.

Pour tous ceux que nous aimons.

Chellali Fadila

Khelouati Asma

Alioua Ikram



The background features a textured blue and gold pattern. In the top right and bottom right corners, there are clusters of stylized leaves with gold outlines and blue interiors. A diagonal line of gold glitter runs from the top left towards the center.

Remerciements

Avant tout, Nous remercions **ALLAH** de nous avoir donné toutes les capacités et qualifications pour continuer notre chemin d'étude et accomplir ce travail.


Après, Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce travail, mais par ce que les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent vraiment.

Nos plus sincères remerciements vont à notre encadrant, Monsieur **BELHACHI Soufyane**. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il nous accordé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous voudrions ensuite remercier tous les membres du jury qui vont juger ce modeste travail et nous faire profiter de leurs connaissances et remarques constructives, M. *Mohammed BRAHIMI* et M *Abd Elhamid BADAoui*, de centre Université de Naama Leurs critiques et commentaires seront bénéfique pour enrichir nos connaissances dans ce domaine.

Et aussi au centre universitaire Salhi Ahmed Naama à tous les enseignant et travailleur.

Enfin, nous tiens à témoigner toute ma gratitude à tous ceux qui soutiennent ou aident dans ce travail.



Table

Des

Matières

✚	<i>Dédicace</i>	
✚	<i>Remerciement</i>	
✚	<i>Liste de figure</i>	
✚	<i>Liste de tableau</i>	
✚	<i>Introduction Général</i>	1
✚	<i>Référence</i>	4

chapitre I

Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques et les matériaux

chalcopyrites

I.1.	<i>Introduction</i>	6
I.2.	<i>L'énergie renouvelable</i>	6
I.2.1.	<i>Définition des énergies renouvelables</i>	6
I.2.2.	<i>Les types d'énergies renouvelables</i>	7
I.3.	<i>Histoire de la photovoltaïque</i>	7
I.4.	<i>L'effet photovoltaïque</i>	8
I.5.	<i>Les cellules solaires</i>	9
I.5.1.	<i>Définition</i>	9
I.5.2.	<i>Modèle et circuit équivalent d'une cellule PV</i>	10
I.5.3.	<i>Influence de l'éclairement et de la température</i>	12
I.5.4.	<i>Association des cellules PV (le module PV)</i>	13
I.6.	<i>Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i>	16
I.7.	<i>Matériaux et technologies des cellules photovoltaïques</i>	17
I.7.1.	<i>Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin</i>	17
I.7.2.	<i>Les cellules photovoltaïques aux couches minces</i>	20
I.7.3.	<i>Autre technologies</i>	24
	<i>Références bibliographique</i>	27

Chapitre II

Méthode & Concepts

II.1. <i>Introduction</i>	32
II.2. <i>Equation de Schrödinger à un électron</i>	32
II.3. <i>Approximation de Born-Oppenheimer</i>	33
II.4. <i>Approximation de Hartree-Fock</i>	34
II.5. <i>L'approximation de Thomas-Fermi</i>	35
II.6. <i>La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i>	35
II.6.1. <i>Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	36
II.6.2. <i>La fonctionnelle d'échange-corrélation</i>	37
II.7. <i>Le cycle auto-cohérent</i>	39
II.8. <i>Procédure d'auto-cohérence de calcul du potentiel</i>	41
II.9. <i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	42
II.9.1. <i>Introduction</i>	42
II.9.2. <i>La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i>	42
II.9.3. <i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :</i>	44
II.9.4. <i>Amélioration de la méthode FP-LAPW</i>	47
II.9.5. <i>Le code Wien2k</i>	48
Références bibliographique	51

Chapitre III

Résultats & Discussions

III.1. <i>Introduction</i> :	55
III.2. <i>Détails de calcul</i> :	55
III.3. <i>Propriétés structurales pour les composés MgGeP₂, MgSiP₂ et MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂</i> :	56
III.4. <i>Propriétés électronique pour les composés MgGeP₂, MgSiP₂ et MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂</i> :	61
III.4.1. <i>Les structures de bandes</i> :	61
III.4.2. <i>La densité d'états électronique</i> :	64
<i>Références bibliographique</i>	70
✚ <i>Conclusion générales</i>	71
✚ <i>Résumé</i>	



La liste

De

Figure

Chapitre I

<i>Figure I.1</i> : Principe de l'effet photovoltaïque.	8
<i>Figure I.2</i> : Cellules photovoltaïque.	9
<i>Figure I.3</i> : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire.	10
<i>Figure I.4</i> : Evolution de la caractéristique (I-V) (P-V) en fonction de l'éclairement	12
<i>Figure I.5</i> : Evolution de la caractéristique (I-V) (P-V) en fonction de la température	13
<i>Figure I.6</i> : Cellule, module, panneau, champ photovoltaïque.	13
<i>Figure I.7</i> : Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en série	14
Figure I.8 : Caractéristique résultante d'un groupement en série de ns cellules identiques.....	14
<i>Figure I.9</i> : Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en parallèle	15
<i>Figure I.10</i> : Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de ns cellules identiques.	15
<i>Figure I.11</i> :branchement série parallèle des cellules photovoltaïque.....	15
Figure I.12 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau	16
<i>Figure I.13</i> : Schéma du principe de fonctionnement sous éclairage d'une jonction p-n (a) et de l'effet photovoltaïque (b).....	17
Figure I.14:Cellule au Silicium monocristallin.	18
Figure I.15: Cellule au Silicium Poly-cristallin.	19
<i>Figure I.16</i> : Cellule au Silicium amorphe.	21
<i>Figure I.17</i> : les cellules de CdTe.	22
<i>Figure I.18</i> : Les cellules à couches minces à base d'indium.	23
<i>Figure I.19</i> : Les cellules de Grätzel	25
<i>Figure I.20</i> :cellules photovoltaïques organiques.....	25
<i>Figure I.21</i> :les cellules en pérovskite.....	26

chapitre II

<i>Figure II.1</i> : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
<i>Figure II.2</i> : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	42
Figure II.3 : Organisation des programmes dans Wien2k.	50

chapitre III

<i>Figure III.1</i> : La structure chalcopyrite du MgGeP_2 utilisé dans ce travail.	57
<i>Figure III.2</i> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau MgSiP_2	58
<i>Figure III.3</i> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau MgGeP_2	59
<i>Figure III.4</i> : La variation de l'énergie totalement fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$	60
<i>Figure III.5</i> : Structure de bande du MgSiP_2 relatives au sommet de la bande de valence.	62
<i>Figure III.6</i> : Structure de bande du MgGeP_2 relatives au sommet de la bande de valence.	62
<i>Figure III.7</i> : Structure de bande du $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ relatives au sommet de la bande de valence.	63
<i>Figure III.8</i> : Densités d'états totales et partielles du MgSiP_2 relatives au sommet de la bande de valence.	65
<i>Figure III.9</i> : Densités d'états totales et partielles du MgGeP_2 relatives au sommet de la bande de valence.	67
<i>Figure III.10</i> : Densités d'états totales et partielles du $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ relatives au sommet de la bande de valence.	69



Liste

De

Tableau

Chapitre III

<i>Tableau III-1</i> : Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopyrites MgSiP_2 et MgGeP_2	56
<i>Tableau III-2</i> :Les propriétés structurales des matériaux chalcopyrites MgSiP_2 , MgGeP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$	61
<i>Tableau III-3</i> : Valeurs du gap d'énergie des trois composés calculées avec l'approximation Mbj comparées avec d'autres résultats.....	63



Introduction

Générale

L'énergie joue un rôle important, vital et indispensable dans la vie, où il est considéré comme le pilier du développement dans divers domaines. Surtout l'énergie électrique dont la production est d'une grande importance et est obtenue à partir de la nature. Depuis de nombreuses années et à ce jour, les combustibles fossiles (pétrole, gaz, énergie nucléaire, etc..) sont utilisés pour produire de l'électricité, mais ils sont devenus une menace pour la vie humaine et l'environnement, en plus de cela son Le prix augmente de jour en jour et est considéré comme une source temporaire qui peut disparaître. Il n'est pas disponible dans toutes les régions du monde, il ne peut donc pas être utilisé à vie. Cela a ouvert une porte pour s'orienter vers de nouvelles sources qui se caractérisent par leur propreté et leur inépuisabilité, appelées énergies renouvelables, qui sont des énergies dérivées du soleil, du vent, de la chaleur de la terre, de l'eau ou encore de la biomasse, et dont la plus importante a suscité un grand intérêt est l'énergie solaire.

L'énergie solaire est l'une des énergies renouvelables les plus utilisées et repose sur la conversion du rayonnement électromagnétique solaire en électricité [1] au moyen de panneaux solaires. Malgré l'ingéniosité de cette technologie, elle doit répondre à trois facteurs importants : efficacité, stabilité et faible coût. C'est pourquoi des études sont menées pour améliorer au mieux les performances des panneaux solaires. Les orientations actuelles de la recherche et du développement dans le domaine photovoltaïque reposent sur :

Le développement des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques pour en réduire l'épaisseur et améliorer les dispositifs. Utilisation de couches minces de nouveaux semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs sont les matériaux de base dans la fabrication des cellules photovoltaïques car ils ont un gap suffisant pour absorber le maximum du spectre solaire, qui varie entre 1 et 5 volts. Parmi les matériaux les plus utilisés actuellement figurent le silicium sous toutes ses formes [2] qui est le plus compétitif, cependant, les matériaux en couches minces poly cristallines comme le tellure de cadmium (CdTe) [3] et les semi-conducteurs de type chalcopyrite font partie des candidats les plus prometteurs pour la conversion photoélectrique, la spintronique, l'électronique et les applications on optoélectroniques [4–10]. Utilisant la méthode FP-LAPW, les propriétés électroniques du $MgSiP_2$ ont été étudiées par Chunying et al. [11] Le gap est indirect et estimé à 1.20 eV. Une autre étude a été faite par Sibghat-ullah et al. [12] Pour $MgYZ_2$ (Y=Si, Ge; Z=N, P), ils ont

trouvé que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec des gaps indirect. Pour le MgSiN_2 , le caractère semi-conducteur de type indirect estimé a été trouvé par Fang et al. [13]

L'objectif des travaux de cette mémoire est de mettre en lumière l'influence des procédés d'élaboration en particulier, étude et simulation les propriétés structurales, électroniques des composés semi-conducteurs $\text{Mg}(\text{Ge}, \text{Se})\text{P}_2$ de type II-IV-V₂ dans la structure chalcopyrite. Pour ce faire, des simulations de matériaux $\text{Mg}(\text{Ge}, \text{Se})\text{P}_2$ ont été réalisées à l'aide du programme Wien2k développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne. Ce programme est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), qui est parmi les plus méthodes ab-initio précises actuellement. Le calcul de la structure électronique des solides est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) où nous quantifions l'interchangeabilité et la corrélation en utilisant l'approximation de l'approche modifiée par mBJ. La présentation de cette étude a été répartie sur trois chapitres avec au début une présentation générale et à la fin l'ensemble des conclusions et des perspectives.

Dans le premier chapitre, nous avons parlé en général des sources d'énergies renouvelables. Après cela, nous nous sommes spécialisés dans l'énergie solaire et son histoire, puis nous avons abordé les cellules photovoltaïques et le principe de leur fonctionnement, en mentionnant les matériaux et les technologies de ces cellules.

Le second chapitre nous avons présenté deux parties. La première partie nous avons abordé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et dans la deuxième partie, nous avons parlé de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), détails des fonctionnalités et descriptions des différents codes Wien2k utilisés pour simuler les propriétés physiques du système considéré.

Le troisième chapitre rapporte les résultats des propriétés structurale et électronique obtenu selon les méthodes décrites dans le deuxième chapitre pour les matériaux $\text{MgSi}_x\text{Ge}_{1-x}\text{SeP}_2$ ($x=0, 0.5, 1$).

Références

1. Y. BAKELLI, Contribution à l'optimisation du dimensionnement d'un système de pompage photovoltaïque autonome, Thèse de doctorat en génie électrique de l'université de Batna, 2012, Algérie.
2. A. Goetzberger, C. Hbling, H. W. Schock, *Materials Science and Engineering R*, 40, 1(2003).
3. C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Killian, 23th IeeePhotov. Spec. Conf. Louisville (USA), 389 (1993).
4. A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4549.
5. L.C. Tang, Y. C. Chang, J. Y. Huang, C. S. Chang, *Proc. SPIE*7056 (2008) 705605.
6. J.L. Shay, J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors” Growth, Electronics Properties and Applications Pergamon, Oxford, 1975.*
7. M.V. Schilfgaard, T. J. Coutts, N. Newman, T. Peshek, *Appl. Phys. Lett.* (2010)143503-3.
8. G.S. Solomon, J. B. Posthill, M. L. Timmons, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1531–1533.
9. A. Rockett, R.W. Birkmire, *J.Appl.Phys.*70 (1991) 81.
10. S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, S. Chao, Y. Kim, J. B. Ketterson, S. YJeong, G.C. Yi, *Solid State Commun.*122 (2002) 165–167.
11. P. Chunying, Y. Jiahui, F. Ling, et al., *Chinese Chemical Letters*, (2020)
12. Sibghat-ullah et al. / *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 79–86
13. C.M. Fang, R.A. deGroot, R.J. Bruls, H.T. Hintzen, G. deWith, *J.Phys: Condens. Matter* 11 (1999) 4833–4842.



Chapitre I

*Généralités sur les cellules
solaires photovoltaïques
et les matériaux
chalcopyrites*

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre on fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine photovoltaïque, nous aborderons d'abord la définition et les types des énergies renouvelables en général. Puis sur l'historique des cellules photovoltaïques et le principe de la conversion directe du rayonnement lumineux en électricité (effet photovoltaïque). Dans la deuxième partie, nous nous sommes étendus sur l'étude des cellules solaires et le principe de leur fonctionnement. La dernière partie citera les différentes technologies de la cellule solaire et quelques généralités sur les matériaux chalcopyrites.

I.2. L'énergie renouvelable :

I.2.1. Définition des énergies renouvelables :

Les énergies renouvelables sont désignées par les termes « énergies vertes » ou « énergies propres ». Ce sont des énergies inépuisables, c'est-à-dire, sa vitesse de formation doit être plus grande que sa vitesse d'utilisation, utilisant des forces ou des ressources dont les stocks sont illimités. L'eau des rivières faisant tourner les turbines d'un barrage hydroélectrique, le vent brassant les pales d'une éolienne, la lumière solaire excitant les photopiles, mais aussi l'eau chaude des profondeurs. De la terre alimentant des réseaux de chauffage. Sans oublier ces végétaux, comme la canne à sucre ou le colza, grâce auxquels on peut produire des carburants automobiles ou des combustibles pour des chaudières très performantes. Tout cela constitue les énergies nouvelles et renouvelables, "ENR". En plus de leur caractère illimité, ces sources d'énergie sont peu ou pas polluantes, ce sont des énergies de l'avenir [1].

Ces atouts, alliés à des technologies de plus en plus performantes, favorisent le développement des énergies renouvelables mais de manière encore très inégale selon le type de ressources considérées. La consommation d'énergie ne cessant d'augmenter, il semble néanmoins peu probable que les énergies renouvelables remplacent les autres ressources énergétiques dans un avenir proche. Aussi est-il important que chacun de nous surveille au plus près sa propre consommation d'énergie.

I.2.2. Les types d'énergies renouvelables :

Les différents types d'énergies renouvelables sont [2] :

➤ **Énergie hydraulique**

La force de l'eau des chutes retenue par des barrages ou celle qui alimente les aménagements "au fil de l'eau" fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.

➤ **Énergie éolienne**

La force du vent fait tourner des éoliennes qui produisent de l'électricité.

➤ **Énergie solaire**

Les rayons du soleil chauffent l'eau grâce à des capteurs solaires ou fournissent de l'électricité grâce à des cellules photovoltaïques ou des centrales solaires.

➤ **Énergie de la géothermie**

La chaleur du sous-sol chauffe directement l'eau ou fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.

➤ **Énergie de la biomasse**

La combustion de la matière organique (plantes, arbres, déchets animaux, agricoles ou urbains) produit de la chaleur ou de l'électricité.

➤ **Énergies marines**

Les flux naturels d'énergie des eaux marines et de la matière marine sont utilisés pour produire de l'électricité. La force des marées fait tourner les turbines des centrales pour produire de l'électricité.

I.3. Histoire de la photovoltaïque :

En 1839, le physicien français Edmond Becquerel découvre que les matériaux émettent une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. [3] L'effet fut étudié dans les solides tels que le sélénium par Heinrich Hertz dès les années 1870. Avec des rendements de l'ordre de 1%, le sélénium fut rapidement adopté par les photographes comme luxmètre [4]. Einstein a expliqué les phénomènes électro-optiques en 1912, mais ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque développée par des chercheurs des Bell Labs aux États Unis. Première cellule photovoltaïque en silicium a fait l'objet de recherches et de développements pendant de nombreuses années. [3]

Puis la sixième et dernière période de 2000 à nos jours est caractérisée par le passage à la participation internationale au déploiement des cellules photovoltaïques et cette période commence avec la loi allemande sur les énergies renouvelables qui a établi un marché de l'énergie solaire en Europe. De plus, d'importants efforts de recherche dans ce domaine ont conduit à des réductions importantes des coûts de production et à des progrès significatifs.

