

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



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique  
Département de Physique



Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico  
Mécanique et Métallurgique des Matériaux



# THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique  
Spécialité : Physique  
Option : Energie Renouvelable et Sciences des Matériaux

---

Présenté par

**MAMOUNI Yousra**

---

## **Propriétés optoélectroniques et magnétiques des chalcopyrites à base des métaux de transition pour des applications photovoltaïques**

---

Soutenue le .../ 02/ 2025 devant le jury composé de :

Pr. MESKINE Said.	Président	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. RAHAL Wassila Leila	Examinatrice	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. ABBAR Boucif	Examineur	Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès
Pr. BENNACER Hamza	Encadreur	Université Mohamed Boudiaf - M'sila,
Pr. BOUKORTT Abdelkader	Co-encadreur	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

## Dédicace

*Je dédie ce travail à toute ma famille, mes amis et tous ceux qui ont croisé mon chemin et m'ont encouragé. Votre présence et votre soutien ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Je dédie ce travail tout particulièrement à mon père, mon premier mentor, qui m'a transmis le goût du savoir et m'a toujours guidé vers l'excellence, dont l'amour inconditionnel et la confiance en moi m'ont donné la force de persévérer. C'est en grande partie grâce à lui que je suis parvenue à mener à bien ce projet.*

# Remerciement

C'est grâce à l'encadrement rigoureux de Monsieur Hamza Bennacer et de Monsieur Abdelkader Boukortt que j'ai pu mener à bien ce travail de recherche. Leur soutien constant, leurs conseils avisés et leur grande disponibilité ont été indispensables à la réalisation de cette thèse. Je les remercie sincèrement pour leur patience et leur encouragement tout au long de ce parcours. Un remerciement tout particulier s'adresse au professeur Said Meskine dont les enseignements ont été à la base de ma réflexion et m'ont donné l'envie de me lancer dans cette voie de recherche. Je remercie également monsieur Hassan Denaoui pour sa contribution à la réussite de ma publication.

## المخلص

يتجه العالم نحو مصادر الطاقة المتجددة، بما في ذلك الخلايا الشمسية الكهروضوئية. وتوفر الأخيرة جميع الخصائص اللازمة لتكون مرشحة جيدة لهذا البديل من الطاقة، أيضًا من وجهة نظر بيئية. ومع ذلك، فإن الاستخدام الواسع النطاق للطاقة الكهروضوئية مقارنة بمصادر الطاقة الأخرى محدود بسبب التكلفة المرتفعة نسبيًا للخلايا الشمسية وانخفاض كفاءتها. وي طرح سؤال مهم: ما هي المواد الجديدة المستخدمة لتطوير خلايا كهروضوئية جديدة؟ يحدث التحويل الكهروضوئي داخل المواد شبه الموصلة، والتي يمكنها إطلاق حاملات الشحنة الخاصة بها (الإلكترونات والثقوب) بعد امتصاص الفوتونات من الطيف الشمسي. تمت دراسة الكالكوبيريت المخلوط بالمعادن الانتقالية (Mn)، (Fe) الهدف الرئيسي الذي تم تناوله في هذا العمل هو المساهمة في تطوير IBSC كمواد متوسطة الحجم تعتمد على الكالكوبيريت المشوب ب-I-III-VI<sub>2</sub> أو II-IV-V<sub>2</sub> واستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وطريقة FP-LAPW مع تقريبات GGA-PBE و TB-mBJ التي يمكن أن تخبرنا عن الخصائص الجديدة لكالكوبيريت (X = Al، Ga، Cu، In و Y = S، Se، Te)، تم إنشاء التشويب لتحريض النطاقات الوسيطة بواسطة Mn و Fe التي تقسم فجوة الطاقة إلى نطاقين فرعيين، مما يمكن أن يزيد من كفاءة الخلايا الشمسية للتطبيقات الكهروضوئية. تمت مقارنة النتائج ببيانات نظرية وتجريبية أخرى.

## Résumé

Le monde s'oriente actuellement vers des sources d'énergie renouvelables, dont les cellules solaires photovoltaïques. Cette dernière offre toutes les propriétés nécessaires pour être une bonne candidate pour cette alternative énergétique, également d'un point de vue environnemental. Cependant, l'utilisation généralisée du photovoltaïque par rapport à d'autres sources d'énergie est limitée par le coût relativement élevé et le faible rendement des cellules solaires. Une question importante se pose : quels nouveaux matériaux sont utilisés pour développer de nouvelles cellules photovoltaïques ? La conversion photoélectrique se produit au sein des matériaux semi-conducteurs, qui peuvent libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) après avoir absorbé des photons du spectre solaire. La chalcopyrite mélangée à des métaux de transition (Mn, Fe) a été étudiée. L'objectif principal abordé dans ce travail est de contribuer au développement de l'IBSC en tant que matériau massif à base de chalcopyrite dopée I-III-VI<sub>2</sub> ou II-IV-V<sub>2</sub>. En utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ qui peuvent nous informer sur les nouvelles propriétés de la chalcopyrite CuXY (X = Al, Ga, In et Y = S, Se, Te), un dopage pour induire des bandes intermédiaires a été créé par Mn et Fe qui divisent le gap principal en deux sous-bandes, ce qui peut augmenter l'efficacité des cellules solaires pour les applications photovoltaïques. Les résultats ont été comparés à d'autres données théoriques et expérimentales.

## **Abstract**

The world is moving towards renewable energy sources, including photovoltaic solar cells. The latter offers all the necessary properties to be a good candidate for this energy alternative, also from an environmental point of view. However, the widespread use of photovoltaics compared to other energy sources is limited by solar cells' relatively high cost and low efficiency. An important question arises: What new materials are used to develop new photovoltaic cells? Photoelectric conversion occurs within semiconducting materials, which can release their charge carriers (electrons and holes) after absorbing photons from the solar spectrum. Chalcopyrite mixed with transition metals (Mn, Fe) has been studied. The main objective addressed in this work is to contribute to developing IBSC as a bulk material based on I-III-VI<sub>2</sub> or II-IV-V<sub>2</sub> doped chalcopyrite and using density functional theory (DFT) and FP-LAPW method with GGA-PBE and TB-mBJ approximations that can inform us about the new properties of CuXY chalcopyrite (X = Al, Ga, In and Y = S, Se, Te), doping to induce intermediate bands was created by Mn and Fe that split the energy gap into two sub-bands, which can increase the efficiency of solar cells for photovoltaic applications. The results were compared to other theoretical and experimental data.

## Table de matière

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciement</i>	<i>ii</i>
<i>Résumé</i>	<i>iii</i>
<i>Table de matière</i>	<i>1</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>2</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>3</i>

<b>Introduction générale</b> .....	<b>4</b>
------------------------------------	----------

### **CHAPITRE I :**

#### **Aperçu sur les matériaux chalcopyrites.**

<b>I.1 Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2 Les chalcopyrites</b> .....	<b>8</b>
I.2.1 Les familles des chalcopyrites.....	8
I.2.2 Les chalcopyrites de type I-III-VI <sub>2</sub> et II-IV-V <sub>2</sub> .....	9
<b>I.3 La structure cristalline des matériaux chalcopyrite</b> .....	<b>15</b>
I.3.1 La zone de brillouin et surface .....	17
I.3.2 La structure des chalcopyrites de type III-III-V <sub>2</sub> et III <sub>2</sub> -V-V.....	19
I.3.3 Les chalcopyrites effectives (defect chalcopyrites) .....	20
<b>I.4 Matériaux chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub></b> .....	<b>21</b>
<b>I.5 Les propriétés des matériaux chalcopyrite Cu-III-VI<sub>2</sub></b> .....	<b>22</b>
I.5.1 Propriétés électroniques.....	23
I.5.1 a) Structure de bande d'énergie :.....	23
I.5.2 Propriétés électriques.....	24
I.5.3 Propriétés optiques.....	25
I.5.3 a) Influence de température.....	26
I.5.3 b) Influence de la composition.....	27
I.5.3 c) Influence de l'épaisseur.....	28
<b>I.6 Les matériaux chalcopyrites dopés</b> .....	<b>29</b>

## **CHAPITRE II :**

### **Aperçu sur les cellules solaires et les structures PV à band intermédiaire IBSC**

<b>II.1 Introduction</b> .....	32
<b>II.2 Les cellules photovoltaïques</b> .....	32
II.2.1 Le concept d'une cellule photovoltaïque .....	33
II.2.1 a) L'absorption optique .....	34
II.2.1 b) La collecte des porteurs.....	35
II.2.2 Les caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque (PV).....	35
II.2.3 Les composés d'une cellule photovoltaïque .....	37
II.2.4 Les différents types des cellules photovoltaïques.....	38
II.2.4 a) Les cellules photovoltaïques de la première génération.....	38
II.2.4 b) Les cellules photovoltaïques de la deuxième génération (les cellules à base des couches minces) .....	38
II.2.4 c) Les cellules photovoltaïques de la troisième génération.....	41
<b>II.3 Les chalcopyrites dans les cellules photovoltaïques</b> .....	42
<b>II.4. Les cellule solaire PV en bandes intermédiaire</b> .....	44
II.4.1 Le principe des bandes intermédiaires.....	44
II.4.2 l'effet des bandes intermédiaires dans une cellule solaire.....	45
II.4.3 principe de fonctionnement.....	46
<b>II.5. Conclusion</b> .....	48

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

<b>III.1. L'approche théorique de la DFT et la méthode FPLAPW</b> .....	49
<b>III.2. La méthode (FP-LAPW)</b> .....	51
<b>III.3 Le code Wien2k</b> .....	51

## Résultats et discussions : **Partie A**

<b>III.A Les matériaux chalcopyrites utilisés à base de cuivre</b> .....	52
<b>III.A.1. Propriétés structurales des composés chalcopyrites</b> .....	52
<b>III.A.2. Propriétés électroniques</b> .....	54
III.A.2 a) Structure de bande des différents composés.....	54
III.A.2 b) Densité d'états électroniques .....	56
<b>III.A.3 Propriétés optiques des composés CuXY (X = Al, Ga, In et Y= S, Se, Te)</b> .....	58
III.A.5 a) La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ .....	59
III.A.2 b) La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ .....	61
III.A.2 c) Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ .....	63
III.A.2 d) La réflectivité $R(\omega)$ .....	65
III.A.2 d) Indice de réfraction $n(\omega)$ .....	66

## Résultats et discussions : **Partie B**

<b>III.B. Etude du composé CuAlS<sub>2</sub> dopé avec les métaux de transition Mn et Fe</b> .....	69
<b>III.B.1. Les propriétés structurales</b> .....	70
<b>III.B.2. Propriétés électroniques</b> .....	72
<b>III.B.3. Propriétés optiques</b> .....	76
III.B.3.1 La fonction diélectrique .....	76
III.B.3.2 L'absorption.....	79
III.B.3.3 L'indice de réfraction.....	80
III.B.3.4 Réflectivité.....	82
III.B.3.1 La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ .....	76
III.B.3.1 La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ .....	76
<b>III.B.4. Propriétés magnétiques</b> .....	84
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	85
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	87

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I : Aperçu sur les matériaux chalcopyrites

**Fig.I.1:** Un échantillon de main de chalcopyrite massif irisé a) présentant le minéral caractéristique de couleur miel en arrière-plan b) avec un habit botryoïdal et un cinglé c) une chalcopyrite euédrique striée tétraèdre.

**Fig.I.2:** tableau périodique

**Fig.I.3:** La séquence structurale établit le lien entre les différents types de binaire et ternaire alliages.

**Fig.I.4:** Analyse atomique de la composition de la chalcopyrite.

**Fig.I.5:** Présentation des structures des chalcopyrites ( $a=b=c/a$ ). La direction  $xy$  est perpendiculaire ( $\perp$ ) et la direction  $z$  est parallèle ( $\parallel$ ).

**Fig.I.6:** Les résultats de l'expérience sur le déplacement latéral  $u$  (le paramètre interne) sont comparés aux valeurs calculées pour certaines chalcopyrites.

**Fig.I.7:** La structure chalcopyrite  $ABC_2$  présente un site anionique et un déplacement latéral  $u$

**Fig.I.8:** a) maille élémentaire pour un cristal de structure chalcopyrite (atomes de cuivre en bleu clair, atomes de fer en bleu foncé, atomes de soufre en orange) ; b) maillage pour un cristal de structure zinc blende ; c) maillage pour un cristal de structure wurtzite (atomes de zinc en vert, atomes de soufre en orange).

**Fig.I.9 :** Graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zinc-blende et (b) : chalcopyrite.

**Fig.I.10:** une structure chalcopyrite type III<sub>2</sub>-V-V (GaSbP) et de type III-III-V<sub>2</sub> (GaInAs) ainsi que la représentation de la distorsion selon l'axe des  $z$ , ainsi que la position interne  $u$ .

**Fig.I.11:** La structure chalcopyrite effective, ainsi que la distorsion  $c/a$  et les positions internes  $x$ ,  $y$  et  $z$  en fonction de la direction des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

**Fig.I.12:** L'énergie de gap  $E_g$  en fonction du paramètre de maille  $a$ .

**Fig.I.13:** Structure de bandes d'un composé ternaire I-III-VI<sub>2</sub> de structure Chalcopyrite.

**Fig.I.14:** Impact de la température sur l'énergie de gap.

**Fig.I.15:** Variation de l'énergie de gap en fonction de la composition.

**Fig.I.16:** Variation de l'énergie de gap en fonction de l'épaisseur d'après Guillén et al.

**Fig.I.17:** Une cellule unitaire de Semi-conducteur à la chalcopyrite  $CuInSe_2$ . (a) défaut de chalcopyrite semi-conducteur (b) substitué par du Li.

## CHAPITRE II :

### Aperçu sur les cellules solaires et les structures PV a band intermédiaire IBSC

**Fig.II.1:** Illustration simplifiée d'une cellule solaire exposée à une lumière.

**Fig.II.2:** Illustration de la structure d'une cellule photovoltaïque et des processus de production et de recueil de porteurs pour diverses longueurs d'onde.

**Fig.II.3:** spectre solaire.

**Fig.II.4:** Illustration de Caractérisation courant-tension et caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque.

**Fig.II.5:** la plus simple structure d'une celle photovoltaïque.

**Fig.II.6:** Structure d'une cellule solaire de première génération (à base de silicium cristallin).

**Fig.II.7:** Cellule de silicium amorphe présentant une structure p-i-n.

**Fig.II.8:** Structure d'une cellule solaire au CdTe.

**Fig.II.9:** Couches minces de cellule solaire fabriquée à partir de matériau chalcopyrite CIGS.

**Fig.II.10:** illustration d'une cellule photovoltaïque de la troisième génération.

**Fig.II.11:** la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume ( $a.u^3$ ) du matériau InP.

**Fig.II.12:** illustration des rendements en fonction du l'énergie de gap des matériaux semi-conducteurs dans les couches minces.

**Fig.II.13:** Le diagramme de bandes d'une cellule solaire à bande intermédiaire (IBSC) est illustré sur le schéma. (1)-(3) symbolisent l'absorption des photons.

## CHAPITRE III :

### Partie A :

**Fig.III.A1** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  $\text{CuAlY}_2$  (Y= S, Se, Te).

**Fig.III.A2** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  $\text{CuGaY}_2$  (Y= S, Se, Te).

**Fig.III.A3** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  $\text{CuInY}_2$  (Y= S, Se, Te)

**Fig.III.A4** : structure de bande des matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  et  $\text{CuAlTe}_2$

**Fig.III.A5** : structure de bande des matériaux  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$

**Fig.III.A6** : Structure de bande des matériaux  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$

**Fig.III.A7** : Densité des états des matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  et  $\text{CuAlTe}_2$

**Fig.III.A8** : densité des états des matériaux  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$

**Fig.III.A9** : Densité des états des matériaux  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$

**Fig.III.A10** : Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour  $\text{CuAlX}$ ,  $\text{CuGaX}$  et  $\text{CuInX}$  avec (X= S,Se et Te)

**Fig.III.A11** : Partie réelle de la fonction diélectrique pour  $\text{CuAlX}$ ,  $\text{CuGaX}$  et  $\text{CuInX}$  avec (X= S,Se et Te)

**Fig.III.A12** : Les coefficients d'absorption pour  $\text{CuAlX}$ ,  $\text{CuGaX}$  et  $\text{CuInX}$  avec (X= S,Se et Te)

**Fig.III.A13** : La Réflectivité  $R(\omega)$  pour  $\text{CuAlX}$ ,  $\text{CuGaX}$  et  $\text{CuInX}$  avec (X= S,Se et Te)

**Fig.III.A14** : L'indice de réfraction pour  $\text{CuAlX}$ ,  $\text{CuGaX}$  et  $\text{CuInX}$  avec (X= S,Se et Te)

### Partie B :

**Fig.III.B1** : Supercellules tétragones pour modéliser la structure chalcopyrite de (a)  $\text{CuAlS}_2$ , (b)  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et (c)  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ .

**Fig.III.B2** : a) L'énergie totale calculée en fonction du volume pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ . b) L'énergie totale calculée en tant que fonction de volume normalisé pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ .

**Fig.III.B3** : Structure de bande du composé  $\text{CuAlS}_2$  chalcopyrite avec l'approximation TB-mBJ.

**Fig.III.B4** : Structure de bande des composés  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  avec l'approximation TB-mBJ.