I.4. L'effet photovoltaïque :

Découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, l'effet photovoltaïque est un processus de transformation de l'énergie émise par le soleil, sous forme de photons, en énergie électrique à l'aide de composant semi-conducteur appelé cellule solaire. [5]

Ce matériau semi-conducteur comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lors de la mise en contact des deux semi conducteurs, on remarque que dans la région N les électrons qui sont près du plan de jonction diffusent vers le côté P ; chaque électron qui passe de N vers P donne naissance à une charge positive fixe (ion positif). Le même phénomène se reproduit dans la région P où chaque trou qui passe de P vers N laisse une charge négative fixe (ion négatif). Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P.

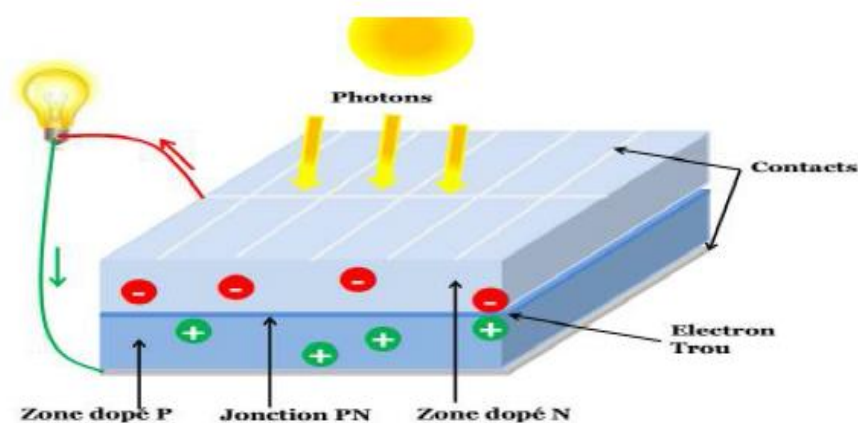


Figure I.1 : Principe de l'effet photovoltaïque.

I.5. Les cellules solaires :

I.5.1. Définition :

La cellule PV ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est un composant opté-électrique, composé d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en énergie électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement solaire et à celles des semi-conducteurs.

Une cellule photovoltaïque est basée sur le phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui consiste à établir une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée peut varier entre **0.3 V** et **0.7 V** en fonction du matériau utilisé et de sa disposition ainsi que de la température et du vieillissement de la cellule [6].

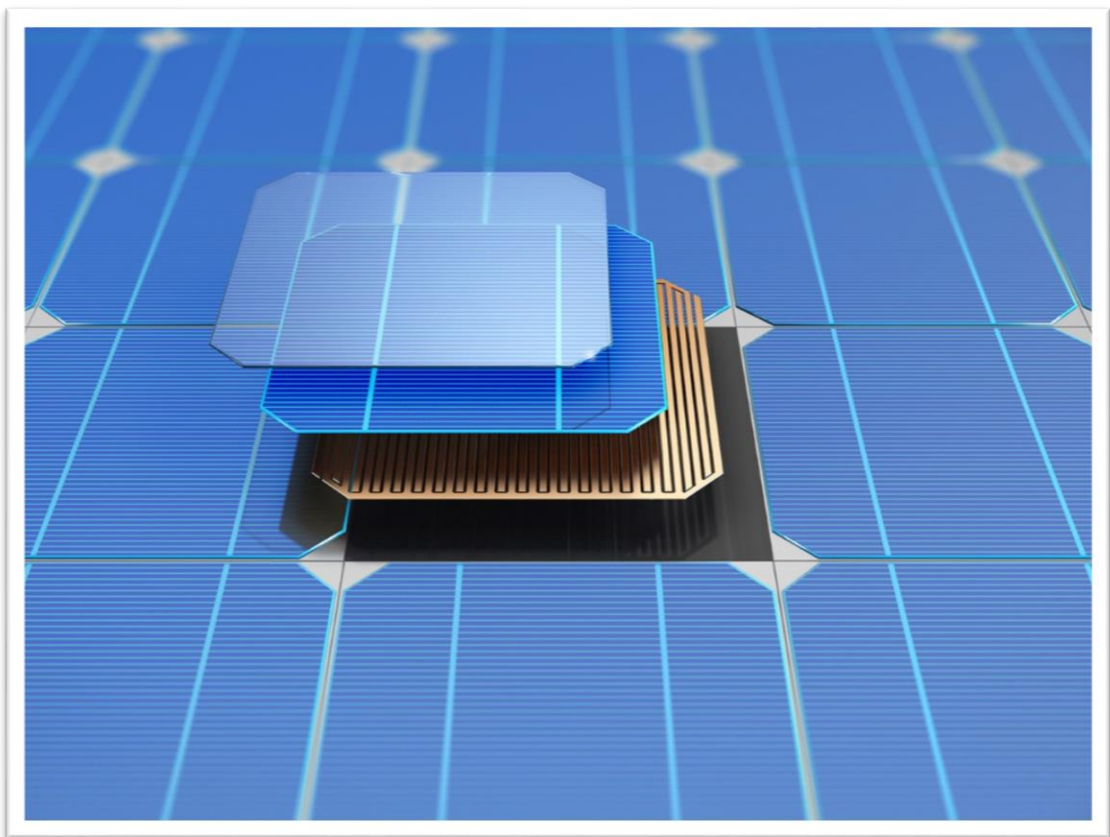


Figure I.2:Cellules photovoltaïque.

I.5.2. Modèle et circuit équivalent d'une cellule PV

Une cellule PV peut être modélisée par un schéma électrique équivalent qui reproduit son comportement quand elle est éclairée par un faisceau lumineux.

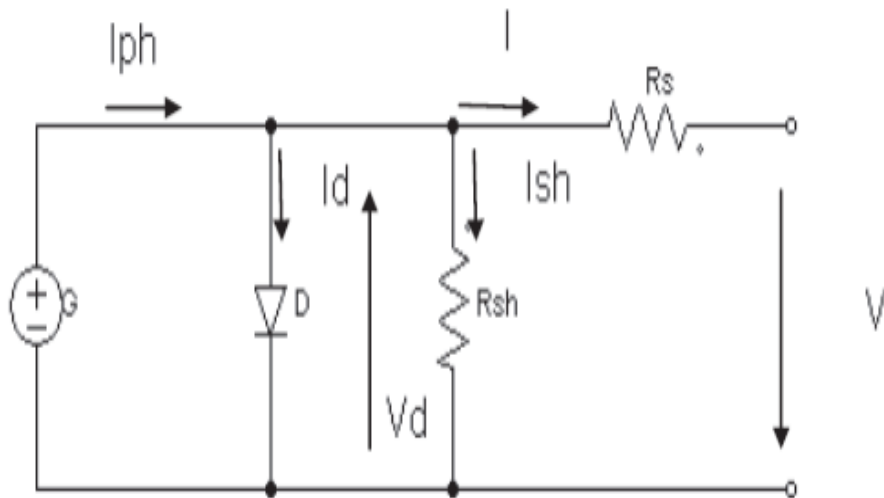


Figure I.3: Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire.

En appliquons la loi de Kirchhoff aux nœuds :

$$I_{cel} = I_{ph} - I_d - I_p \quad (\text{I-1})$$

➤ Le générateur du courant (I_{ph}): il délivre le courant (I_{ph}) correspondant au courant photo-généré.

➤ La diode: modélise la jonction P-N, avec I_d : courant électrique à travers la diode.

➤ La résistance série R_s : modélise les pertes résistives au sein de la photopile. Elle est liée à l'impédance des électrodes et du matériau ; il en résulte que la tension V aux bornes de la cellule est différente de la tension V_j aux bornes de la jonction PN. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule.

➤ La résistance parallèle R_p (Résistanceshunt R_{sh}): correspond à une résistance de fuite entre les deux zones n et p de la jonction; il en résulte qu'une partie du courant (I_{ph}) sera dérivée par cette résistance et ne pourra être délivrée à la charge. Cette résistance devra être la plus élevée possible.

L'expérience montre qu'avec l'obscurité ; une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique, elle commence à conduire lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil V_s .

$$V_{th} = \frac{KT}{q} \quad \text{(I-2)}$$

V_{th} : Le potentiel thermique en Volt (V)

K : la constante de Boltzmann ($1.38066 \times 10^{23} J/K = 8.61400 \times 10^{-5} eV/K$)

T : la température absolue en Kelvin (K)

q : la charge absolue d'un électron en coulomb ($1.38066 \times 10^{-19} C$)

Sous éclairage, un terme I_{ph} tenant compte du photo-courant généré est rajouté. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, les effets résistifs et les fuites vers les bords d'autres sont tenus en compte. L'équation de la caractéristique I-V devient :

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}} \right) - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad \text{(I-3)}$$

Certains auteurs utilisent la conductance shunt ($G_{sh} = \frac{1}{R_{sh}}$) pour écrire l'équation (I.4) sous la forme :

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}} \right) - 1 \right) - G_{sh}(V + IR_s) \quad \text{(I-4)}$$

I_s : Le courant de saturation en Ampère (A)

n : le facteur de qualité de la diode ; sans dimension

V_{th} : Le potentiel thermique en Volt

(V) : photo-courant généré (proportionnel au rayonnement incident). [7]

I.5.3. Influence de l'éclairement et de la température :

I.5.3.a) Influence de l'éclairement :

La figure (I.5) donne les caractéristiques des modules photovoltaïques $I = f(V)$ et $P = f(V)$

Différentes expositions au soleil à une température fixe. Comme on peut le voir sur la figure, le courant La tension du module est proportionnelle à la lumière du soleil, et la tension varie avec Lumière du soleil [8].

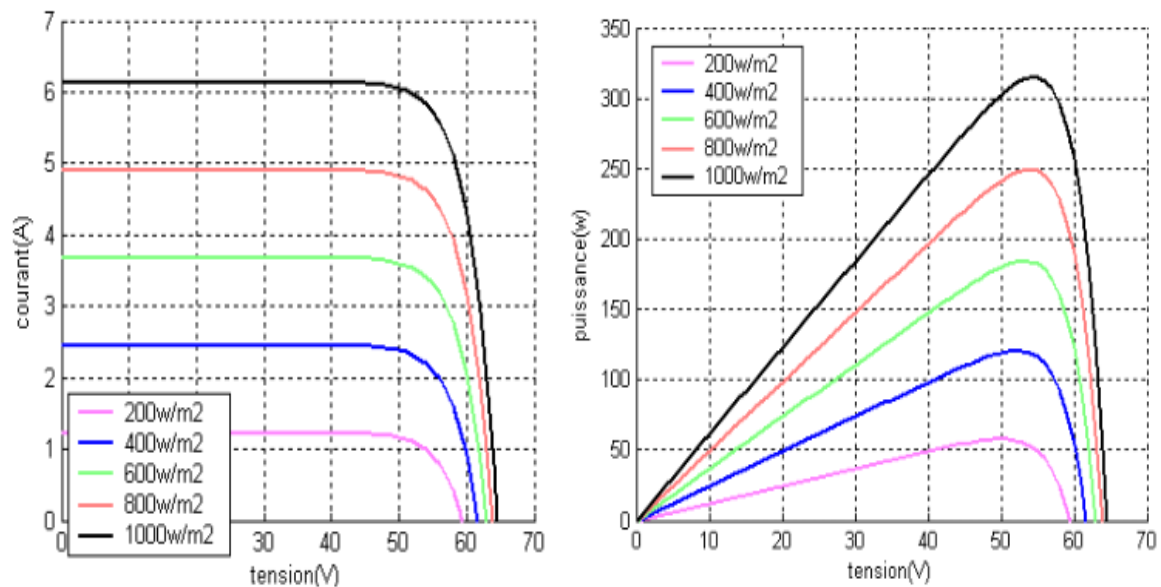


Figure I.4: Evolution de la caractéristique (I-V) (P-V) en fonction de l'éclairement [9]

I.5.3.b) Influence de la température :

L'effet de la température sur les caractéristiques $I(V)$ peut être observé. Figure (I.4), la température a un léger effet sur le courant, mais augmente La température provoque une chute de tension importante [8].

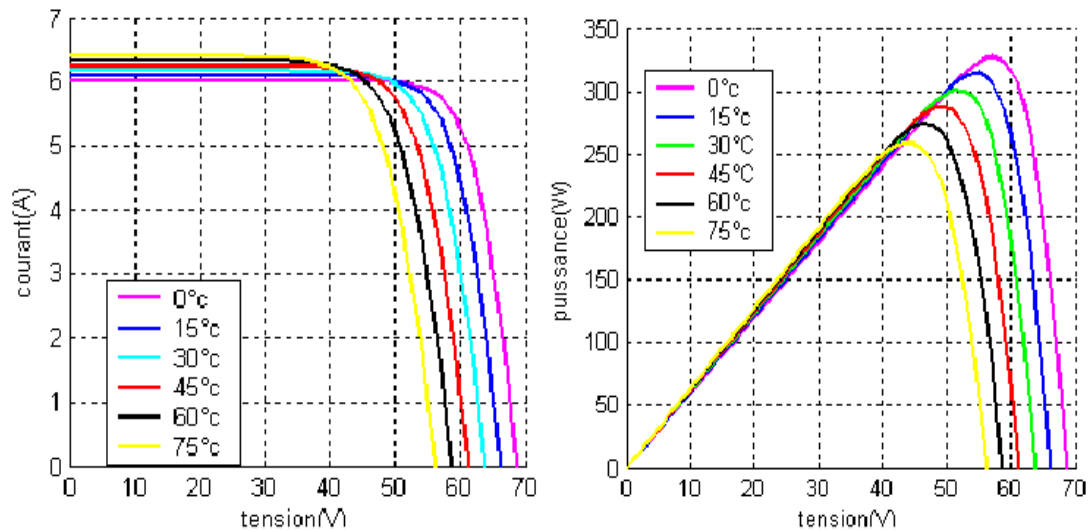


Figure 1.5: Evolution de la caractéristique (I-V) (P-V) en fonction de la température [9]

I.5.4. Association des cellules PV (le module PV) :

Le module photovoltaïque est par définition un ensemble de photopiles assemblées pour générer une puissance électrique exploitable lors de son exposition au rayonnement utile. Afin de produire plus de puissance, les cellules sont assemblées en série et en parallèle pour former un module photovoltaïque [10].

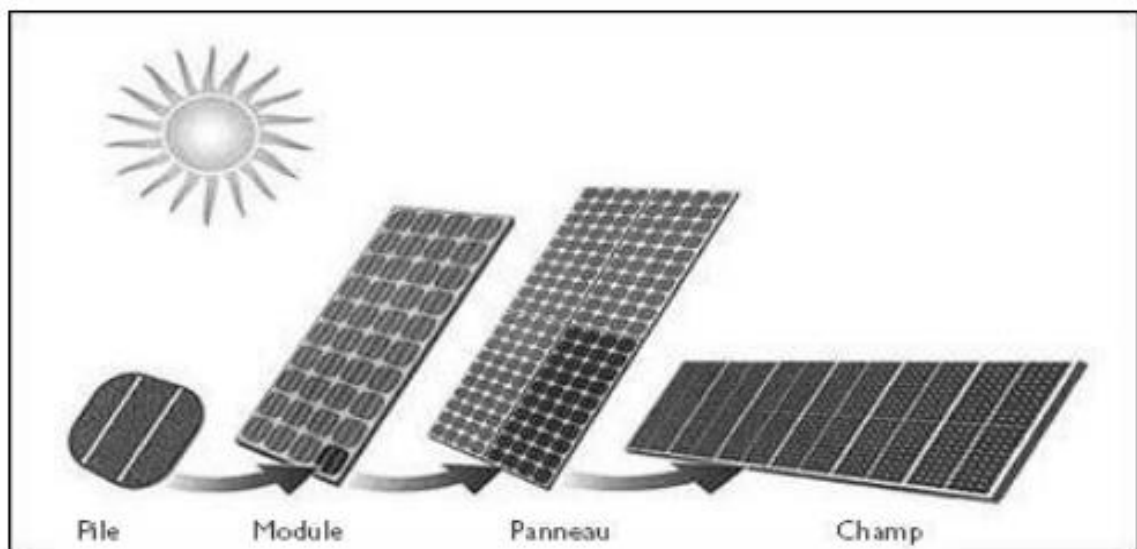


Figure 1.6 : Cellule, module, panneau, champ photovoltaïque.