**Fig.III.B5** : DOS totale et partielle de  $\text{CuAlS}_2$  a),  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  b) et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  c)

**Fig.III.B6** : La fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  pour  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

**Fig.III.B7** : La composante imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

**Fig.III.B8** : Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  of  $\text{CuAlS}_2$  and  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

**Fig.III.B9** : Indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

**Fig. III.B10** : Réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I : Aperçu sur les matériaux chalcopyrites

**Tableau I.1 :** Les chalcopyrites les plus fréquemment examinés dans la littérature.

**Tableau I.2 :** Quelques propriétés connus des membres des deux familles I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub>

**Tableau I.3 :** Paramètre de croissance CVD, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>.

**Tableau I.4 :** Les positions de Wyckoff des structures chalcopyrites.

**Tableau I.5 :** Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff.

**Tableau I.6 :** Les coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire Cu-III-VI<sub>2</sub>.

**Tableau I.7 :** Energie de gap de quelques chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub>.

**Tableau I.8 :** Les résultats obtenus pour les paramètres électriques des composés chalcopyrites.

## CHAPITRE II :

### Aperçu sur les cellules solaires et les structures PV à bande intermédiaire IBSC

**Tableau.II.1 :** Conditions indispensables pour un IBSC parfait.

## CHAPITRE III :

### Partie A :

**Tableau III.A1 :** Paramètres de réseau optimisés à l'aide de l'approche GGA pour les composés CuXY (X = Al, Ga, In et Y = S, Se, Te).

**Tableau.III.A2 :** Energie de gap des matériaux chalcopyrite CuXY (X = Al, Ga, In et Y = S, Se, Te).

### Partie B :

**Tableau.III.B1 :** Les paramètres structuraux optimisés a, c, les paramètres internes u, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' obtenus par l'approximation GGA

**Tableau.III.B2 :** Les valeurs d'énergie du gap de bande calculées pour le CuAlS<sub>2</sub> non dopé et dopé au Mn et au Fe, obtenues, comparées à d'autres données expérimentales et valeurs théoriques.

**Tableau.III.B3 :** Les valeurs statiques calculées pour la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , pour le CuAlS<sub>2</sub> non dopé et dopé au Fe et au Mn.

**Tableau.III.B4 :** Valeurs statiques calculées pour l'indice de réfraction n(0), pour le CuAlS<sub>2</sub> et dopé au Fe et Mn.

**Tableau.III.B5 :** Les valeurs de réflectivité à fréquence nulle, R(0) ainsi que les valeurs maximales de réflectivité dans les deux directions et les polarisations de spin, pour les matériaux CuAlS<sub>2</sub>, CuAl<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> et CuAl<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub>.

**Tableau.III.B6 :** illustre les moments magnétiques de chaque atome ainsi que celle des matériaux dopés CuAl<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> et CuAl<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub>

### Introduction générale

L'un des défis majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle est de satisfaire nos besoins énergétiques grandissants. Les combustibles fossiles sont rapidement consommés, leur épuisement est imminent, et les crises économiques et climatiques nous incitent à chercher des sources d'énergie renouvelables, parmi ces énergies renouvelables, on trouve l'énergie solaire. Chaque jour, la lumière du soleil nous apporte une quantité d'énergie équivalente à des milliers de fois notre consommation. Grâce aux progrès en électronique, la technologie photovoltaïque, qui convertit cette énergie en électricité sans endommager l'environnement, est en constante évolution. Toutefois, sa popularité demeure restreinte en raison de son coût élevé et de l'efficacité encore insuffisante des cellules solaires [1, 2].

Dans cette situation, l'étude des matériaux utilisés pour l'énergie solaire revêt une importance capitale afin de maximiser la conversion de la lumière solaire sur notre planète. Parmi les matériaux photovoltaïques, on trouve les chalcopyrites I-III-VI<sub>2</sub>, qui représentent des matériaux spécifiques et pertinents pour la collecte de l'énergie solaire. Le métal du groupe I est généralement Cu, l'élément du groupe III est généralement In ou Ga, et l'élément du groupe VI est généralement Se ou S. On utilise les matériaux semi-conducteurs chalcopyrites à base de Cu comme des couches absorbantes dans les systèmes photovoltaïques à hétérojonction [3, 4].

Ces matériaux semi-conducteurs jouent un rôle important dans les cellules solaires photovoltaïques en raison de leur excellente résistance thermique face au rayonnement solaire et de leur coefficient d'absorption élevé, habituellement supérieur de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . [5,6] Néanmoins, même si CuInSe<sub>2</sub> (CIS) présente des caractéristiques intéressantes, la présence d'indium représente un désavantage considérable car il est rare sur terre et constitue un frein au développement économique des dispositifs photovoltaïques utilisant ces matériaux. Afin de résoudre ce problème, des recherches ont suggéré de substituer partiellement l'indium par d'autres éléments moins coûteux et plus répandus sur Terre tels que l'aluminium, le zinc et le fer, afin de produire des cellules solaires en couche mince à faible coût, en utilisant des techniques de fabrication simples, mais avec une tension de circuit ouvert élevée [5]. Dans le même contexte les chercheurs s'efforcent toujours à développer les matériaux photovoltaïques et résoudre ses problèmes et à la recherche d'une solution photovoltaïque plus performante, une nouvelle proposition a récemment été présentée, Elle consiste à introduire une bande partiellement remplie à l'intérieur du band gap d'un semi-conducteur, de manière à ce qu'un

électron soit propulsé de la bande de valence à la bande de conduction, non seulement avec un photon d'énergie de bande ou plus, mais également en absorbant deux photons de plus faible énergie [7]. Ce concept est dit les bandes intermédiaires (BI) et peut se réaliser par le dopage des matériaux chalcopyrites avec des métaux de transition ou bien les semi-conducteurs de valence IV [8].

Les chalcopyrites à base de cuivre sont des candidats majeurs parmi les matériaux hôtes en vrac pour les semi-conducteurs à bandes intermédiaires (IBSC) en raison de leur efficacité de conversion élevée de 46,7 % [9]. La conversion de l'énergie photovoltaïque devient plus efficace lorsque la valeur du gap de bande est dans la plage optimale de 2,2 à 2,8 eV, tandis que l'IB se trouve dans la plage de 0,8 à 1,1 eV par rapport à la bande de valence (VB) [9].

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les propriétés optoélectroniques et magnétiques du  $\text{CuAlS}_2$  dopées avec deux métaux de transition (Fe et Mn) afin de vérifier le concept (IBSC) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En raison de leurs propriétés magnétiques, optiques et électroniques favorables, les métaux de transition (MT) tels que le Zn et le Fe offrent un avantage technologique pour les matériaux spintroniques et les dispositifs optoélectroniques. L'ingénierie des défauts par dopage est une approche très prometteuse. Les dopants, ayant des caractéristiques physico-chimiques distinctes, ont la capacité de perturber le matériau parent hôte et d'améliorer considérablement les diffusions ou les transports ioniques en provoquant des distorsions structurelles locales, des contraintes/déformations et des défauts ioniques [10].

Dans ce manuscrit de thèse, on retrouve une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre nous avons présenté des généralités sur les matériaux chalcopyrites en abordant d'abord les familles des chalcopyrites et leur structure cristalline puis d'une manière plus précise sur les chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub> (à base de Cu) qu'on a défini leurs propriétés électroniques, électriques et optiques ainsi que les chalcopyrites dopées.

Le chapitre II présente un aperçu sur les cellules solaires et les structures PV à band intermédiaire IBSC dans un premier temps, nous avons exploré les cellules photovoltaïques, qui sont des appareils indispensables pour convertir l'énergie solaire en électricité. Par la suite, nous avons examiné en détail le concept d'une cellule photovoltaïque, en soulignant son fonctionnement essentiel, qui repose sur l'effet photovoltaïque. Ensuite, nous avons étudié les

chalcopyrites dans une cellule photovoltaïque, mettant en évidence leur potentiel exceptionnel grâce à leurs caractéristiques physiques et chimiques. Par la suite, nous avons abordé le concept des bandes intermédiaires, qui ajoute des niveaux d'énergie supplémentaires au matériau, favorisant ainsi une absorption de la lumière plus efficace. Enfin, nous avons présenté le rôle des bandes intermédiaires dans une cellule solaire, en mettant en évidence comment elles contribuent à améliorer la conversion de l'énergie solaire, ce qui améliore l'efficacité globale des cellules photovoltaïques.

Le troisième et le dernier chapitre présente la méthode utilisée pour mener notre étude, qui est la DFT représenté dans le code de calcul wien2k, basé sur la méthode FP-LAPW. Nos résultats concernant les matériaux parents  $\text{CuXY}_2$  (X : Al, Ga, In ; Y : S, Se, Te) ont également été exposés. Par la suite, le matériau  $\text{CuAlS}_2$  a été sélectionné, que nous avons dopé avec les deux métaux de transition Mn et Fe, et nous avons examiné ses propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques.

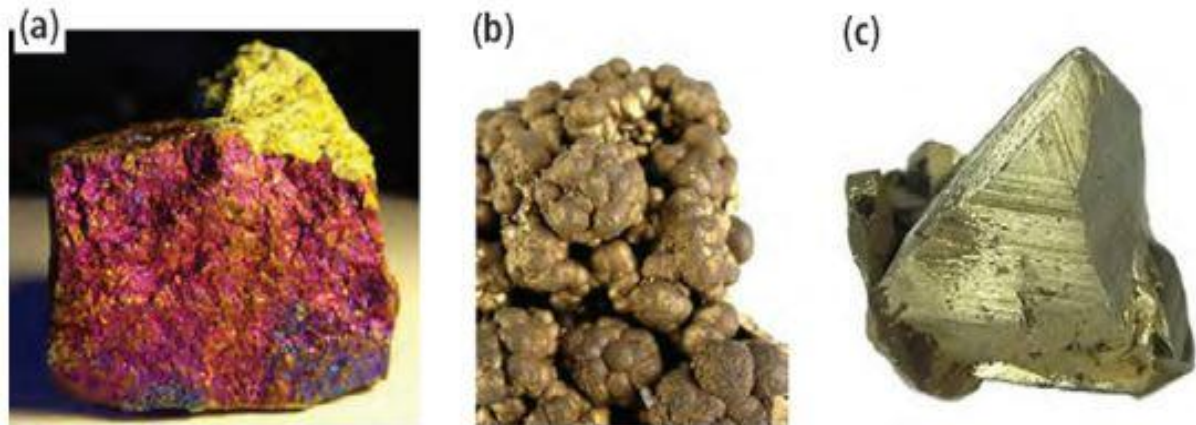
# CHAPITRE I

## I.1 INTRODUCTION

En raison de sa similitude trompeuse avec l'or, la chalcopryrite est une pierre qui a fasciné l'humanité depuis l'Antiquité. Anciennement utilisée pour sa teneur en cuivre, elle se caractérise par sa beauté naturelle et sa capacité à capturer des éléments rares tels que l'or, l'argent et le titane, ce qui la rend bien plus précieuse que ce qu'elle peut donner à voir [11]. La chalcopryrite, dans les échantillons de main, est le miel coloré qui peut être altéré ou irisé. La chalcopryrite est plus douce que la pyrite, de 3,5 à 4,0 de dureté, avec des stries noires verdâtre. La majorité des cristaux de chalcopryrite sont massifs (Fig. 1a), mais il existe également des cristaux botryodaux (Fig. 1 b) ou des cristaux tétraèdres sous-édriques à euédriques (Fig. 1 c). Les cristaux de grande taille peuvent être lamellaires ou striés (Fig.1c) [12].

Après l'apparition des chalcopryrites, les semi-conducteurs ternaires qui se cristallisent dans la structure de la chalcopryrite ont fait l'objet d'une étude approfondie pour les cellules solaires photovoltaïques et les dispositifs optoélectroniques en raison de leurs coefficients d'absorption élevés [13]. Selon des recherches scientifiques récentes, les chalcopryrites présentent des caractéristiques vraiment exceptionnelles qui ne sont pas présentes dans les semi-conducteurs classiques et constituent la technologie la plus avancée pour la photovoltaïque à couche mince. Ces produits proposent des tensions de circuit ouvert plus élevées, des coefficients de température améliorés et sont également conçus pour atteindre l'objectif à long terme d'une cellule solaire en tandem chalcopryrite [14].

En résumé, la chalcopryrite, grâce à ses teintes typiques de paon, propose une exploration exceptionnelle des mystères du monde minéral. En tant que minerai de cuivre puissant, il occupe une place centrale dans l'industrie contemporaine et, en tant que minéral captivant, il fascine les collectionneurs de pierres précieuses et de minéraux du monde entier. Depuis sa formation au plus profond de la Terre jusqu'à sa découverte et son utilisation par les êtres humains, le voyage extraordinaire de la chalcopryrite représente l'incroyable interaction entre les processus naturels et l'activité humaine, capturant ainsi l'essence même du monde en constante évolution dans lequel nous vivons [15].



**Fig.I.1** : Un échantillon de main de chalcopyrite massif irisé a) présentant le minéral caractéristique de couleur miel en arrière-plan b) avec un habit botryoïdal et un cinglé c) une chalcopyrite euédrique striée tétraèdre [12]

### I.2 Les chalcopyrites

La terminologie chalcopyrite se réfère à la cristallisation de  $\text{CuFeS}_2$  « sulfure de cuivre et de fer » est un mélange de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %), une substance tétraédrique où les ions Cu et Fe se rattachent de manière tétrahédrale au soufre, avec diverses compositions chimiques [16, 17].

La séquence d'empilement ABC est présente dans toutes les structures chalcopyrites, tandis que la séquence d'empilement AB peut être formée localement sans violer la règle de l'octète, ce qui entraîne la formation de poly-types et de défauts d'empilement [18].

#### I.2.1 Les Familles des Chalcopyrites

Il existe plusieurs familles de chalcopyrite comme II-IV, III-III- $\text{V}_2$ , III<sub>2</sub>-V-V, VI<sub>2</sub>-II-II, I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV- $\text{V}_2$  il existe aussi Les séries II-III<sub>2</sub>-VI<sub>2</sub> mais les familles les plus étudiés sont les deux familles I-III-VI<sub>2</sub>( où I = Cu, Ag; III = Al, Ga, In; et VI = S, Se, Te)et II-IV- $\text{V}_2$ (II = Mg, Zn, Cd; IV = Si, Ge, Sn; et V = P, As, Sb) [17, 19, 20].

Au-delà des études fondamentales sur les effets du caractère ternaire de ces composés sur leurs caractéristiques physiques et chimiques, des études ont également été menées en vue d'applications concrètes [21].

The image shows a standard periodic table of elements. The main table is color-coded by groups: Group 1 (IA) is blue, Group 2 (IIA) is light blue, Groups 13-18 (IIIA-VIIIA) are in various colors (orange, red, green, blue, purple). The Lanthanides and Actinides are shown in separate rows at the bottom, color-coded in shades of purple and pink. Each element cell contains its symbol, atomic number, and name in French.

1 1.0079 <b>H</b> HYDROGÈNE																	18 4.0026 <b>He</b> HELIUM
3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM											13 10.811 <b>B</b> BORE	14 12.011 <b>C</b> CARBONE	15 14.007 <b>N</b> AZOTE	16 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE	17 18.998 <b>F</b> FLUOR	18 20.180 <b>Ne</b> NEON
11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIE											13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE	17 35.453 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.948 <b>Ar</b> ARGON
19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANE	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROME	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANESE	26 55.845 <b>Fe</b> FER	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SELENIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROME	36 83.798 <b>Kr</b> KRYPTON
37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTRITIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	42 95.96 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> ÉTAIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMOINE	52 127.60 <b>Te</b> TELLOURE	53 126.90 <b>I</b> IODE	54 131.29 <b>Xe</b> XÉNON
55 132.91 <b>Cs</b> CÉSIE	56 137.33 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINE	79 196.97 <b>Au</b> OR	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	104 (267) <b>Rf</b> RUTHÉRFORDIUM	105 (268) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (271) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (272) <b>Bh</b> BOHRNIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (276) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Ds</b> DARMSTADTIUM	111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	112 (285) <b>Cn</b> COPECINIUM	113 (...) <b>Uut</b> UNUNTRIUM	114 (287) <b>Fl</b> FLEROVIUM	115 (...) <b>Uup</b> UNUNPENTIUM	116 (291) <b>Lv</b> LIVERMORIUM	117 (...) <b>Uus</b> UNUNSEPTIUM	118 (...) <b>Uuo</b> UNUNOCTIUM
LANTHANIDES																	
57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTBREBIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIUM			
ACTINIDES																	
89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> ERSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBELIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM			

Fig.I.2 Tableau périodique [17]

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

Les matériaux chalcopyrites, représentés par I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub>, sont des composés ternaires issus de semi-conducteurs binaires de zinc II-VI et III-V respectivement. Ces composés ternaires suscitent un intérêt en raison de leurs propriétés remarquables, notamment électriques, optiques, structurelles, et mécaniques, qui ouvrent la voie à de nombreuses applications dans les dispositifs optiques non linéaires et l'optoélectronique [22].