I.5.4.a) Association des cellules en série

Dans un groupement en série figure (I.7), les cellules sont traversées par le même courant et la caractéristique résultante du groupement en série est obtenue par l'addition des

tensions à courant donné. La figure (I.8) montre la caractéristique résultante (I_s, V_s) obtenue par l'associant en série (indice s) des cellules identiques (I_{cc}, V_{co}).

Avec :

$I_{scc} = I_{cc}$: Le courant de court-circuit.

$V_{sco} = nsV_{co}$: La tension de circuit ouvert [11].

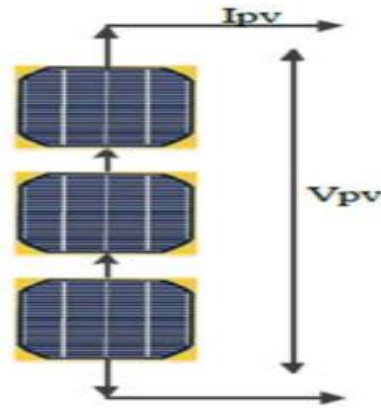


Figure I.7: Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en série [11]

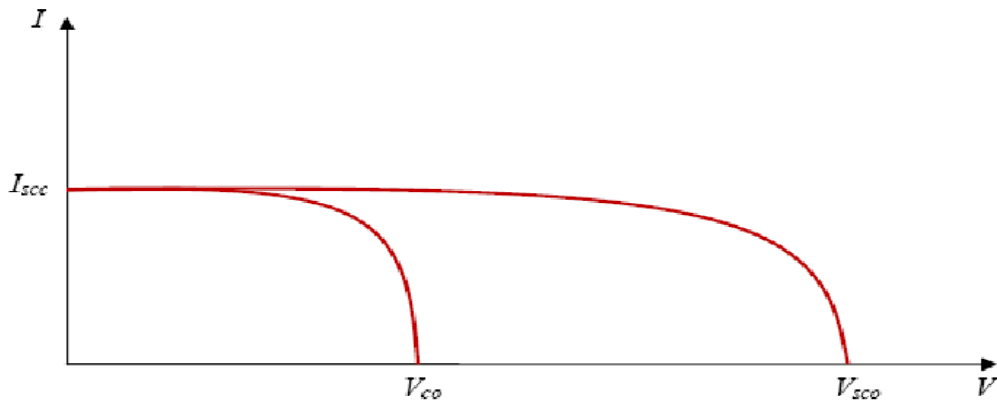


Figure I.8 : Caractéristique résultante d'un groupement en série de ns cellules identiques. [11]

1.5.4.b) Association des cellules en parallèle

La figure (I.10) présente la courbe de puissance de N_p cellules (ou de modules) en parallèles. Cette fois-ci [10], c'est la tension de chacun des éléments qui doit être identique, les courants s'ajoutant, la nouvelle courbe est obtenue en multipliant point par point et pour chaque valeur de tension, le courant de la cellule élémentaire par N_p . L'impédance optimale

du groupement [10] sera N_p fois plus faible que celle de l'élément de base. Ce sont les inverses des résistances série qui s'ajoutent, ainsi que les conductances shunts.

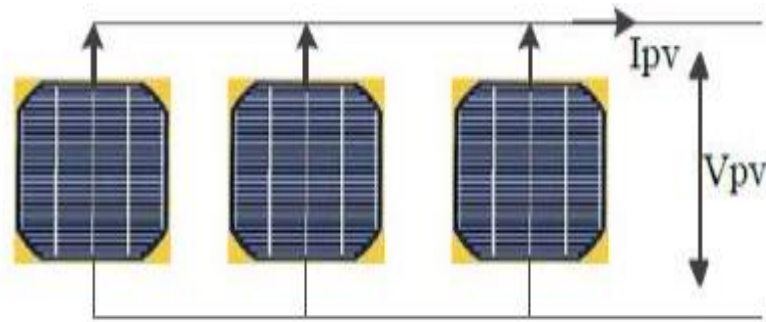


Figure I.9 : Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en parallèle [11]

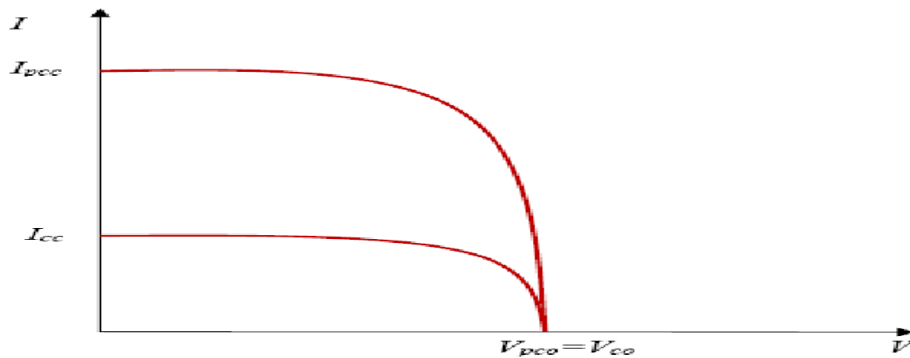


Figure I.10 : Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de ns cellules identiques. [11]

I.5.4.c) Association mixte des cellules :

Afin d'obtenir des puissances de quelques kW, sous une tension convenable, il est nécessaire d'associer les modules en panneaux et de monter les panneaux en rangées de panneaux série et parallèle pour former ce que l'on appelle un générateur photovoltaïque [12].

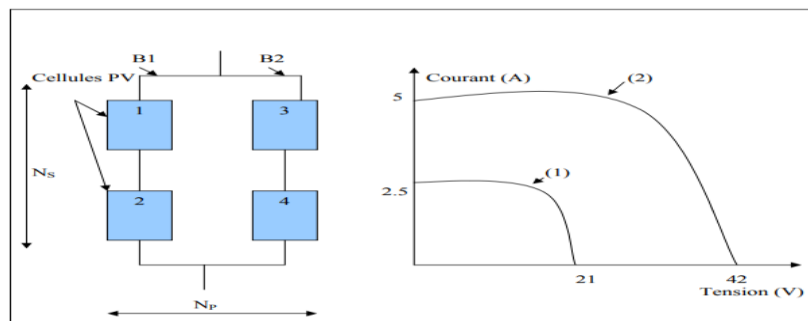


Figure I.11:branchement série parallèle des cellules photovoltaïque.

I.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

La cellule PV, aussi appelée cellule solaire, constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse fournie par une source d'énergie inépuisable, le soleil. Elle exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de l'électronique : diodes, transistors et circuits intégrés.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons-trous créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n [13]. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré dans la figure (I.12).

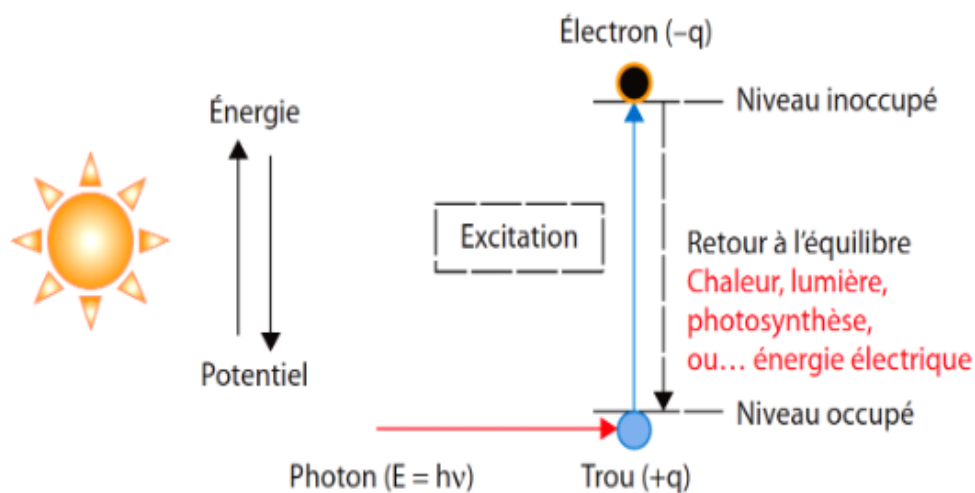


Figure I.12 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau [14 ,15].

Lorsque le matériau dopé N est mise en contact avec le matériau P, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau P. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone P. Une jonction (dite PN) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de

conduction. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule [16] (Figure I-13)

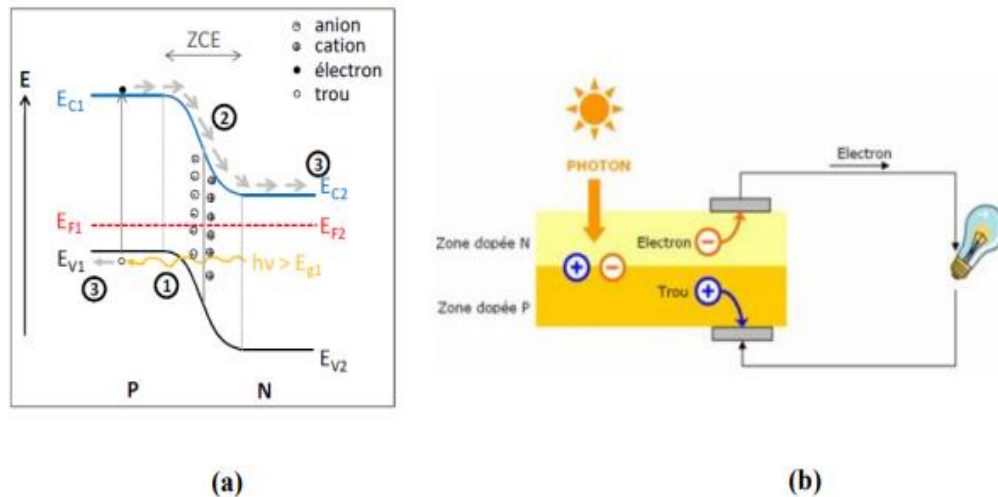


Figure I.13 : Schéma du principe de fonctionnement sous éclairage d'une jonction p-n (a) et de l'effet photovoltaïque (b).

I.7. Matériaux et technologies des cellules photovoltaïques

L'énergie solaire est convertie en électricité grâce à des cellules photovoltaïques qui convertissent directement les photons solaires en électricité et sont fabriquées à l'aide de différents matériaux semi-conducteurs. La technologie de fabrication des cellules PVs est en plein développement, avec la considération, surtout, du rendement et du coût. Les principales technologies les plus utilisées actuellement sont : le silicium cristallin avec une très grande utilisation de plus 80% de l'utilisation mondiale et les couches minces à base de Si amorphe, CIS, de CdTe et d'autres technologies. [17]

I.7.1. Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin :

Les cellules les plus utilisées sont encore aujourd'hui les cellules au silicium cristallin, dites de première génération, de plus 80% des panneaux sur le marché.

I.7.1.a) Silicium monocristallin :

Les cellules en silicium monocristallin représentent la première génération. Les générateurs photovoltaïques, ce type est le plus répandu (80% des panneaux sont Marché). [18]Le silicium est un élément dit cristallin, c'est-à-dire qu'il a une forme cristalline .Le silicium, en effet, comme le germanium, cristallise en une structure Genre diamant. Grâce au procédé Czochralsk pour l'obtention de silicium ultra pur, et possibilité d'ajuster le

comportement électronique du silicium en dopant des éléments comme le bore ou le phosphore (dopage) dans le cristal, d'où la porte s'ouvre application dans les produits électroniques. [19]



Figure I.14: Cellule au Silicium monocristallin.

➤ **Avantage**

- Son rendement est très bon (24%).
- Bon ratio W_c/m^2 ($\sim 150 W_c/m^2$) ce qui permet un gain de place si nécessaire.
- Nombre de fabricants élevé.
- Durée de vie importante (30 ans).

➤ **Inconvénient**

- Fabrication plus délicate et donc plus coûteuse.
- Rendement faible sous un faible éclaircissement (plage d'utilisation : 100 à $1000 W_c/m^2$).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de $60^\circ C$ [20].

1.7.1.b) Silicium multi-cristallin :

Le poly silicium est produit par des techniques de croissance qui assurent la formation de structures colonnaires à gros cristaux, appelées poly silicium, pour limiter les effets délétères des joints de grains. Les rendements de conversion industrielle étaient de l'ordre de 8 à 10 % avant 1980 [21]. Aujourd'hui, les meilleurs panneaux poly cristallins

affichent des rendements allant jusqu'à 18 %. C'est la technologie la plus représentative sur le marché du photovoltaïque car elle combine un rendement de conversion élevé avec des coûts de production faibles par rapport à l'industrie du silicium monocristallin. [22]

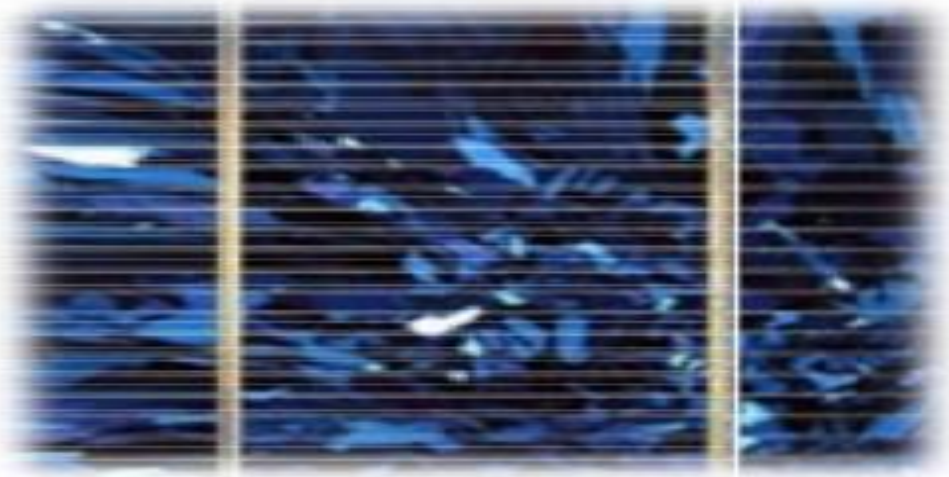


Figure I.15: Cellule au Silicium Poly-cristallin.

➤ **Avantage**

- Les cellules peuvent être de forme carrée, permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- Très bon rendement
- Lingot moins cher à produire que le monocristallin.
- Durée de vie importante (+/- 30 ans).
- Meilleur marché que le monocristallin.

➤ **Inconvénient**

- Rendement faible sous un faible éclaircissement
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C. [20]

1.7.1.c) Silicium en ruban autosupporté :

D'un point de vue technologique, les techniques de production de silicium en bandes autoportantes sont très intéressantes, qu'elles soient obtenues par capillarité entre deux lèvres de carbone ou par croissance sur des films ou des grilles de carbone. Au cours des années 1990, ces rubans ont connu de nombreux développements au niveau de la recherche, dont certains ont même atteint la conception de lignes de production préindustrielles.

Cependant, toutes ces techniques "ruban" ont été largement affectées par la vitesse de croissance très lente (quelques centimètres/min) imposée par les critères de solidification (permettant la séparation des impuretés et le contrôle de la taille des cristaux), maintenant elle est moins et aujourd'hui moins utilisée [23, 24].

I.7.2. Les cellules photovoltaïques aux couches minces :

Les cellules solaires de la deuxième génération représentent les cellules solaires à base de couche mince ou (thin film) en anglais [18]. Cette technologie fait appel à des procédés de fabrication visant la diminution de l'épaisseur des cellules. L'intérêt de cette technologie vient de la faible quantité de matériaux nécessaires à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules de première génération.

I.7.2.a) Les cellules à base de silicium amorphes :

Le silicium amorphe, apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin [18]. Les coûts de fabrication sont sensiblement meilleurs que ceux du silicium cristallin. Les cellules amorphes sont utilisées partout où une alternative économique est recherchée, ou, quand très peu d'électricité est nécessaire (par exemple, alimentation des montres, calculatrices, luminaires de secours). Elles sont également souvent utilisées là où un fort échauffement des modules est à prévoir.

➤ Les avantages

- Coût de fabrication peu onéreux par rapport aux autres technologies.
- Fonctionnement avec un éclairage faible.
- Un peu moins chère.

➤ Les Inconvénients

- Le rendement est faible (5 à 9 %).
- Diminution des performances avec le temps. [20]



Figure I.16 : Cellule au Silicium amorphe.

1.7.2.b) La filière tellurure de cadmium/sulfure de cadmium (CdTe/CdS) :

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1.5 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été l'une des premières étudiées (1960). En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972. Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

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



Figure I.17: les cellules de CdTe.

1.7.2.c) La filière chalcopyrite Cu-III-VI2 :

La filière chalcopyrite engendre deux avantages essentiels pour la conversion photovoltaïque terrestre car elle répond exactement aux critères définis par cette dernière, à savoir son application en couches minces, sa tenue aux impuretés et sa stabilité à l'éclairement et même à l'effet des rayonnements cosmiques. La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière sont le CuInSe_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 d'énergies de gap respectives 1, 1.5 et 1.7 eV. [26, 27, 28]

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

1.7.2.d) Les cellules à base de Cuivre indium sélénium (CIS) / Cuivre indium Gallium sélénium (CIGS) :

Les cellules à couches minces à base d'indium CuInSe_2 (CIS) et Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS) sont la batterie à couche mince la plus efficace. Lacune dans les matériaux utilisés par le secteur L'énergie peut être ajustée à partir du rapport atomique In/Ga pour optimiser l'absorption Spectre solaire, l'écart peut donc varier de 1,02 eV (CuInSe_2 pur) à 1,68 eV (CuGaSe_2 pur).

Le coefficient d'absorption du di sélénure d'indium-cuivre (CIS) est de 100 à 1000 fois celui de son coefficient d'absorption Silicium cristallin [29]. Le composé de type I-III-VI a une structure chalcopyrite. Hétérojonction (n) Cds/(n) CuInSe₂, le rendement théorique est d'environ 25%. Rendement Le record de batterie basé sur le composé de chalcopyrite quaternaire Cu (In, Ga) Se₂ provient de 20,3 % [30], et le rendement enregistré en laboratoire était de 18,8 % [31], donc plus élevé que CdTe, mais nécessite des méthodes de fabrication plus difficiles et donc plus coûteuses.

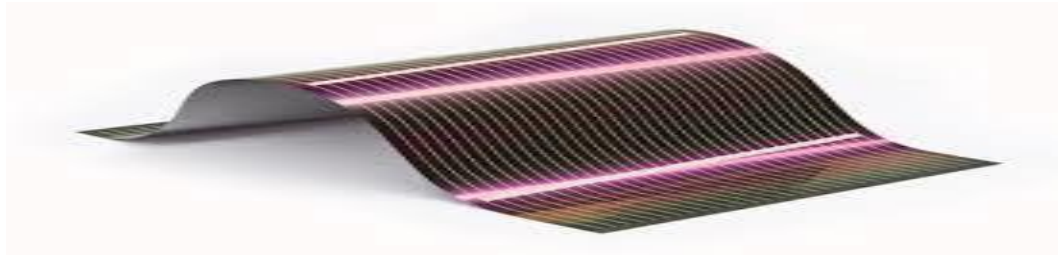


Figure I.18: Les cellules à couches minces à base d'indium.

1.7.2.e) La cellule photovoltaïque CZTS

CZTS (Cu₂ZnSnS₄) est le semi-conducteur composé I₂-II-IV-VI₄ quaternaire, qui se compose de matériaux abondant set non toxique, est un nouveau type d'absorbeur pour les cellules solaires à couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS₂ chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre.

Actuellement, elle est considérée comme la meilleure cellule solaire à base de CZT(S-Se) a un rendement de 12.6 % et un gap de 1.13 eV alors que le rendement théorique maximum pour ce gap est proche de 32 %. La comparaison avec une cellule solaire à base de CIGS a de très bonne performance, avec un rendement jusqu'à 20.3 %. Le rendement est toutefois moyen, tandis qu'on ne peut pas encore définir sa durée de vie, ni le coût de ces panneaux solaires [32,33].

➤ Les avantages et les inconvénients des couches minces

Elles présentent les avantages suivants :

- Un fort potentiel de réduction des coûts liés à des processus de fabrication peu onéreux : utilisation de verre de faible qualité ou de polymères comme substrat, sur lesquels on dépose une mince couche active.

- Une flexibilité de mise en œuvre des matériaux, notamment avec l'utilisation de substrats souples.
- La possibilité d'obtenir des cellules semi-transparentes.
- Les principaux.
 - **Inconvénients sont**
- Le rendement encore faible.
- La rareté de certains matériaux.
- La toxicité de certains matériaux.

I.7.3. Autre technologies :

Les laboratoires technologiques sont sans cesse à la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs afin de créer les cellules photovoltaïques de demain.

I.7.3.a) Les cellules III-V multi jonctions

Le secteur des appareils multi-jonctions dits de "troisième génération" permet d'accéder à une production record dans le secteur de l'énergie photovoltaïque, mais seulement en application du temps à l'espace. Cette technique est basée sur l'utilisation de plusieurs cellules différentes bandes interdites, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Ce utilise des structures basées sur la pile pour un rendement maximal composés III-V en épitaxie. Ces appareils (parfois appelés "tandem") fonctionnent déjà, et rendement de 32 % grâce au système à triple jonction GaInP/GaAs/Ge spectres standards [31]. Grâce au système de concentrateur, peut être multiplié L'énergie solaire reçue par la batterie, obtient même plus de 40% de la production. Cette technologie constitue un record absolu en conversion photovoltaïque [34].

I.7.3.b) Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel) :

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé au début des années 1990 des cellules solaires qui fonctionnent sur un principe différent de celui décrit au paragraphe précédent [35]. Ces cellules sont constituées d'électrolytes, de colorants et de semi-conducteurs à base d'oxyde inorganique. Pour une cellule de 1 cm², le meilleur rendement certifié rapporté est de 10,4 % [31]. Les tests de stabilité effectués indiquent une durée de vie de la batterie de 20 ans.

Cependant, en raison de la fuite possible de l'électrolyte liquide, il a été remplacé par l'électrolyte solide et son rendement a chuté à 6,7 %.[36]

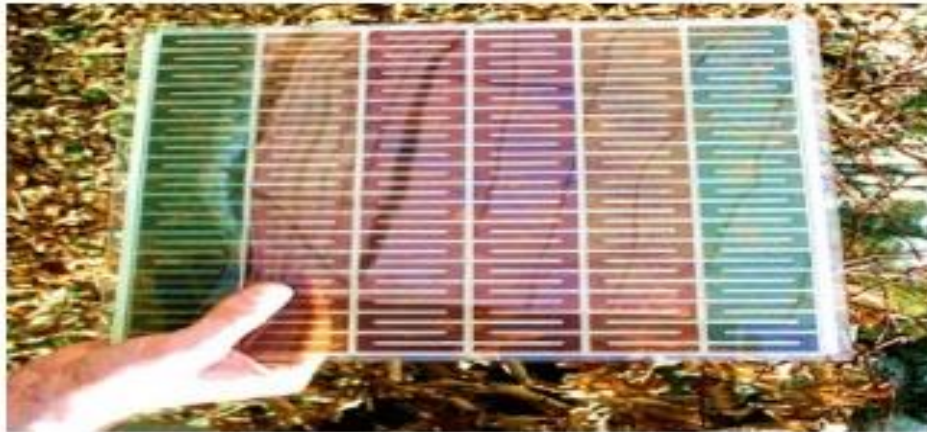


Figure I.19:Les cellules de Grätzel

1.7.3.c) Les cellules photovoltaïques organiques :

Les produits de cellules solaires organiques ont été largement étudiés pour leur capacité à être des générateurs et des systèmes de traitement légers et rentables. Les cellules sont appelées organites ou polymères car elles sont composées de composants entièrement organiques de la couche active de la cellule, tels que des polymères et des composés à petites molécules [37]. Les cellules solaires organiques peuvent contenir une variété de structures standard, y compris des structures bicouches et hybrides [38, 39].

L'engouement exceptionnel généré par ces cellules provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligentes.

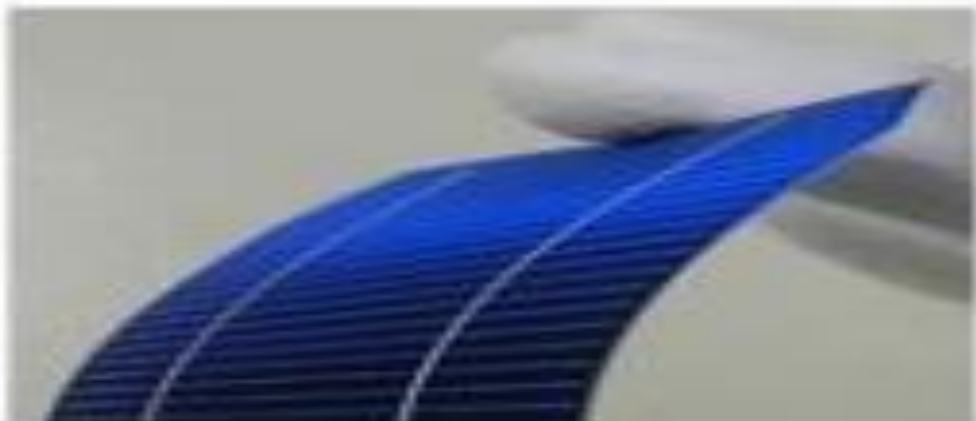


Figure I.20:cellules photovoltaïques organiques.

1.7.3.d) Les cellules à pérovskites :

Ce sont des cellules composées d'éléments hybrides organiques-inorganiques à structures pérovskites [40]. C'est un nouveau type de cellule photovoltaïque qui n'a pas encore quitté le laboratoire. Les cellules solaires en pérovskite d'aujourd'hui sont une alternative intéressante aux cellules en silicium qui dominent le marché aujourd'hui. Malgré ces propriétés, les cellules en pérovskite ne peuvent concurrencer les cellules à base de silicium car elles se dégradent à partir de 40°C et deviennent instables lorsque l'humidité dépasse 35%. Les chercheurs ne sont donc pas toujours intéressés à trouver de meilleurs rendements, mais ils cherchent également à améliorer la stabilité de ces cellules. [41]



Figure 1.21:les cellules en pérovskite.

Référence

1. Sadi Mohammed El Amine & Hamlat Zohra, « L'impact Des Energies Renouvelables Sur Le Réseau Electrique Ouest Algérien 220 KV » Mémoire de de Master (LMD) Spécialité : Système Energétique, Filière : Génie Electrique. Université Dr .Tahar Moulay de Saïd à Faculté de Technologie. 2013-2014.
2. HadjabMoufdi, «Développement des performances d'un système Photovoltaïque » Mémoire de magister, Electronique, Matériaux et Composants": Matériaux et Composants Optoélectronique .Université DjillaliLiabès –Sidi Bel-Abbès Faculté des Sciences de l'Ingénieur (2011).
3. Alan L.FahrenbruchH.bube (Fundamentals of Solar cells photovoltaic solar energy Conversion) ACADEMIC PRESS A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich , Publishers New York London Paris San Diego San Francisco São Paulo Sydney Tokyo Toronto .page 9 (1983)
4. A. RICAUD. Photopiles solaires - de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés. Edition ISBN, 1997.
5. Wang H, Xu F. Flexible global carbon pricing study: A new method to establish the international cooperation on reducing carbon emission. 10th Int Power Energy Conf IPEC (2012), 300–4
6. Angel Cid Pastor « Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques ».Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
7. B. Equer, ‘’ Energie solaire photovoltaïque (volumel : physique et technologie de la conversion photovoltaïque) ‘’, 1ère édition, ELLIPES, Paris, 1993.
8. NarimenDebili, « Etude et optimisation en environnement Matlab/Simulink d'un système de pompage photovoltaïque », mémoire de magister, université Constantine 1, 2015

9. AssiaZardoudi, Rachid Chenni, « Etude de l'influence des différents paramètres sur un module photovoltaïque », science et technologie A_N°41, juin 2015,49-54, université Constantine 1, 2015.
- 10.A. Ricaud, Photopiles solaires, 1ère édition, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
- 11.Petibon Stéphane « Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- 12.Labouret,M. Viloz, „ Energie Solaire Photovoltaïque“, 2ème édition, 2003-2005, pp. 67.85.
- 13.NichiporukOleksiy «Simulation, fabrication et analyse des cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigites», Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- 14.Daniel Lincot, ‘‘Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d'application à l'habitat‘’, EDP Sciences, (2011), ISBN : 978-2-7598-0642-3, p. 127.
- 15.Daniel Lincot, ‘‘La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire‘’, découverte n° 344 – 345 janvier - février (2007).)
- 16.Dr. BELAID LALOUNI Sofia, cour énergie solaire photovoltaïques, 2004/2015.
- 17.V.V. Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, J. A./L. Selvaraj, ‘‘Progress in solar PV technology: Research and achievement,’’ Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.20, 443–461, 2013.
- 18.T. Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies (Doctoral dissertation, Paris 11). (2014).
- 19.N. Benadla, Etude comparative de différentes cellules photovoltaïques à contacts arrièresinterdigités (Doctoral dissertation).
- 20.H. Belghitri ,« Modélisation, simulation et optimisation d'un système hybride éolien-photovoltaïque » mémoire de magister, 2009.
- 21.J.-C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579

22. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 48). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24(7) :905–913, July 2016. 1, 2, 14, 15, 16, 17, 89, 90, 110, 111
23. J.C.MULLER, " Améliorations attendues avec les nouvelles technologies PV. ", 2007, disponible sur l'adresse : <http://reglisse.bretagne.ens-cachan.fr/>
24. Z. BENMOHAMED, M. REMRAM. « Effect of dislocation density on the efficiency of multicrystalline silicon solar cells» Materials Science, an Interdisciplinary Journal of Physics, Chemistry and Technology of Materials Vol. 25, No. 1, 2007; pp. 243-249 ISSN 0137- 1339 Index No. 375675
25. A.R. Peaker, V.P. Markevich, Photovoltaic Power Generation: The Impact of Nano-Materials, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2008, pp. 181-200.
26. B. von Roedern, H.S. Ullal, in: Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 161 (2008).
27. CHAOUA Makhlof Effet des couches conductrices et transparentes sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂ (2014).
28. M. A. Contreras, B. Egaas, 353. 737(1991).
29. Loïc Bailly, " Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface ", thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2010).
30. P.Jackson, D. Hariskos, E.Lotter, S.Paetel, R.Wuerz, R.Menner, W.Wischmann, M. Powalla, "New world record efficiency for Cu (In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% ", progress in photovoltaic: Research and Applications, 19(7): 894-894, November (2011).
31. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, " Solar cell efficiency tables (Version 31)", Progress in Photovoltaic: Research and Applications, 16, 61, (2008).
32. H.Wanga, J.Bell, "Thin film solar cells based on Cu₂ZnSnS₄ absorber", Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane QLD 4001, Australia, (2011).

33. Guo, Q.; Ford, G. M.; Yang, W.-C.; Hages, C. J.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 105, 132–136
34. R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif et N.H. Karam, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 183516
35. B. O'Regan et M. Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737
36. P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13590
37. AZZOUZI G. Study of siliconsolarcells performances using the impurityphotovoltaiceffect 2014.
38. Green MA, Dunlop ED, Levi DH, Hohl-Ebinger J, Yoshita M, Ho-Baillie AW. Solarcellefficiency tables (version 54). *Progress in photovoltaics: research and applications* 2019;27:565-75.
39. Woods KW. *SolarEnergy Conversion and Control UsingOrganicPhotovoltaicCells* (2013).
40. M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N.Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie. Solarcellefficiency tables (Version 55). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2020, 28, 3–15
41. Zouhair El Jouad. Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. *Physique [physics]*. Université d'Angers, 2016. Français. NNT: 2016ANGE0022. tel-01443621



Chapitre II

Méthodes

&

Concepts

II.1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux s'intéressent principalement à la compréhension et à l'exploitation des propriétés des systèmes électroniques et nucléaires en interaction. Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), un type de méthode ab initio, un outil de prédiction des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Il était principalement intéressé par la résolution des équations de la mécanique quantique, en particulier selon l'équation de Schrödinger, qui est mathématiquement difficile à résoudre, et pour surmonter cela, plusieurs approximations ont dû être faites.

II.2. Equation de Schrödinger à un électron:

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger, appelée l'équation de Schrödinger. Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [1]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Où H est l'hamiltonien du système, ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde du cristal.

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

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

Tel que T_e est l'énergie cinétique des électrons, T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, V_{n-n} est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux. Pour un système ayant M noyaux et N électrons, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{I>J}^M \frac{1}{r_{IJ}} \quad (\text{II-3})$$

La mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction ; on doit faire des approximations. Dans cette optique plusieurs méthodes furent élaborées afin de simplifier la résolution d'un problème à un corps. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est la première simplification (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [3], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger (II.1). Grâce à cette approximation les noyaux sont fixes, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît $T_n = 0$ et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante $V_{n-n} = Cs$. Alors à partir de la relation (II.2). On définit le nouveau Hamiltonien nommé L'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_e - n + V_e - e \quad (\text{II-4})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_i^{N_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,N_e} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-6})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

II.4. Approximation de Hartree-Fock:

C'est la première approximation non perturbatrice qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger. L'approximation de Hartree-Fock [4,5] et donc une méthode vibrationnelle dans laquelle on cherche les fonctions individuelles qui conduisent à l'énergie de liaison la plus basse. La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, \dots, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-7})$$

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H_i = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II-8})$$

Tel que :

$U_i(r_i)$: L'énergie potentielle de l'électron (i).