Les matériaux chalcopyrites sont illustrés dans le tableau I.1

**Tableau I.1.** Les chalcopyrites les plus fréquemment examinés dans la littérature [23].

Le type I-III-VI <sub>2</sub>		Le type II-IV-V <sub>2</sub>		
CuAlS <sub>2</sub>	AgAlS <sub>2</sub>	MgSiP <sub>2</sub>	ZnSiP <sub>2</sub>	CdSiP <sub>2</sub>
CuAlSe <sub>2</sub>	AgAlSe <sub>2</sub>		ZnSiAs <sub>2</sub>	CdSiAs <sub>2</sub>
CuAlTe <sub>2</sub>	AgAlTe <sub>2</sub>		ZnGeP <sub>2</sub>	CdGeP <sub>2</sub>
CuGaS <sub>2</sub>	AgGaS <sub>2</sub>		ZnGeAs <sub>2</sub>	CdGeAs <sub>2</sub>
CuGaSe <sub>2</sub>	AgGaSe <sub>2</sub>		ZnSnP <sub>2</sub>	CdSnP <sub>2</sub>
CuGaTe <sub>2</sub>	AgGaTe <sub>2</sub>		ZnSnAs <sub>2</sub>	CdSnAs <sub>2</sub>
CuInS <sub>2</sub>	AgInS <sub>2</sub>		ZnSnSb <sub>2</sub>	CdSnSb <sub>2</sub>
CuInSe <sub>2</sub>	AgInSe <sub>2</sub>			
CuInTe <sub>2</sub>	AgInTe <sub>2</sub>			

Ces matériaux ont une structure de super réseau qui est zinc-blende cubique, par l'ordonnement des deux sous-réseaux cationiques, d'où le cristal passe de la structure de zinc blende avec une distribution de cation désordonnée à la structure de chalcopyrite ordonnée lors du refroidissement [21, 22]. Par conséquent, la symétrie de la structure diminue et elle devient non pas cubique mais tétragonale, avec un rapport des paramètres du réseau  $c/a$  égal ou, dans la plupart des cas, légèrement inférieur à 2, Ainsi, les composés I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub> sont des analogues ternaires, comprenant les II-VI et III-V respectivement [24]. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (fig.I.3) [25].

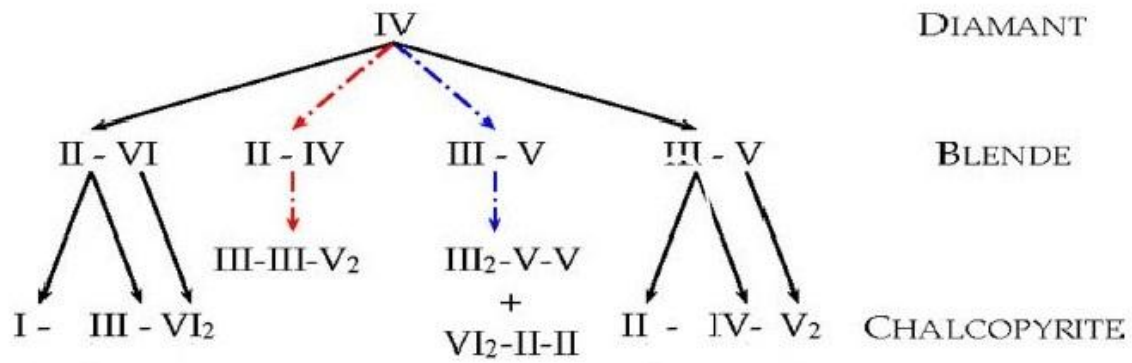


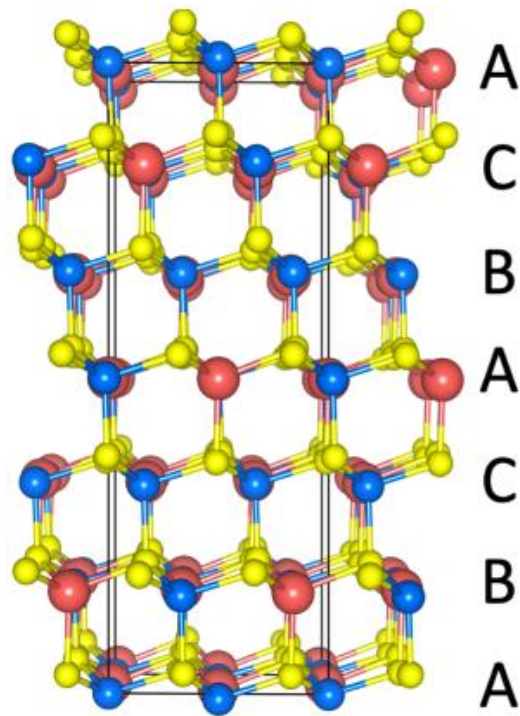
Fig.I.3. La séquence structurelle établit le lien entre les différents types de binaire et alliages ternaire [25].

Dans ces composés on trouve deux cations de chaque type, entraînent le doublement de la maille unitaire le long de l'axe  $c$ , chaque anion C étant entouré en coordination tétraédrique par deux cations de chaque type (A et B). En somme, les cations présentent une séquence ABAB dans les directions (001) et (110), tandis que la séquence est A AA dans les directions (100) et (010). Par conséquent, le cristal a une distorsion tétragonale et une valeur de  $g = c / 2a$  est généralement inférieure à l'unité. En outre, la structure zinc-blende présente une déformation du sous-réseau d'anions par rapport à l'arrangement fcc parfait, ce qui entraîne des longueurs de liaison A-C et B-C différentes. Le paramètre interne  $u$ , qui est de  $1/4$  dans la structure idéale (de type zinc blende), est responsable de cette distorsion. Plus précisément, des valeurs de  $u > 1/4$  indiquent que l'anion est plus proche du cation B que du cation A (lorsque le cation A est responsable des coordonnées). Le cristal entier est comprimé suivant l'axe  $c$  et caractérisée par  $\tau$ , comme suit [17, 26].

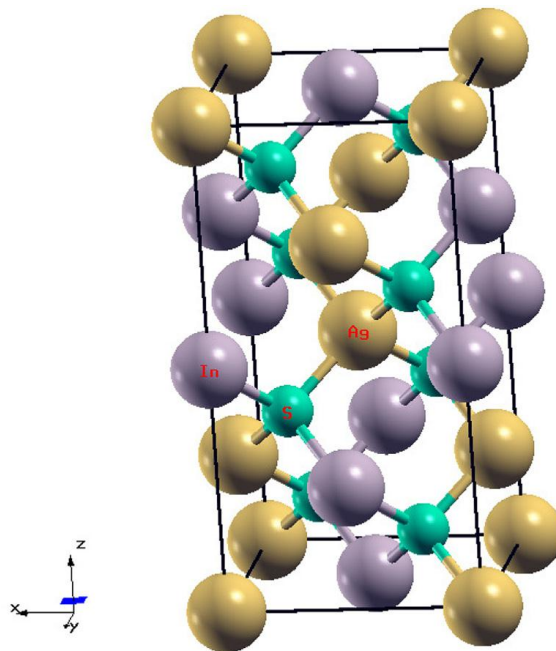
$$\text{Le paramètre de distorsion } \eta = c / (2a) \neq 1 \quad \text{I.1}$$

$$\text{Le paramètre interne } u = \frac{1}{4} - \frac{d_{\text{I-VI}}^2 - d_{\text{III-VI}}^2}{a^2} \neq \frac{1}{4} \quad \text{I.2}$$

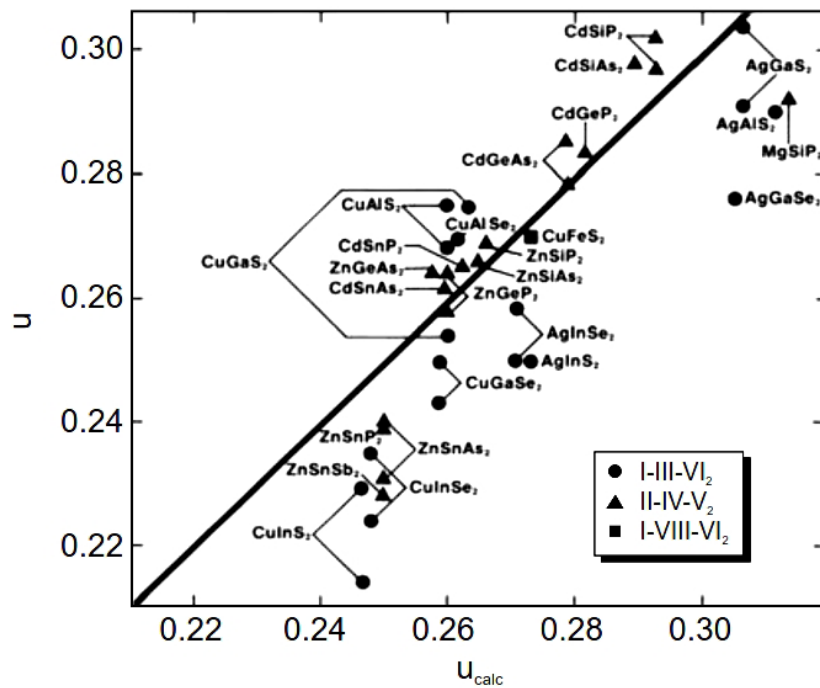
$$\text{La pression quadratique } \tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad \text{I.3}$$



**Fig.I.4** Analyse atomique de la composition de la chalcopyrite [10, 18]



**Fig.I.5** Présentation des structures des chalcoprytes ( $a=b=c/a$ ). La direction xy est perpendiculaire ( $\perp$ ) et la direction z est parallèle (k) [27].