$V_i(r_i)$: Le champ effectif de Hartree.

Ce dernier est composé de deux contributions :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \frac{1}{r-R} \quad (\text{II-9})$$

Et
$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II-10})$$

D'une façon plus :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II-11})$$

Avec ce potentiel effectif, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = E\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-12})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [5], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6]. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

$$\psi(\vec{r}_1\vec{s}_1, \vec{r}_2\vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{s}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \overline{\psi_1(\vec{r}_2\vec{s}_2)} & \dots & \dots & \overline{\psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{s}_{N_e})} \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{s}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{s}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

La fonction ψ donnée par l'équation (II-13) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule. Cette équation doit être résolue par itération pour obtenir une solution auto-cohérente mais cette résolution n'est pas une tâche facile surtout si le nombre N est très grand, l'approximation H-F conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde.

Elle tient compte de l'énergie d'échange mais ignore la corrélation qui existe entre les électrons. Le terme de corrélation va apparaître dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable, elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour les systèmes dépassant les petits ensembles de molécule.

II.5. *L'approximation de Thomas-Fermi :*

Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Il est attractif d'utiliser cette densité car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8], mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham.

II.6. *La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :*

La théorie fonctionnelle de la densité (que nous appellerons densité en anglais théorie fonctionnelle) [9-10] est devenue un outil au cours des dernières décennies. Cette théorie joue un rôle très important dans la méthode utilisée pour la recherche décrire et analyser les propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes. Notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Cette théorie fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964[9] puis Kohn et Sham en 1965[11].

II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur deux théorèmes de base qui ont été mentionnées et prouvées auparavant par Hohenberg et Kohn. [9]

II.6.1.a) Premier Théorème:

Dans une première partie Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieure est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamentale de la densité électronique, Ainsi toutes les quantités physiques concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de ρ :

$$E = E(\rho) \quad (\text{II-14})$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.

II.6.1.b) Deuxième théorème:

Par la suite, *Kohn et Sham* [11] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Ils ont défini l'énergie totale comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Tel que:

$T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel externe. Ils ont montré aussi, que la densité exacte de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II-16})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-17})$$

Dans ce contexte la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle. Autrement dit on a

besoin de proposer une formule pour E_{xc} , alors on y est obligé de passer par des approximations.

Donc on peut conclure que premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle elle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

II.6.2. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et de corrélation pour pouvoir faire le calcul, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales.

II.6.2.a) Approximation de la densité locale (LDA) :

Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'approximation de densité locale LDA en transformant la DFT, une théorie multi-corps exacte en une théorie d'approximation conviviale, basée sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale de ρ . Elle remplace donc le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [12, 13].

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-18})$$

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

II.6.2.b) L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans LDA, nous utilisons la connaissance de la densité au point \mathbf{r} , tandis que dans la véritable densité du système n'est pas uniforme dans l'espace, il serait donc plus approprié d'apporter une correction à cette fonctionnelle qui tient compte du taux de variation de $\rho(\mathbf{r})$.

La GGA (Generalized gradient approximation) [14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme suivante:

$$\mathbf{E}_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}[n, \nabla n] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-19})$$

La GGA est donnée pour différentes para métrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [14-15]. L'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [16, 17]

II.6.2.c) Le formalisme de l'approximation mBJ :

L'approximation de Tran et Blaha notée mBJ [18] est une version modifiée de l'approximation de Becke et Johnson. Comparée aux méthodes de calcul les plus couramment utilisées telles que LDA, GGA-PBE, etc., cette dernière prouve rapidement son efficacité. Tran et Blaha proposent une version modifiée de l'approximation de Becke et Johnson dans leur article au format :

$$v_{x,\sigma}^{mbj}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}}} \quad (\text{II-20})$$

Avec :

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

$\rho_\sigma(\mathbf{r})$ Représente la densité des électrons.

$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}$ Représente la densité de l'énergie cinétique avec :

$$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-22})$$

$$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II-23})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [18], qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par les pores d'échange. Le terme x dans l'équation (II.24) est déterminé par $\rho_\sigma(\mathbf{r}), \nabla \rho_\sigma(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r}), et t_\sigma(\mathbf{r})$; exposant σ signe de spin.

En calculant des termes en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-24})$$

Dans l'équation (II.25), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ [17] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-25})$$

La principale modification est le niveau auquel le paramètre "c" apparaît dans la formule fonctionnelle. Notez que si nous prenons "c= 1", nous utilisons l'approximation de Becke et Johnson.

II.7. *Le cycle auto-cohérent :*

La solution est effectuée de manière itérative à l'aide d'une boucle itérative auto-cohérent. De manière cohérente, nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir figure II.1)

1. Commencez par la densité d'essai de la première itération.
2. Calculer la densité et le potentiel d'échange associé en un point.
3. Résolvez l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculez la nouvelle densité.
5. Vérifier les critères de convergence (en comparant les anciennes et les nouvelles densités).
6. Calculez différentes grandeurs physiques (énergie, force, etc.), le calcul est terminé.

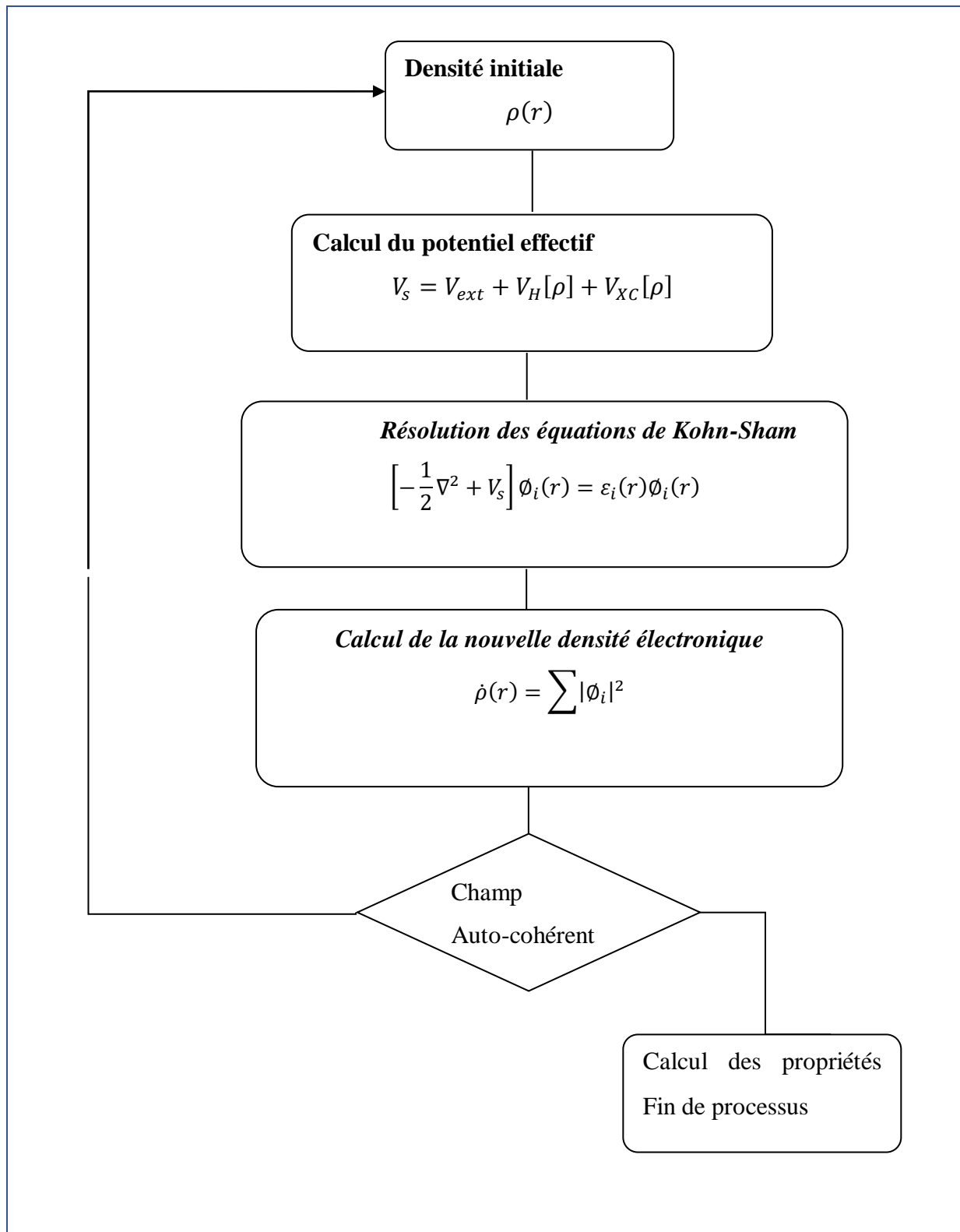


Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.8. Procédure d'auto-cohérence de calcul du potentiel:

Le cycle auto-cohérent se déroule alors comme suit On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{vj} . Pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H-\epsilon_i S)=0$. Ce potentiel est ensuite appliqué à l'équation de Kohn-Sham (II-26). La Nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé, on retourne à la première étape et on Mélange les deux densités de charge :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-26})$$

i : La i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

II.9. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.9.1. Introduction :

Pour une meilleure compréhension des propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques matériaux, plusieurs méthodes ont été développées pour calculer la structure électronique, et accessible à tout chercheur:

- ✓ Méthodes empiriques de calcul des résultats souhaités expérimental.
- ✓ Une méthode de calcul semi-empirique qui nécessite deux résultats données expérimentales et données de base.
- ✓ Méthodes ab-initio qui ne nécessitent que des données Fondamentaux.

Parmi ces méthodes on trouve la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linéarité Augmenté Plane Waves). Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [19] reprise ensuite par Andersen [20].

II.9.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater [19] a développé la nouvelle méthode APW (Augmenté Plane Wave) en 1937. L'idée de cette approche (APW) est de diviser les cellules primitives en deux catégories région:

- ✓ Au voisinage du noyau, le potentiel électrique et la fonction d'onde se présente sous la forme de "Muffin-Tin" (MT),
- ✓ Dans l'espace entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde peut être considérée comme lisse.

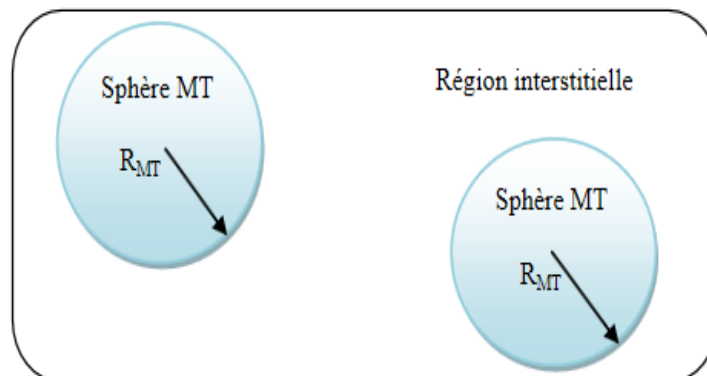


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Selon cette approximation, la fonction d'onde des électrons dans un cristal est développé dans différentes bases de données selon le domaine considéré : radial solutions équation de Schrödinger dans la sphère MT et onde plane dans le domaine Interstitiel figure (II.2).

Et la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(\mathbf{G} + \mathbf{K})\mathbf{r}] & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-27})$$

- Ω : Volume de la maille unitaire.
- Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.
- C_G et A_{lm} : Coefficients de développement.
- $U_l(r)$: Solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-28})$$

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin).

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation antérieure, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère, comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-29})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Cette approximation est très utile pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, de moins en moins satisfaisante à mesure que la symétrie diminue matériel. Afin d'assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, le coefficient A_{lm} doit être formulé à partir du coefficient C_G de l'onde plane existant dans la zone d'écart.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous avons trouvé :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G J_{l1}(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}}) \quad (\text{II-30})$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , donc les coefficients sont déterminé par le coefficient d'onde plane C_G . Le paramètre énergétique E_l est appelé coefficient de variation de la méthode APW. Par conséquent, la fonction notée G est

compatible avec la fonction radiale dans la sphère, nous obtenons donc l'onde plane améliorée APW. La fonction APW est simplement une solution à l'équation de Schrödinger de l'énergie E_l . Par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à la bande d'énergie de l'indice G, ce qui signifie que (pour le point k) ne peut pas être obtenu par simple diagonalisation, et il faut traiter le déterminant à long terme comme de l'énergie [21].

Parmi les difficultés de la méthode APW est l'asymptote ; les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, parmi ces dernières, on cite le travail d'Andersen. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieure des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [22] et par Andersen [23]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ 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 LAPW.

II.9.3. *La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :*

La méthode LAPW (Linear Augmented Plane Wave) développée par Andersen [24] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite Augmented Plane Wave (APW) développé par Slater (1937-1964) [25, 26]. Une nouvelle technique de résolution de l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW, de cette façon, nous pouvons traiter l'absorption moléculaire à la surface.

Par conséquent, la méthode LAPW assure la continuité du potentiel de surface de la sphère « Muffin Tin » MT, développe un potentiel sous la forme de :

$$U(r) \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

C'est de là que vient le nom de la méthode FP-LAPW "full potentiel LAPW".

II.9.3.a) Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères. La fonction U_l est définie dans la méthode APW et la fonction $U_l Y_{lm}(r)$. Les conditions suivantes doivent être remplies :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-32})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent la continuité avec l'onde plane venue de l'extérieur à la surface de la sphère MT. La fonction d'onde ainsi améliorée devient alors la fonction de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(\mathbf{G} + \mathbf{K})\mathbf{r}] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \in S \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

A_{lm}, B_{lm} : sont les coefficients correspondants aux fonctions U_l, \dot{U}_l respectivement.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-34})$$

Où $(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

$O((E - E_l)^2)$: signifie l'erreur quadratique énergétique, est une autre erreur sur les énergies de bandes de l'ordre de $O(E - E_l)^4$. Mais malgré cette erreur les fonctions LAPW, forment une bonne base permettant avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Résumant certains avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, nous notons que :

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte. Ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variable.

II.9.3.b) Les énergies de linéarisation (E_l):

Pour des meilleurs résultats, le choix du paramètre énergétique E_l doit se situer dans la bande d'énergie, car comme nous l'avons vu, l'erreur trouvée dans la fonction d'onde et dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FPLAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes [27].

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l . La méthode LAPW n'est adaptée au traitement des états de semi-cœur. La méthode LAPW+LO, établie par Singh [28] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

II.9.3.c) Détermination des fonctions de base :

La construction de la fonctionnalité de base de cette méthode se fait en deux étapes:

1. Déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$, Il existe deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et fonctions radiales relativistes.
2. Déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent de déterminer facilement le moment cinétique l_{MAX} et le coefficient G_{MAX} pour la représentation des ondes planes. La sphère MT est le rayon R_{MT} tel que: $R_{MT} * G_{MAX} = l_{MAX}$ qui est atteint en pratique [29].

II.9.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

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

II.9.4.a) La méthode LAPW+LO :

Il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [30, 31] et les éléments des métaux de transition [32, 33]. Une autre méthode plus intéressante appelée LAPW+LO [28], utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées LO, La solution consiste alors à ajouter à la base une orbitale localisée (LO) pour décrire ces états de semi-cœur :

$$\Psi_{\vec{r}}^{lm, \alpha, LO}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ \left(A_{lm}^{\alpha, LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, LO} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) \vec{r} \end{pmatrix} \in S_{\alpha}^{\vec{r} \in l} \quad (\text{II-35})$$

Où $E_l^{\alpha'}$ est choisit dans la zone d'énergie des états de semi-cœur. Les coefficients A, B, et C sont déterminés en normant la fonction d'onde et en imposant qu'elle soit nulle, ainsi que sa dérivée, sur S_{α} .

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α donné.

II.9.4.b) La méthode APW+lo :

Les fonctions dans la méthode APW ne sont pas suffisantes pour décrire correctement les fonctions propres $\Psi_{nk}(r)$ lorsque l'on s'éloigne des E_l^{α} . De sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. La méthode LAPW pallie à cet inconvénient en ajoutant un terme d'ordre supérieur aux fonctions radiales, mais au prix d'un coefficient supplémentaire, B qui est déterminé en imposant la continuité de la dérivée des LAPW sur S .

Sjösted, Nordström et Singh [34] apportent des améliorations en implémentant une fondation qui combine les avantages de la méthode APW et de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée "APW+lo" et correspond à une base indépendante de l'énergie

(tout comme la méthode LAPW+LO), qui ne nécessite qu'une énergie de coupure en onde plane légèrement supérieure à celle requise dans le cadre de la méthode APW.

- La base "APW+lo" est définie par l'association des deux fonctions d'onde suivantes :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(\mathbf{G} + \mathbf{K})\mathbf{r}] & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

- Des orbitales locales :

$$\Psi_{\vec{r}}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, lo} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) \vec{r} & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

La méthode la plus efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés, et des APW+lo pour des états localisés.

II.9.5. Le code Wien2k :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est la procédure de Wien2k, un code développé par les collègues Blaha, Schwarz et Luitz[35]. Il a été appliqué avec succès aux gradients de champ électrique [36,37], aux systèmes supraconducteurs à haute température [38], aux minéraux [39], aux surfaces de métaux de transition [40], aux oxydes non ferromagnétiques [41] et même aux molécules [42].

Il existe plusieurs versions du code WIEN, dont WIEN97 [42], qui a ensuite été amélioré en WIEN2K [43]. Wien2k se compose de différents programmes indépendants, qui sont liés via CSHEL SCRIPT qu'on décrit ci-dessous :

II.9.5.a) L'initialisation :

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure Rmt qu'on propose (Rmt = 2 u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure Rmt. Kmax(en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

II.9.5.b) *Le calcul auto-cohérent (ou self-consistent) :*

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

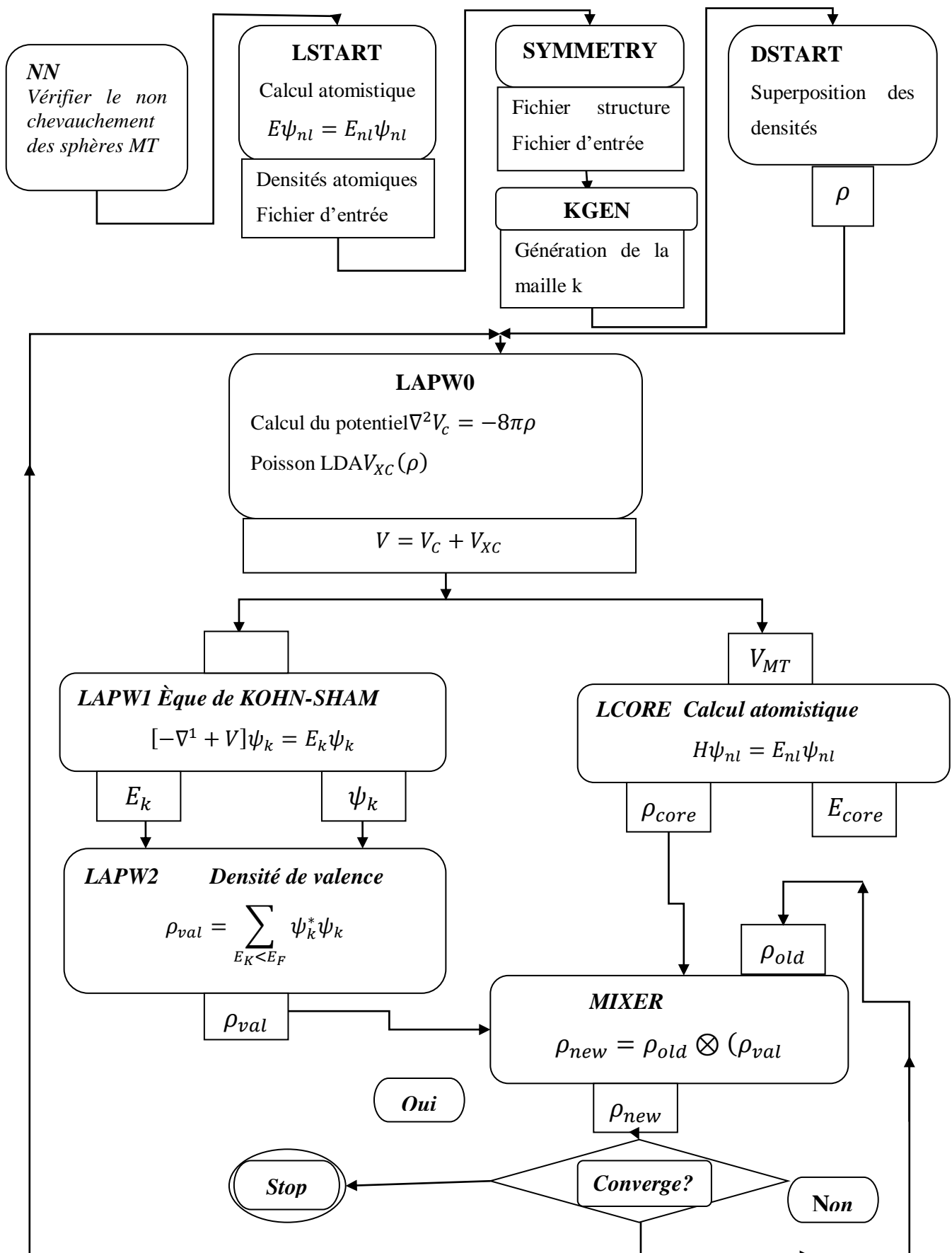


Figure II.3 : Organisation des programmes dans Wien2k.

Références

1. E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 385, 437 (1926)
2. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927)
3. *L.de Broglie*, *Ann. Physik* 3, (1925) 22.
4. D.R.Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
5. V.Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795(1930).
6. J.Slater, *Phys .Rev*, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
7. L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
8. E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
9. *P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
10. *R.M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.*
11. *R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989*
12. *W. Kohn, Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 12531266
13. *W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
14. *R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys.,* 61, 689 (1989).
15. *J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and MagneticProperties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim,*
16. *J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev.* 77, 3865 (1996).

17. J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
18. G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46, 9829 (1992).
19. A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).
20. Tran, F. and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 2009. 102 (22): p. 226401.
21. Becke, A.D. and M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 1989. 39(8): p. 3761-3767.
22. J. C. Slater, Wave Function in a Period, *Phys. Rev.* , Vol. 51, 1937
23. D. D. Koelling and G. O. Abrman, *J. Phys. F*, 5, 2041 (1975).
24. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
25. S.Bendaif, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, Université d'Annaba (2015).
26. C. SIFI. Thèse doctorat, Univ d'Annaba (2010).
27. D. Singh, *Phys. Rev.*, B 43, 6388 (1991).
28. P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
29. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991)
30. S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990)
31. D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991)
32. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992)
33. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
34. P. Blaha and K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 (Technical University, Vienna, 1997).
35. P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
36. P. Dufek, P. Blaha and K. Scharz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
37. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).

38. B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
39. B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
40. X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
41. B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun* 94,31(1996).
42. P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna,(1997).
43. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).



Chapitre III

Résultats

&

Discussions

III.1. Introduction :

Les matériaux chalcopyrites sont des prometteurs pour l'électronique, l'optoélectronique et la photonique en raison de son potentiel et de ses excellentes propriétés optoélectroniques, linéaires et non linéaires. Récemment, de tels matériaux ont été largement utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques à couches minces ou les cellules solaires à jonctions multiples [1-8]. Ces composés ont suscité une attention considérable en raison de leurs bandes interdites directes, de leurs coefficients d'absorption optique élevés et de défauts intéressants offrant des propriétés remarquables et prometteuses pour le photovoltaïque [1-8]. Par conséquent, nous nous spécialisons maintenant dans ce chapitre pour étudier les propriétés structurales (paramètres de réseau a , c) et les propriétés électroniques (structures de bande, densité d'états) des composés semi-conducteurs de ce type à savoir MgSiP_2 , MgGeP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ pour les applications photovoltaïques (cellules solaires) et optoélectroniques.

III.2. Détails de calcul :

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K [9] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [10] dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé à l'aide des deux approximations LDA [11] (l'effet de spin-orbite est négligé) et l'approche modifiée de Becke-Johnson mBJ (modifie Becke-Johnson) [12]. Pour obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une énergie de coupure $k_{max}=7/R_{mt}$ ou R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin, et puisque la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [13, 14].

Selon la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Sphères non superposées centrées sur chaque atome de rayon RMT.
- ✓ Espace vide (espace réservé).

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel électrique sont combinaison d'harmoniques sphériques autour de positions atomiques, c'est-à-dire dans une

sphère moule à muffins avec coupure (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ dans la série de Fourier de la région de l'écart (où R_{mt}^{min} est le rayon minimum de la sphère MT et K_{max} est la coupure du vecteur forme d'onde d'une onde plane).

Le rayon du moule à muffins (R_{MT}), exprimé en unités atomiques (u.a) le minimum transit. Les valeurs de R_{mt}^{min} que nous avons utilisées pour Mg, Si, Ge, P, sont 1.6, 1.7, 1.85 et 1.5 respectivement.

Cette sélection est basée sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la plupart des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (III.1).

<i>Elément</i>	<i>Nombre d'élections Z</i>	<i>Configuration électronique</i>
<i>Magnésium(Mg)</i>	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
<i>Germanium(Ge)</i>	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
<i>Silicium (Si)</i>	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
<i>Phosphore(P)</i>	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Tableau III-1 : Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopyrites $MgSiP_2$ et $MgGeP_2$

III.3. Propriétés structurales pour les composés $MgGeP_2$,

$MgSiP_2$ et $MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P_2$:

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (**II-IV-V2**) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale (quadratique) $\mathbf{a}=\mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, à groupe d'espace ($I\bar{4}2d$). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (Cu,..), un élément de la troisième colonne tel que (In ...), et d'un chalcogène, (Se...). Les composés ternaires $MgGeP_2$ et $MgSiP_2$ cristallisent dans la phase chalcopyrite (figure III-1) du groupe d'espace $I\bar{4}2d$ (n=122).

Les positions des atomes :

Mg (Ge/Si) P_2 :

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

Ge/Si: (0, 0, 1/2) ; (1/2, 0, 1/4)

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

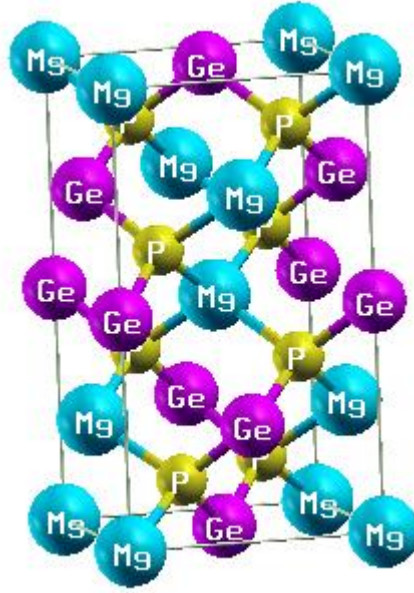


Figure III.1 : La structure chalcopyrite du $MgGeP_2$ utilisé dans ce travail.

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) [15] qui est donnée par l'expression suivante :

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume (V_0)

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

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

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

B' : La dérivée du module de compressibilité B :

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

Dans les figures (III.2, III.3, III.4) nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour les composés $MgSiP_2$, $MgGeP_2$ et $MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P_2$ sans spin polarisé. Les paramètres de mailles des deux matériaux parents $MgSiP_2$ et $MgGeP_2$ sont calculés par cette technique sont listés dans le tableau (III.2) comparés aux paramètres calculés précédemment par la méthode FP-LAPW ainsi qu'au

données expérimentales. On remarque que l'approximation utilisée (**LDA**), sous-estime les données calculées par rapport aux données expérimentaux.

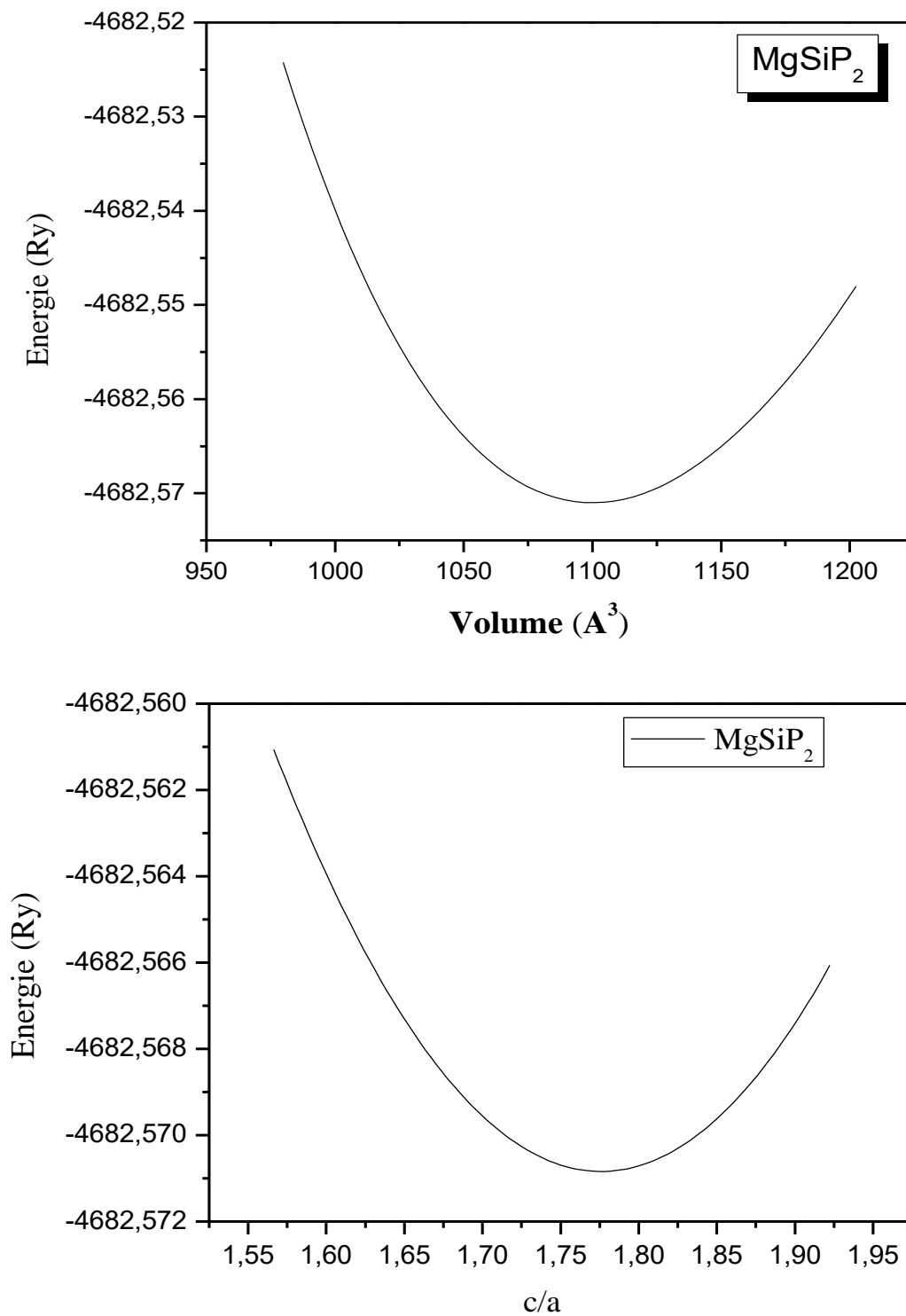


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau MgSiP₂.

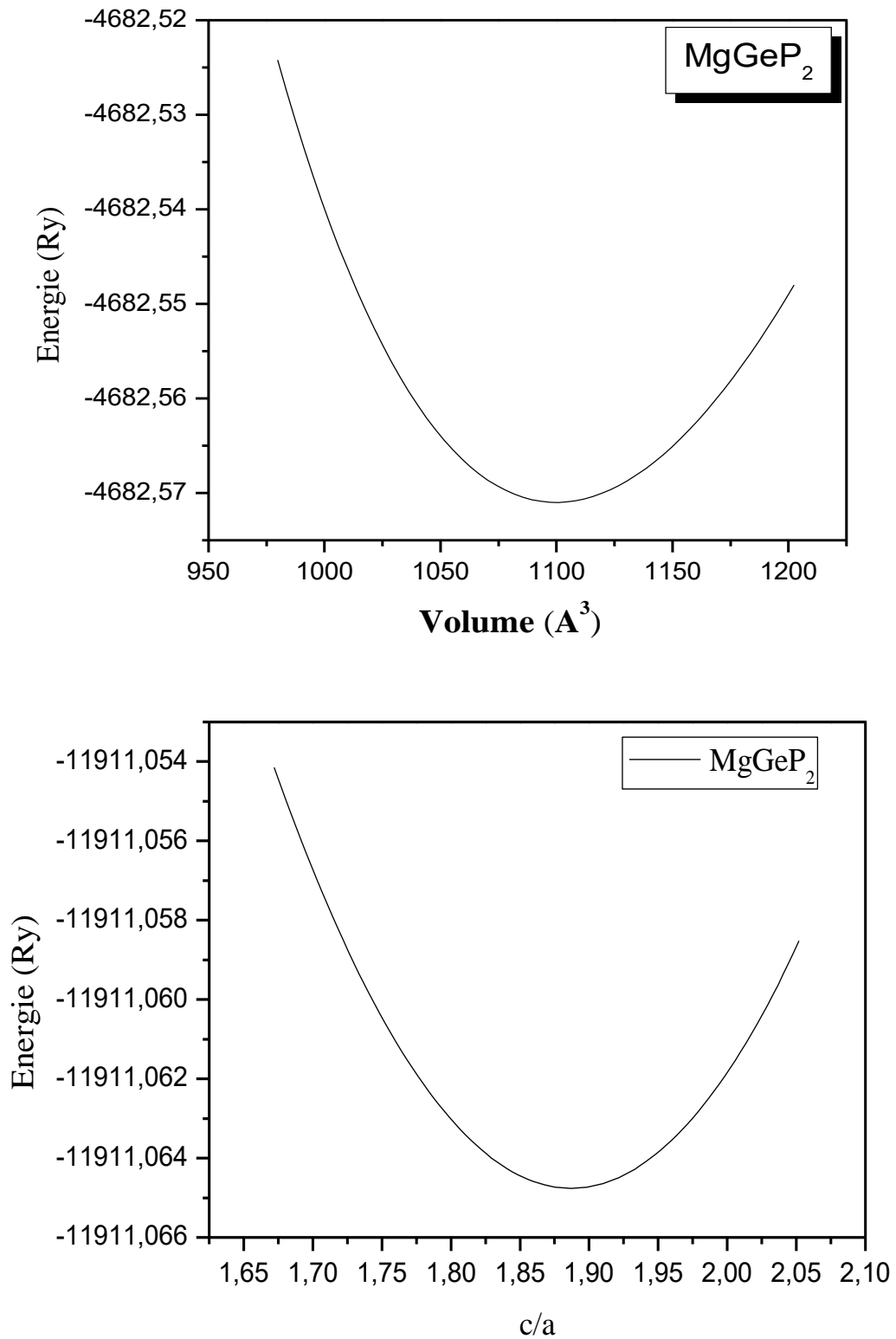


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau MgGeP₂.