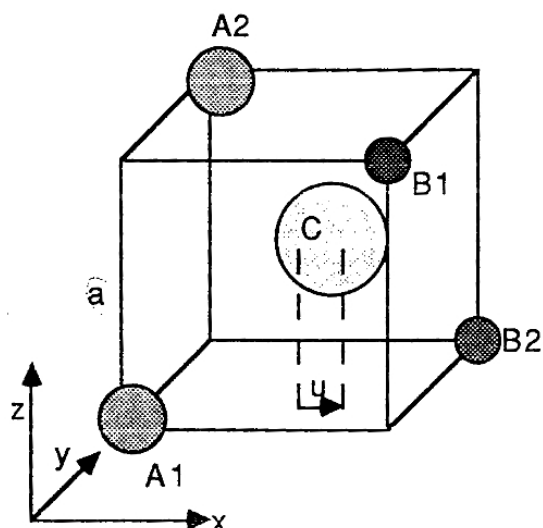


**FigI.6** Les résultats de l'expérience sur le déplacement latéral  $u$  (le paramètre interne) sont comparés aux valeurs calculées pour certaines chalcopyrites [17].

Dans le cas d'une chalcopyrite optimale,  $u = 1/4$ ,  $c/a = 2$ ,  $\tau = 0$  et  $n = 1$ . Un tétraèdre d'atomes X coordonne les deux atomes A et B. Les distances  $d_{AX}$  et  $d_{BX}$  sont liées à la géométrie de l'atome X [17].

$$d_{AX} = \sqrt{a^2 c^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad \text{I.4}$$

$$d_{BX} = \sqrt{a^2 (u - 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad \text{I.5}$$



FigI.7La structure chalcopyrite ABC2 présente un site anionique et un déplacement latéral  $u$  [28] [29] .

Tableau.I.2 représente les propriétés connus des composés I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub> [30]

	Paramètres structural				Densité gm/cc	Point de fusion K	Energie de gap E <sub>g</sub> eV
	a (Å°)	c (Å°)	c/a	u			
CuAlS <sub>2</sub>	5.322	10.44	1.96	0.27	3.47	-	3.35
CuAlSe <sub>2</sub>	5.617	10.92	1.94	0.26	4.70	1270	2.50
CuAlTe <sub>2</sub>	5.976	11.80	1.97	0.25	5.50	1160	2.06
CuGaS <sub>2</sub>	5.359	10.49	1.96	0.25	4.35	1513	2.43
CuGaSe <sub>2</sub>	5.5963	1.004	1.96	0.25	5.56	1310	1.71
CuGaTe <sub>2</sub>	6.006	11.93	1.99	0.25	5.99	-	1.25
CuInS <sub>2</sub>	5.528	11.08	2.00	0.20	4.75	1300	1.54
CuInSe <sub>2</sub>	5.782	11.62	2.01	0.224	5.77	1259	0.95
CuInTe <sub>2</sub>	6.161	12.36	2.00	0.225	6.10	970	0.96
AgAlS <sub>2</sub>	5.706	10.28	1.80	0.30	3.94	1323	3.13
AgAlSe <sub>2</sub>	5.968	10.77	1.80	0.27	6.07	1220	1.66
AgAlTe <sub>2</sub>	6.309	11.85	1.88	0.26	6.18	1000	0.56
AgGaS <sub>2</sub>	5.755	10.28	1.78	0.28	4.72	-	2.55
AgGaSe <sub>2</sub>	5.985	10.90	1.82	0.27	5.84	1120	1.8
AgGaTe <sub>2</sub>	6.301	11.96	1.90	0.26	6.05	990	1.1
AgInS <sub>2</sub>	5.828	11.19	1.92	0.25	5.00	-	1.9
AgInSe <sub>2</sub>	6.102	11.69	1.91	0.25	5.81	1053	1.2

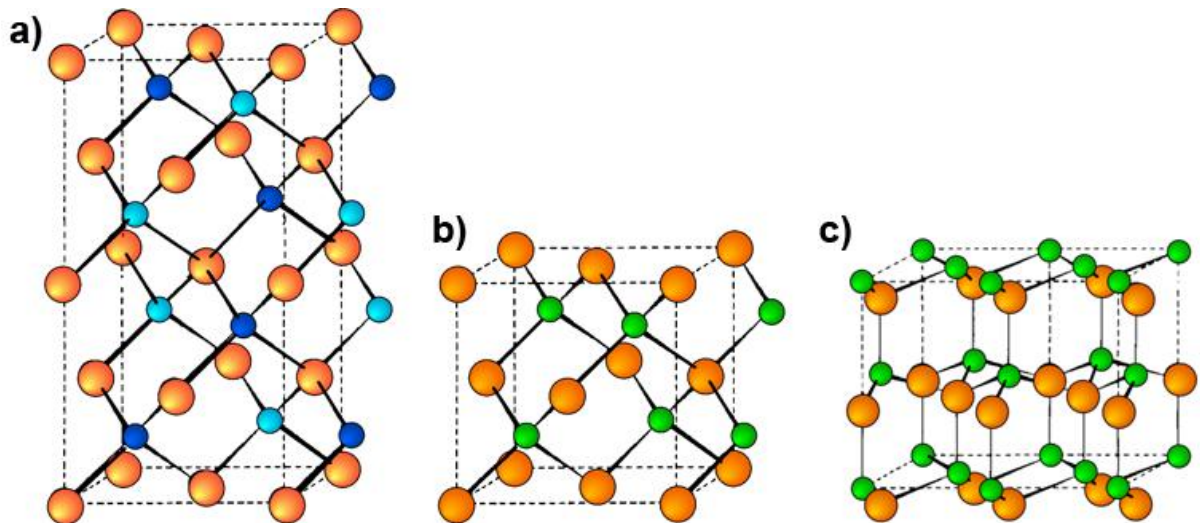
AgInTe <sub>2</sub>	6.406	12.56	1.96	0.25	6.12	965	0.96
ZnSiP <sub>2</sub>	5.407	10451	1.93	-	3.39	-	2.3
ZnSiAs <sub>2</sub>	5.606	10.890	1.94	-	4.70	1357	2.12
ZnGeP <sub>2</sub>	5.466	10.722	1.96	0.264	4.17	1295	2.34
ZnGeAs <sub>2</sub>	5.672	11.153	1.97	0.264	5.32	1150	0.85
ZnSnP <sub>2</sub>	5.651	11.303	2.00	-	4.35	-	1.66
ZnSnAs <sub>2</sub>	5.852	11.703	2.00	0.239	5.53	910	0.65
ZnSnSb <sub>2</sub>	6.28	12.56	2.00	-	5.7	-	-
CdSiP <sub>2</sub>	5.671	10.423	1.838	-	4	1470	2.2
CdSiAs <sub>2</sub>	5.884	10.882	1.85	-	-	-	1.55
CdGeP <sub>2</sub>	5.741	10.775	1.88	0.238	4.48	1060	1.8
CdGeAs <sub>2</sub>	5.943	11.216	1.89	0.285	5.60	942	0.53
CdSnP <sub>2</sub>	5.900	11.518	1.96	-	-	-	1.17
CdSnAs <sub>2</sub>	6.093	11.936	1.96	0.261	5.72	880	0.26

### I.3 La structure cristalline des matériaux chalcopyrite

Les chalcopyrites ternaires se cristallisent dans la structure quadratique du groupe spatial I42d (8 atomes par maille unitaire primitive). La structure des chalcopyrites (figI.8) est donc une variante de la structure zinc blende (ZnS) F43m (2 atomes par maille unitaire), en doublant son cube unité le long de l'axe z, qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Le rapport  $c/a$  est approximativement égal à deux dans les cristaux de chalcopyrite réels, tandis que dans une structure idéale de chalcopyrite, le rapport de l'unité c à la longueur des cellules est égal à deux. La coordination tétraédrique signifie que la liaison covalente joue un rôle essentiel dans les obligations hybrides SP<sub>3</sub>, même si les atomes présentent une certaine affinité ionique [31].

Les groupes d'espace de la chalcopirite sont :

- Chalcopirite  $\text{CuFeS}_2$  I 42d 4 2m
- Eskebornite  $\text{CuFeSe}_2$  I 42d 4 2m
- Gallite  $\text{CuGaS}_2$  I 42d 4 2m
- Roquesite  $\text{CuInS}_2$  I 42d 4 2m
- Lenaite  $\text{AgFeS}_2$  P 42mc 4mm
- Laforetite  $\text{AgInS}_2$  I 42d 4 2m



**Fig.1.8** :a) maille élémentaire pour un cristal de structure chalcopirite (atomes de cuivre en bleu clair, atomes de fer en bleu foncé, atomes de soufre en orange) ; b) maillage pour un cristal de structure zinc blende ; c) maillage pour un cristal de structure wurtzite (atomes de zinc en vert, atomes de soufre en orange) [32].