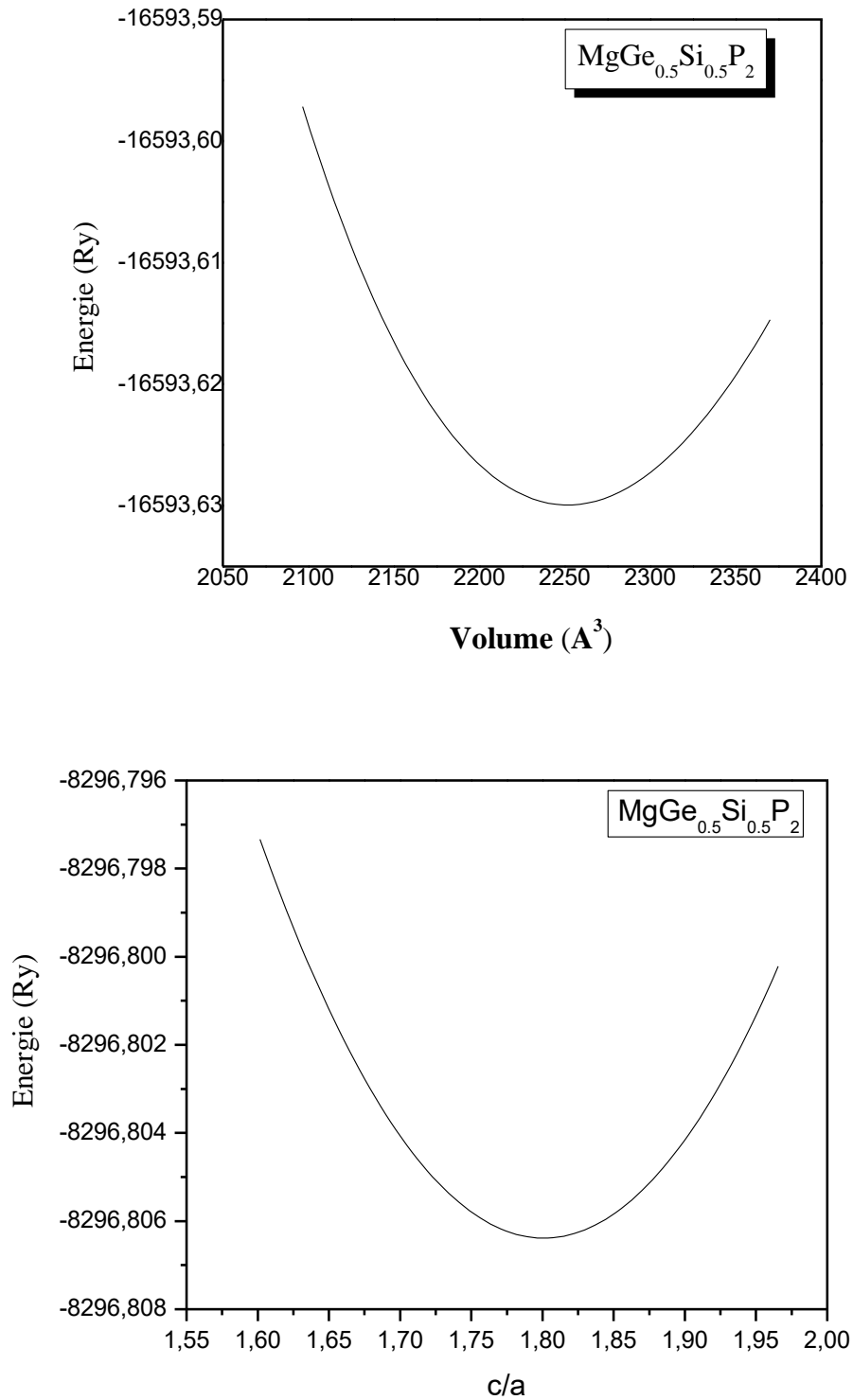


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$

Composé		a (Å)	c (Å)	U	B (Gpa)	B'
MgSiP₂	Nos calculs	5.684	10.07	0.26	83.562	4.735
	Autres	5.70 ¹⁶	9.408 ¹⁶		-	-
	Calcul	5.5 ⁶	10.946 ⁶		76.54 ⁶	4.941 ⁶
	Exp	5.61 ⁷	11.00 ⁷	0.247 ⁷		
MgGeP₂	Nos calculs	5.677	10.712		74.402	4.542
	Autres	5.652 ¹	10.115 ¹	0.30 ¹	-	-
	Calcul					
MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂	Nos calculs	5.688	10.399	0.28	78.9827	4.546

Tableau III-2: Les propriétés structurales des matériaux chalcopyrites MgSiP₂, MgGeP₂ et MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂

D'après les résultats présentés dans le tableau (III.2), on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés. Pour le composé MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂, on note l'absence de données expérimentales et théoriques. Donc, les valeurs obtenues sont des prédictions et peuvent servir de référence de travaux futurs sur ce matériau.

III.4. Propriétés électronique pour les composés MgGeP₂, MgSiP₂ et MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂:

L'analyse de la structure électronique des composés peut déterminer leurs propriétés précises des isolants, des conducteurs ou des semi-conducteurs et des connexions entre eux. Cette analyse permet de bien comprendre les différentes propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. En fait, la plupart des propriétés physiques directement liés aux propriétés électroniques. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états [15].

III.4.1. Les structures de bandes :

Pour un semi-conducteur, le spectre est caractérisé par la présence des bandes de valence et de conduction, les plus hauts et les plus bas de ceux-ci sont séparés par une bande ou un écart interdit, respectivement. La bande interdite est définie comme la distance qui

sépare le maximum de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction. Nos calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur l'approximation mBJ. Les structures de bande obtenue par les composés MgGeP_2 , MgSiP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ dans la phase chalcopyrite sont représentés sur les figures (III.5, III.6, III.7)

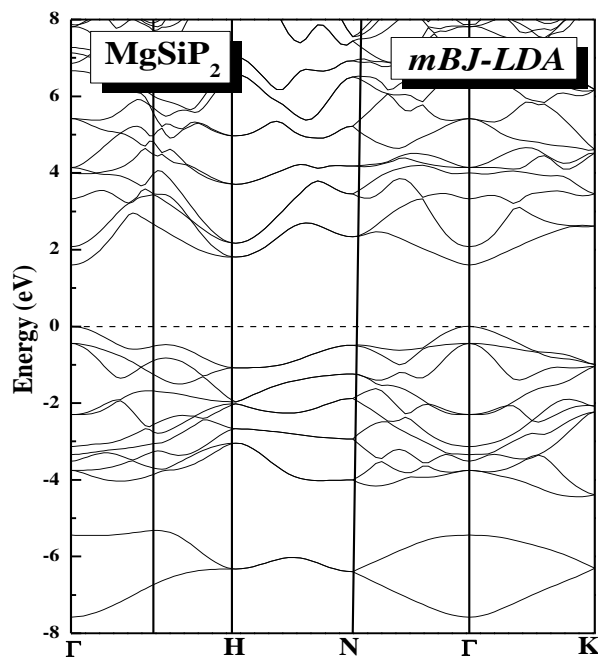


Figure III.5 : Structure de bande du MgSiP_2 relatives au sommet de la bande de valence.

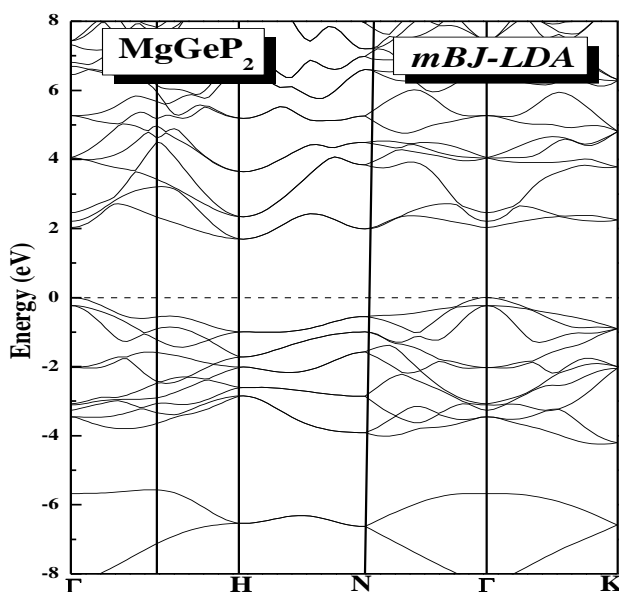


Figure III.6 : Structure de bande du MgGeP_2 relatives au sommet de la bande de valence.

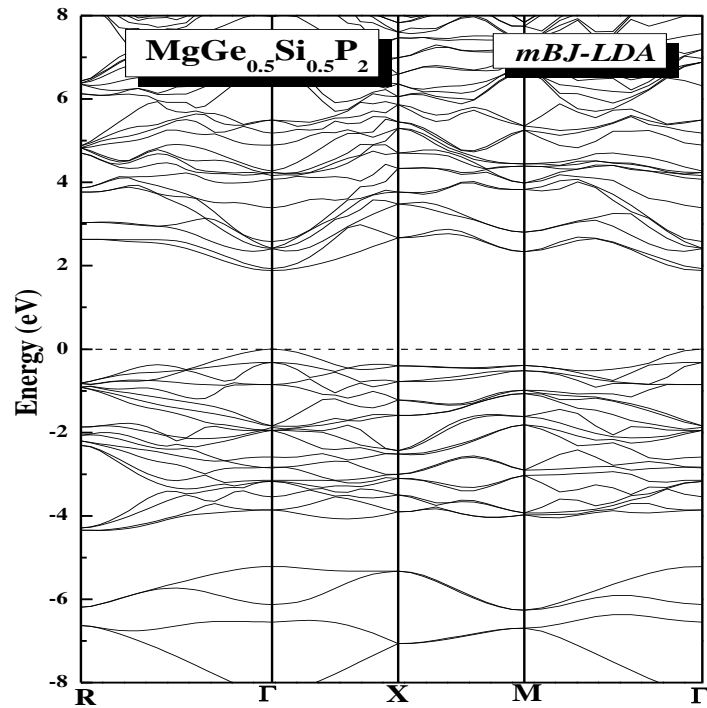


Figure III.7 : Structure de bande du $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ relatives au sommet de la bande de valence

Composé	Nos calculs (mBJ)	Expérimentale	Autre calculs
MgSiP_2	1.599	2.2 ¹	1.71 ¹
MgGeP_2	1.695	1.6 ¹	1.5 eV ¹⁷ (GGA), 1.6 eV ¹⁷ (EV) 1.39 ¹
$\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$	1.882	-	-

Tableau III-3 : Valeurs du gap d'énergie des trois composés calculées avec l'approximation Mbj comparées avec d'autres résultats.

III.4.2. La densité d'états électronique :

La densité d'état (DOS) est une grandeur physique importante à comprendre les propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées basée sur la connaissance de la densité d'états. Les figures (III.8, III.9, III.10) représentent la densité d'états totale et partielle des composés MgGeP_2 , MgSiP_2 et $\text{MgGe}_x\text{Si}_{1-x}\text{P}_2$ calculé par mBJ-LDA.

Pour le matériau MgSiP_2 :

- ✓ La première région est située entre -9.93 eV et - 9.20 eV. Cette région est dominé par les états **s** et **p** de (Mg), **p** de (Si) et **s** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Si).
- ✓ La deuxième région est située entre -7.40 eV et -5.20 eV. Cette région est dominée par l'orbite **s** de (Si) avec une très faible contribution de l'orbitale **p** de (Si), et **p** de (Mg).
- ✓ La troisième région est située entre -4.43 eV et 0.00 eV. Cette région est dominé par les états **s** et **p** de (Mg), **p** de (Si) et **p** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (P) et **s** de (Si).
- ✓ La quatrième région entre 1.82 eV et 8.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Si) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** et **p** de (P).

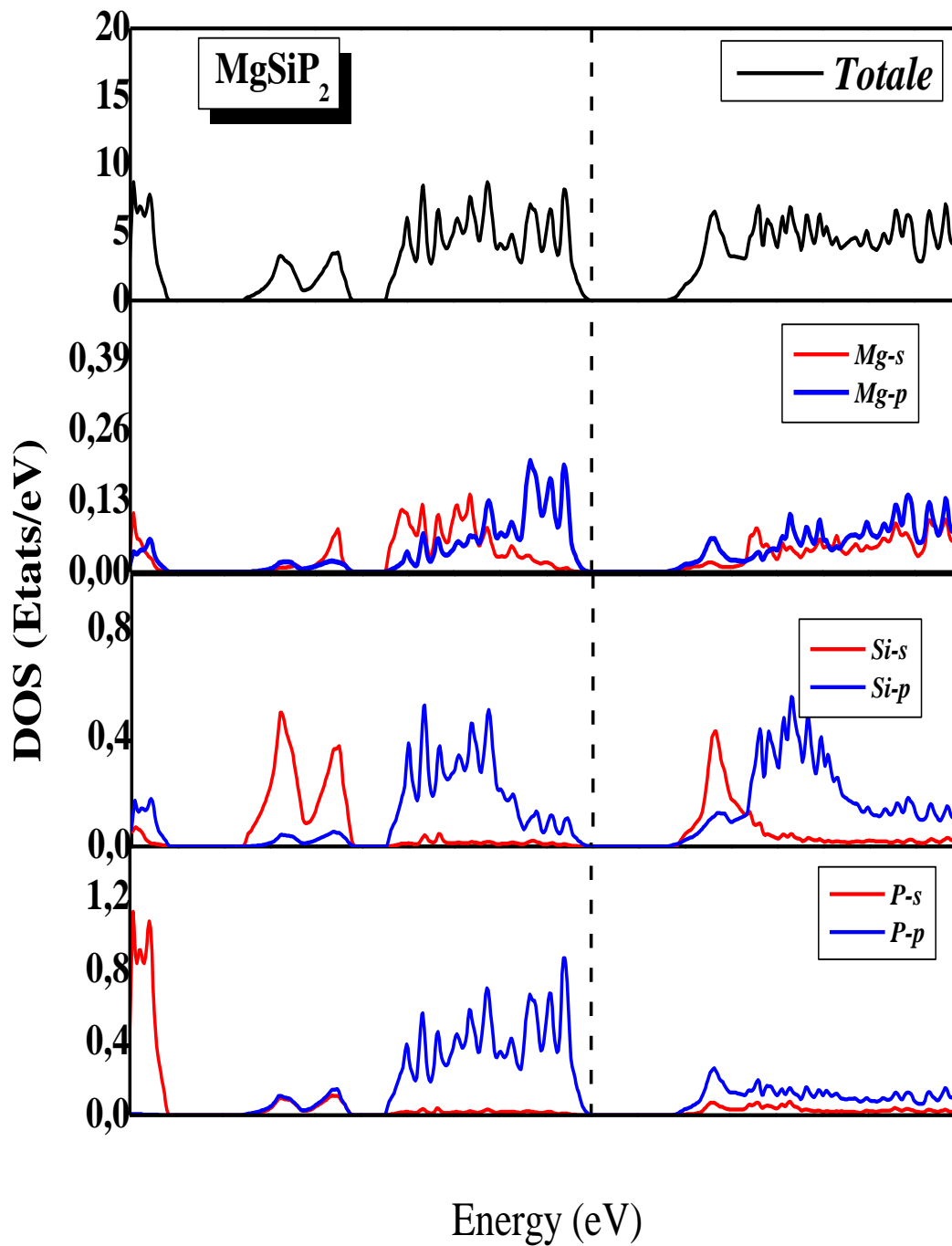


Figure III.8: Densités d'états totales et partielles du MgSiP₂ relatives au sommet de la bande de valence.

Pour le matériau MgGeP₂:

- ✓ La première région est située entre -9.96 eV et - 9.20 eV. Cette région est dominé par les états **s** et **p** de (Mg), **p** de (Ge) et **s** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Ge).
- ✓ La deuxième région est située entre -8.11 eV et -5.47 eV. Cette région est dominée par l'orbite **s** de (Ge) avec une très faible contribution de l'orbitale **p** de (Ge).
- ✓ La troisième région est située entre -4.35 eV et 0.00 eV. Cette région est dominé par les états **s** et **p** de (Mg), **p** de (Ge) et **p** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (P) et **s** de (Ge).
- ✓ La quatrième région entre 1.78 eV et 8.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Ge) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** et **p** de (P).

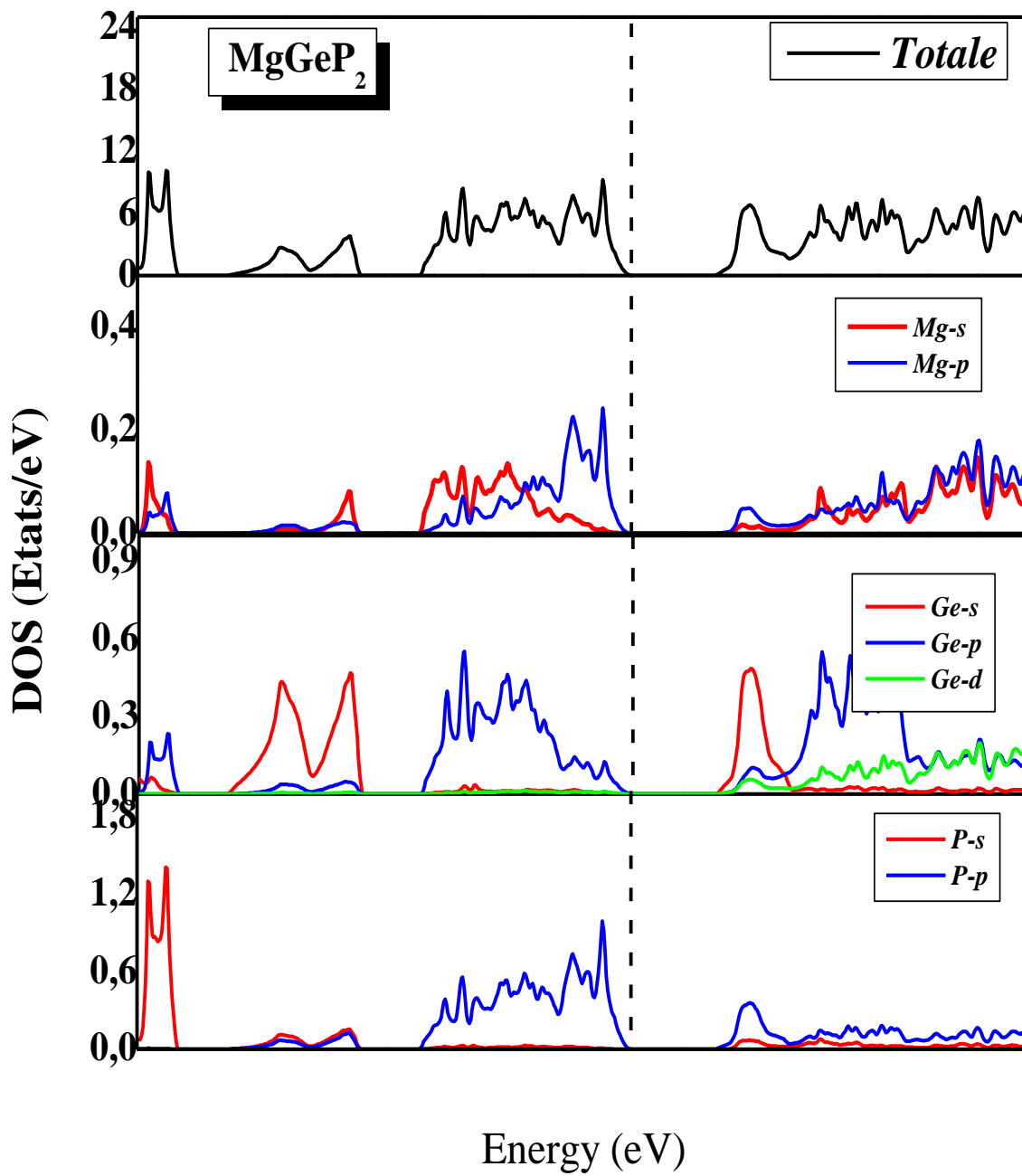


Figure III.9: Densités d'états totales et partielles du MgGeP₂ relatives au sommet de la bande de valence.

Pour le matériau $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$:

- ✓ La première région est située entre -9.95 eV et - 9.27 eV. Cette région est dominé par les états **s** et **p** de (Mg), **p** de (Ge) **p** de (Si) et **s** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Ge) et **s** de (Si).
- ✓ La deuxième région est située entre -7.59 eV et -6.44 eV. Cette région est dominée par l'orbite **s** de (Ge) **s** de (Si) avec une très faible contribution de l'orbitale **p** de (Si).
- ✓ La troisième région est située entre -6.04 eV et -5.22 eV. Cette région est dominé par les états **s** de (Si) et **s** de (Ge) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Mg) et **p** de (P).
- ✓ La quatrième région entre -4.24 eV et 0.00 eV. Cette région est dominé par les états **p** de (Ge) et **s**, **p** de (Mg), **p** de (Si) et **p** de (P) avec une très faible contribution de l'orbitale **p** de (P) et **p** de (Si).
- ✓ La cinquième région entre 2.06 eV et 8.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Si) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg) et la troisième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Ge) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** et **p** de (P).

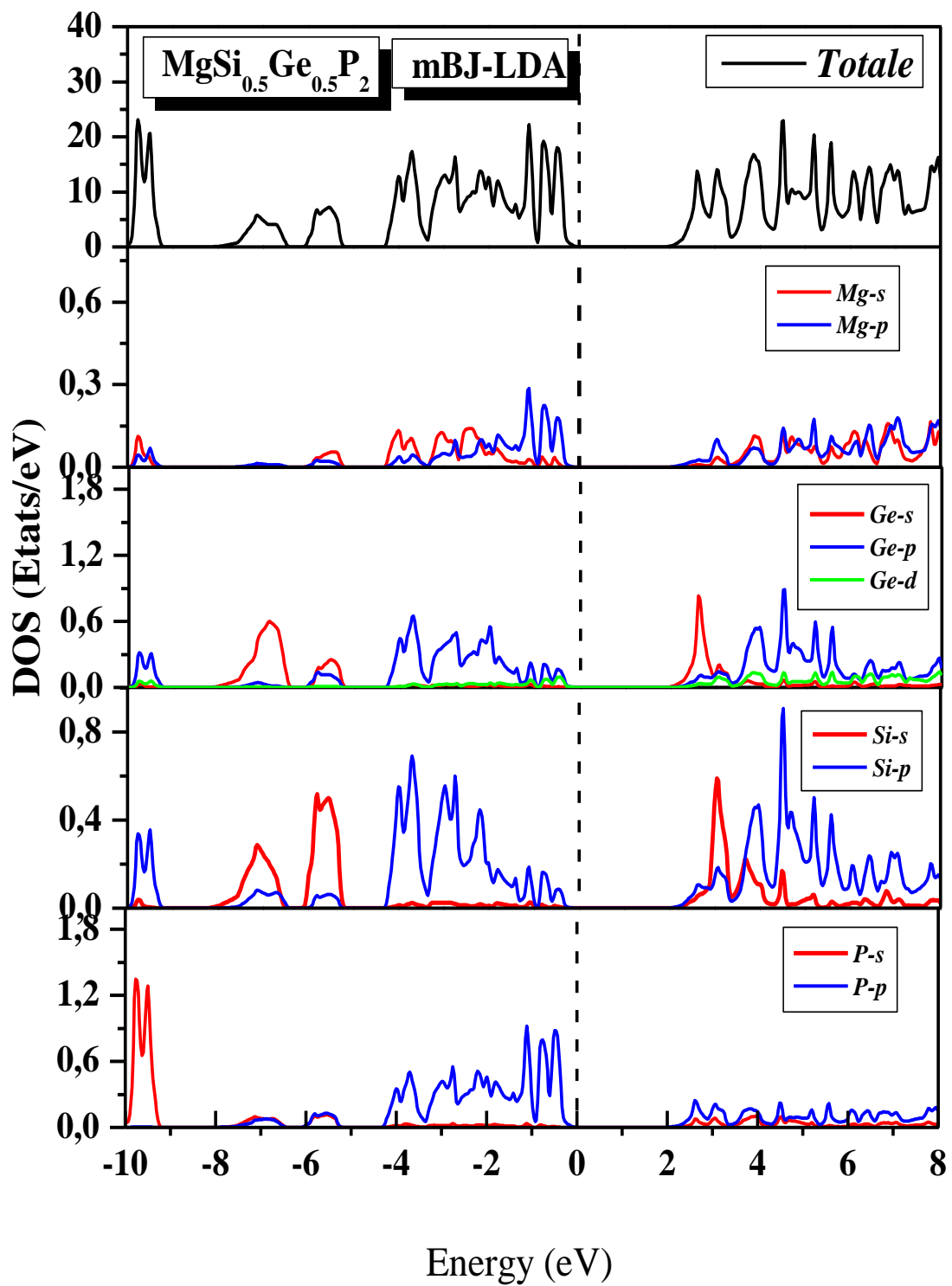


Figure III.10: Densités d'états totales et partielles du $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ relatives au sommet de la bande de valence.

Références

1. F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1568–1573
2. A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4549.
3. L.C. Tang, Y.C. Chang, J.Y. Huang, C.S. Chang, *Proc. SPIE* 7056 (2008) 705605.
4. J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors” Growth, Electronics Properties and Applications* Pergamon, Oxford, 1975.
5. M.V. Schilfgaard, T.J. Coutts, N. Newman, T. Peshek, *Appl. Phys. Lett.* (2010)143503-3.
6. G.S. Solomon, J.B. Posthill, M.L. Timmons, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1531–1533
7. A. Rockett, R.W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 81.
8. S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, S. Chao, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.Y. Jeong, G.C. Yi, *Solid State Commun.* 122 (2002) 165–167.
9. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
10. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136. 864 (1964).
11. J. P. Perdew and Y. Wang, *phys. Rev. B.* 45. 13244 (1992).
12. A. D. Becke and E. R. Johson, *J. Chem. Phys.* 124. 221101. (2006).
13. J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
15. F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 5390 (1994).
16. B. Kocak, et al. *Journal of Electronic Materials* 46, 247-264, (2017)
17. Sibghat-ullah et al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, (2014) 79–8



Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudiés les paramètres physiques des matériaux chalcopyrites en vue d'application photovoltaïques. Le choix des matériaux est une étape très importante et doit être étudié avant de commencer à étudier toute structure, nous avons choisi les matériaux MgGeP_2 , MgSiP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$.

Le calcul se fait par une méthode ab initio appelé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K. Pour déterminer les potentiels d'échange et de corrélation, nous utilisons les deux approximations de la densité locale (mBJ) et (LDA).

Nous résultat sont résumés comme suit, pour les propriétés structurales telles que les paramètres de réseau et (c , a , c/a) ainsi que les paramètres internes (u), l'approximation utilisée (LDA) sous-estiment les données calculées par rapport aux données expérimentaux et autres calculs.

Pour les propriétés électroniques, les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de symétrie Γ de 1.599 eV et 1.882 eV pour les deux matériaux chalcopyrites MgSiP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ respectivement et un gap indirect estimé à 1.69 eV pour le matériau MgGeP_2 , en exploitant l'approche mBJ. Il a été observé que l'approximation mBJ-LDA apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés semi-conducteurs ternaires et le composé quaternaire de types chalcopyrite étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les applications photovoltaïques. Et dans la perspective de ce travail, continuer à simuler Structures proposées pour optimiser différents paramètres de telles structures pour une bonne fabrication de ces cellules photovoltaïque.

Résumé

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique, en raison de leur potentiel et de ses excellentes propriétés électroniques, ainsi que des propriétés de l'optique linéaire et non linéaire. Récemment, ce type de matériau a été largement utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques à base de couches minces ou comme cellules solaires multi jonctions, parmi lesquelles figurent les matériaux semi-conducteurs. Nous avons la chalcopyrite de type II-IV-V2 qui a été largement utilisée ces dernières années dans la fabrication de cellules solaires à haut rendement et le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de. MgGeP_2 , MgSiP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ sont utilisés comme matériaux absorbants dans les cellules photovoltaïques. Pour cela, En s'appuyant sur la méthode FP-LAPW qui repose sur la théorie DFT dans le cadre du programme Wien2k, et en utilisant les approximations (mBJ-LDA) pour calculer et analyser les propriétés structurales, électronique des matériaux ci-dessus. Où nous avons trouvé un écart énergétique direct à $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ pour les deux composés MgSiP_2 et $\text{MgSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_2$ et un écart énergétique indirect à $(H \rightarrow \Gamma)$ pour le composé MgGeP_2 . Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et données acquises expérimentalement.

Mots clés :

Chalcopyrite, DFT, FP-LAPW, Photovoltaïque, propriétés électronique, propriétés structurales, cellule solaire, semi-conducteurs, LDA, mBJ.

Summary

Chalcopyrite is a promising material in the fields of electronics and optoelectronics, due to its potential and excellent electronic properties, as well as linear and nonlinear optical properties. Recently, this type of material has been widely used in photovoltaic solar cells based on thin films or as multi-junction solar cells, among which are semiconductor materials. We have type II-IV-V₂ chalcopyrite which has been widely used in recent years in the manufacture of high efficiency solar cells and the aim of this work is to study the structural and electronic properties of. MgGeP₂, MgSiP₂ and MgSi_{0.5}Ge_{0.5} are used as absorbent materials in photovoltaic cells. For this, relying on the FP-LAPW method based on the DFT theory under the Wien2k program, and using the approximations (mBJ-LDA) to calculate and analyze the structural and electronic properties of the above materials. We have found a direct energy gap at ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) for the two compounds MgSiP₂ and MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P₂ and an indirect energy gap at ($H \rightarrow \Gamma$) for the compound MgGeP₂. The results obtained were compared with other theoretical work and data acquired experimentally.

Keywords:

Chalcopyrite, photovoltaic, DFT, FP-LAPW, Solar cells, electronic properties, analyze the structural, semi-conductor, LDA, mBJ.

الملخص

إن الكالكوبيرايت هي مواد واحدة في مجالات الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية ، بسبب خصائصها الإلكترونية المحتملة والممتازة ، وخصائص البصريات الخطية وغير الخطية. يستخدم هذا النوع من المواد مؤخرًا على نطاق واسع في الخلايا الشمسية الكهروضوئية القائمة على الأغشية الرقيقة أو كخلايا شمسية متعددة الوصلات ، من بين هذه المواد شبه الموصلة ؛ لدينا الكالكوبيرايت من نوع $II-IV-V_2$ التي استخدمت على نطاق واسع في السنوات الأخيرة في تصنيع الخلايا الشمسية عالية الكفاءة والهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية لـ $MgSiP_2$ ، $MgGeP_2$ و $MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P_2$ المستخدمة كمادة ماصة في الخلايا الكهروضوئية. من أجل هذا، قمنا وباعتماد على الطريقة $FP-LAPW$ التي تستند إلى نظرية DFT ضمن برنامج الحساب $Wien2k$ وباستعمال التقريب ($mBJ-LDA$) لحساب و تحليل الخصائص البنيوية، الإلكترونية للمواد المذكورة أعلاه. حيث وجدنا فجوة طاقة مباشرة عند $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ بالنسبة للمركبين $MgSiP_2$ و $MgSi_{0.5}Ge_{0.5}P_2$ و فجوة طاقة غير مباشرة عند $(H \rightarrow \Gamma)$ للمركب $MgGeP_2$. تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع الأعمال النظرية الأخرى والبيانات المكتسبة تجريبياً.

الكلمات المفتاحية:

الكالكوبيرايت ، DFT ، mBJ ، LDA ، $Wien2k$ ، $FP-LAPW$ ، الخصائص الإلكترونية، الخلايا الشمسية، الخصائص البنيوية ، أشباه الموصلات .