En général, le composé ternaire  $\text{ABX}_2$ , qui est formé par le mélange de deux structures Zinc-Blende, entraîne une modification de la symétrie avec un changement du (F -43m) au (I42 d), ce qui donne naissance à une structure quadratique chalcopirite pour ces types de cristaux [33]. Ces structures sont représentées par des vecteurs unitaires, volume de la maille :

$$a_1 = a (1, 0, 0)$$

$$a_2 = a (0, 1, 0)$$

$$a_3 = a (1/2, 1/2, c/2a) \text{ et } (V=a^2.c/2) \text{ [34].}$$

Et les positions des atomes des chalcopirites  $\text{ABC}_2$  sont les suivantes [31] :

$$A: (0,0,0) ; (0,1/2,1/4)$$

$$B: (0,0,1/2), (0,1/2,3/4)$$

$$C: (u,1/4,1/8) ; (-u,3/4,1/8) ; (3/4,u,7/8) ; (1/4,-u,7/8)$$

I.3.1 la zone de Brillouin et surface

La cellule du composé chalcopirite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire, qui est comprimé suivant l'axe z (figure I.9). On considère que les cations ont une répartition aléatoire selon la structure zincblende. Par la suite, l'anion occupe un site parmi les deux site de la cellule primitive.. La zone de Brillouin est seulement réduite par les différentes positions des cations ainsi que leurs potentiels [35].

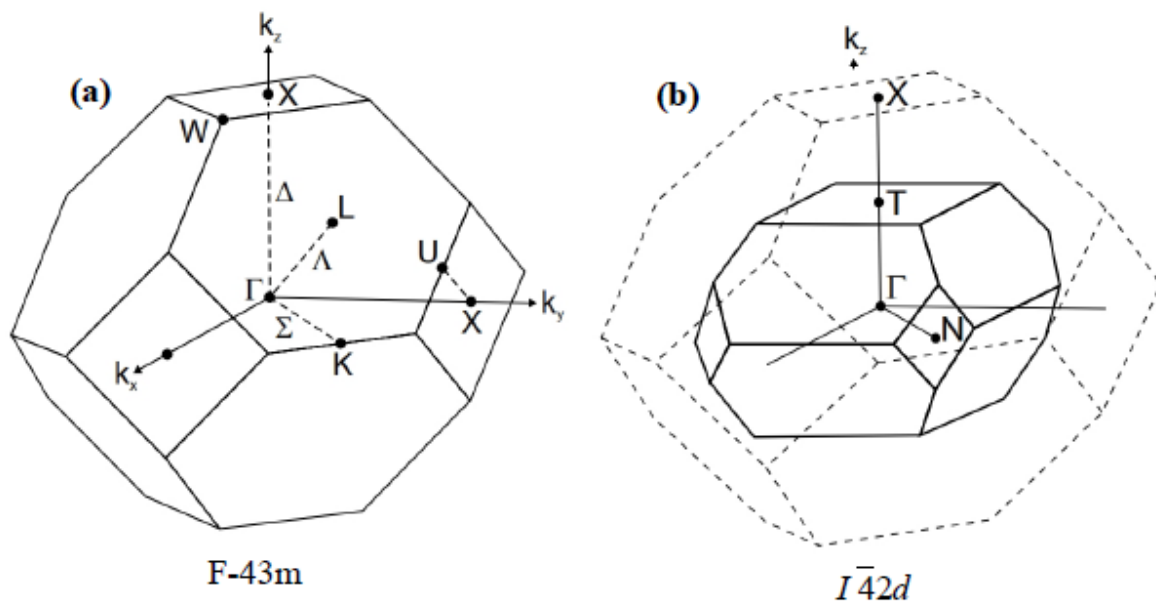


Fig.I.9La première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zinc-blende et (b) : chalcopirite [36].

**Tableau.I.3.** Paramètre de croissance CVD, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub> [29]

Composé	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Température en C°	Température de croissance	Cristaux obtenu
CuAlS <sub>2</sub>	15	15	800-700	Quelques jours	Cristaux en forme d'aiguilles verts foncé ou noirs
CuGaS <sub>2</sub>	18	20	800-700 850-750	3 jours	Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air
CuAlTe <sub>2</sub>	18	20	780-650	5 jours	Rendement faible, Cristaux
AgGaS <sub>2</sub>	18	20	840-740	2 semaines	Transparent jaune Rendement moyen, Cristaux
AgAlS <sub>2</sub>	15	14	800-600	3 semaines	Transparent jaune Cristaux colorés très instables
AgAlSe <sub>2</sub>	18	20	750-630	3 mois	Rendement faible, cristaux jaunes blanchâtres
AgAlTe <sub>2</sub>	18	20	830-630	2 semaines	Ce n'est pas un cristal

De nombreuses techniques ont été utilisées pour étudier la surface de la chalcopyrite, comme XPS, synchrotron XPS, calculs de la théorie fonctionnelle de densité d'ondes planes, absorption des rayons X (XAS) et spectroscopie d'émission des rayons X (XES), spectroscopie électronique Auger (AES), absorption des rayons X près de la structure du bord (XANES) et microscopie à photoémission par synchrotron (SPEM) [37].

Une caractéristique de la structure en vrac a été observée sur la surface de la chalcopyrite. La chalcopyrite fraîchement fracturée dans des conditions anaérobies est reconstituée par une couche pyritique [26], tandis que l'exposition à l'air et à l'humidité entraîne la formation d'espèces oxydées comme les oxyhydroxydes de fer et les sulfates de fer basiques sur la surface [38] [39].

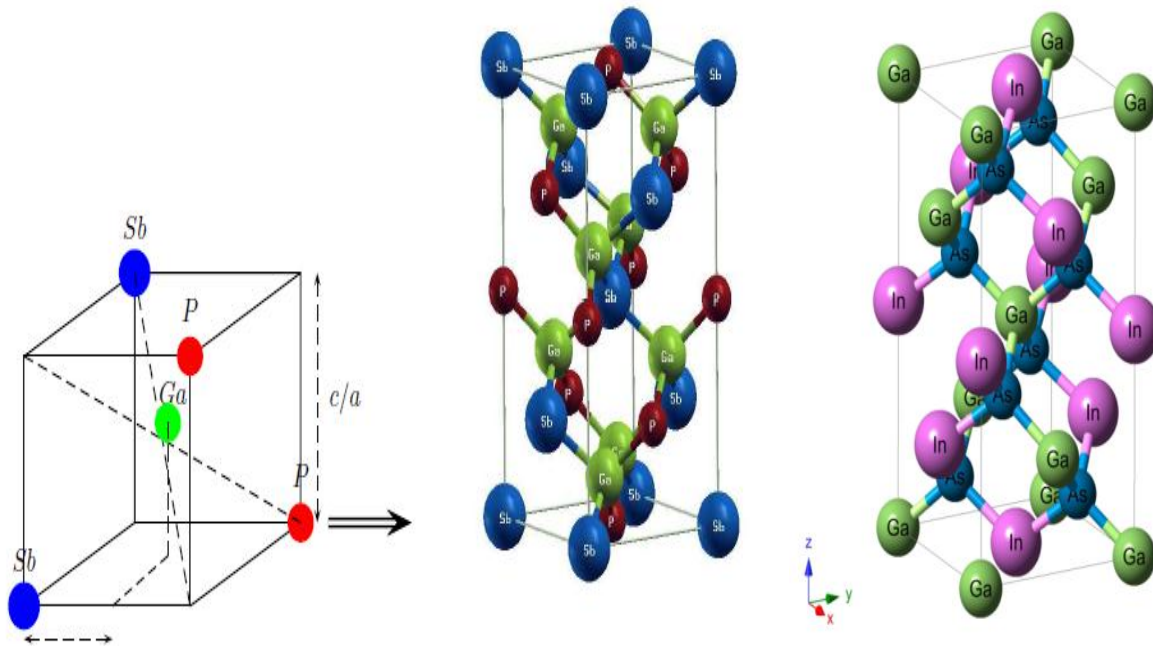
**I.3.2 la structure des chalcopyrites de type III-III-V<sub>2</sub> et III<sub>2</sub>-V-V**

Outre les deux composés mentionné précédemment, [40], plusieurs chercheurs ont récemment étudié d'autres familles, telles que les composés II - IV ordonnés, et de type III – III - V<sub>2</sub> (figure I.9), examinés par Zunger et ses collègues [41, 42]. et les types III<sub>2</sub>-V-V (fig.I.10) et VI<sub>2</sub>-II-II sont également analysé par Zunger [41], Teng [43, 33], sont également étudiés.

Le tableau (I.4) présente les positions de Wyckoff de ce type de chalcopyrite [17].

**Tableau.I.4.** les positions de *Wyckoff* des structures chalcopyrites [17].

	x	y	z
	0	0	0
(I 42d)	0	0	1/4c
	u	1/4a	1/8c

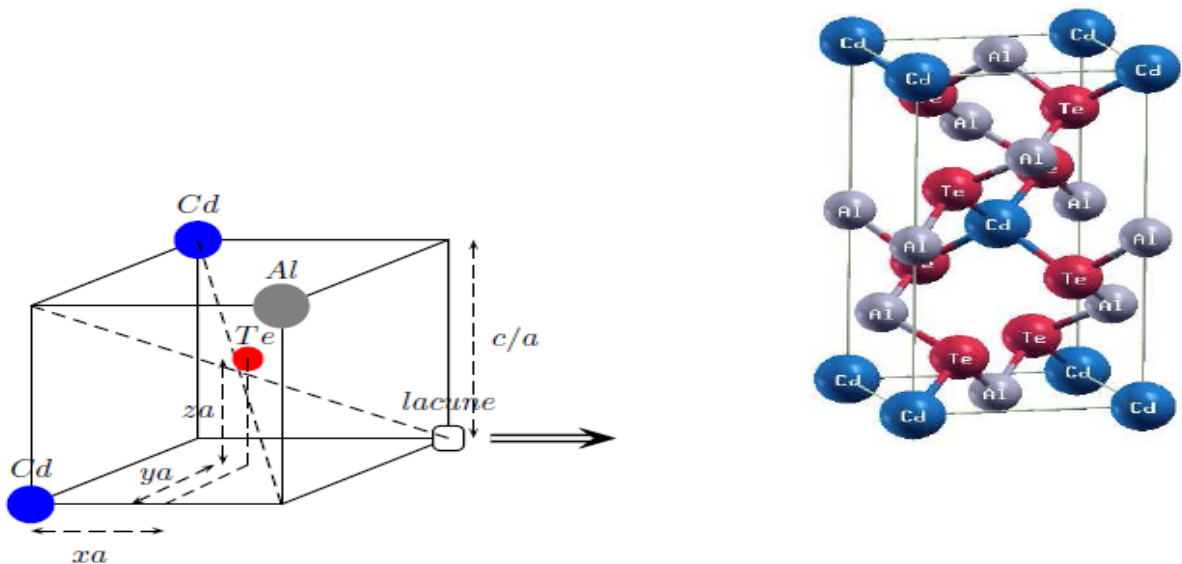


**Fig.I.10** une structure chalcopyrite type III<sub>2</sub>-V-V (GaSbP) et de type III-III-V<sub>2</sub> (GaInAs) ainsi que la représentation de la distorsion selon l'axe des z, ainsi que la position interne *u*.

**I.3.3 les chalcopyrites effectives (defect chalcopyrites)**

La première synthèse des semi-conducteurs de type II-III<sub>2</sub>-VI<sub>2</sub> (chalcopyrites effectives) remonte à 1950, par Hahn [44]. Ces composés sont dérivés des composés élémentaire parent A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> grâce à des substitutions avec deux et trois électrons de valence [45]. Dans le système des solutions solides A<sup>2</sup>C<sup>VI</sup>-B<sup>III</sup><sub>2</sub>C<sup>VI</sup><sub>3</sub>, ces composés se forment lorsque le rapport des deux composés binaires est de un. Cette structure est obtenue en multipliant la structure sphalérite par deux avec un changement de deux éléments AII par A<sup>I</sup> et A<sup>III</sup>. Si quatre atomes A<sup>I</sup> sont remplacés par deux A<sup>II</sup> dans cette cellule, on obtient la maille A<sup>II</sup>B<sup>III</sup><sub>2</sub>C<sup>VI</sup><sub>4</sub>. Elle se distingue ainsi de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques inoccupés [46].

La structure thologallate, composée d'atomes métalliques en coordinence tétraédrique, ne se manifeste que lorsqu'il y a un anion qui exerce un fort effet de polarisation sur ces atomes, selon Hahn. Dans le cas du CdAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, l'ordre des cations et des lacunes entraîne un rapport c/a plus élevé, jusqu'à c/a = 2. Les sélénures sont déformés pour les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites. La présence d'I<sup>4</sup> ( $D_{2d}^{11}$ ) (par rapport à I<sup>-42m</sup>) avec ordre s'explique par une répartition plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, ce qui lui confère une apparence plus similaire à celle du ZnS blende. Cette structure se distingue par ses trois positions libres internes x, y et z (voir figI.11).



**Fig.I.11** La structure chalcopyrite effective, ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x, y et z en fonction de la direction des axes x, y et z [33].

**Tableau.I.5.** Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff [17].

	x	y	z
	0	0	0
	0	0	1/2a
(I 4 ( $S_4^2$ ))	0	1/2a	1/4a
	1/2a	1/2a	0
	$x_a$	$y_a$	$z_a$

#### I.4 Matériaux chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub>

Les premières recherches portant sur la description de la structure et de l'évolution des

composés Cu-III-VI<sub>2</sub>(Cu)  $\begin{pmatrix} Al \\ Ga \\ In \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ Se \\ Te \end{pmatrix}$  ont été publiées par Hahn et ses collègues en 1953

[47]. Jusqu'à présent, d'autres recherches sur ce type des chalcopyrites ont été très motivées par leurs caractéristiques structurales et optoélectroniques qui offrent un large potentiel d'application dans divers domaines [10].

En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe<sub>2</sub>), jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS<sub>2</sub>) [48]. Par conséquent, englobant la plupart du spectre visible. Chaque composé présente un écart direct, ce qui explique pourquoi ils sont utilisés comme des couches minces absorbantes dans les applications photovoltaïques. Les paramètres de mailles a et les énergies de gaps E<sub>g</sub> de ces composés sont résumés dans la (Figure I.12) [49] [34].

Les coordonnées des huit atomes des chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub> dans la base unité sont regroupées dans le Tableau I.6 [50].

**Tableau.I.6** Les Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire Cu-III-VI<sub>2</sub>

Atome	Occupation	Cordonnées
Cu	A <sub>1</sub>	(0, 0, 0)
	A <sub>2</sub>	(0, a/2, c/4)
III	B <sub>1</sub>	(a/2, a/2, 0)
	B <sub>2</sub>	(a/2, 0, c/4)
VI	C <sub>1</sub>	(a/4+μ, 3a/4, c/8)
	C <sub>2</sub>	(3a/4-μ, 3a/4, c/8)
	C <sub>3</sub>	(a/4, a (3/4+ μ), c/8)
	C <sub>4</sub>	(3a/4, a (1/4- μ), 3c/8)

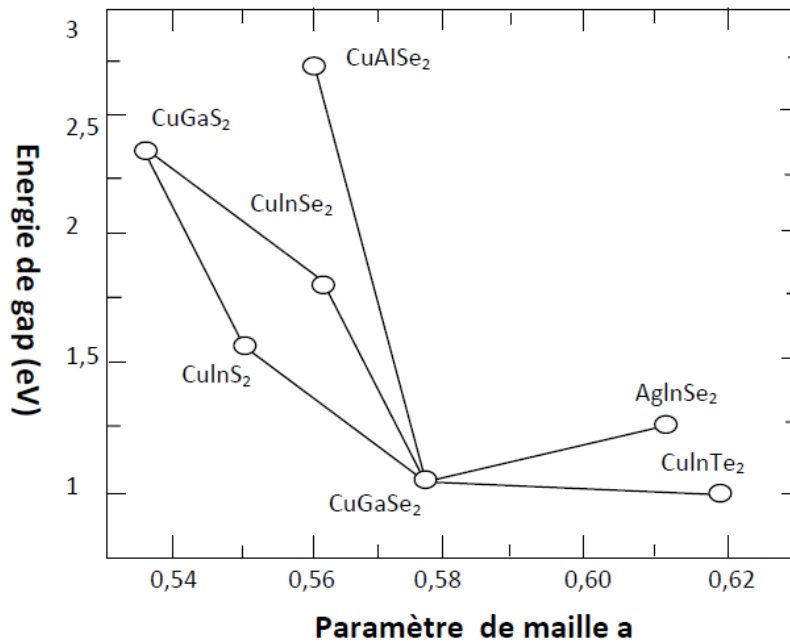


Fig.I.12 L'énergie de gap  $E_g$  en fonction du paramètre de maille  $a$  [50].

Ce type de semi-conducteurs présente de nombreux avantages importants. En premier lieu, grâce à leur gap direct, avec des valeurs adéquates, ils peuvent absorber une grande diversité de spectres solaires, ce qui en fait des candidats parfaits pour les applications photovoltaïques. En outre, ils ont une grande capacité d'absorption dans les zones du visible et du proche infrarouge. Un autre avantage réside dans la capacité à changer le type de conduction (n ou p) et le gap sans avoir besoin de dopage avec des atomes externes. Ils peuvent aussi être produits selon différentes méthodes et sur différents substrats, ce qui offre une grande souplesse dans leur fabrication.

### I.5 Les propriétés des matériaux chalcopyrite Cu-III-VI<sub>2</sub>

Les chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub> sont constituées de cuivre, d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne VI. Chaque élément de ces trois éléments a ses propres caractéristiques, et lorsque ces caractéristiques sont combinées dans un matériau unique, celui-ci a des propriétés électroniques, optiques, thermoélectriques, etc.

### I.5.1 Propriétés électroniques :

#### I.5.1 a) Structure de bande d'énergie :

On peut distinguer dans les bandes d'énergie des composés  $ABX_2$ , ZnSe et CX parmi leurs binaires similaires. [51] :

- La structure de la maille élémentaire contient une symétrie faible ce qui la rend complexe.
- L'hybridation "s" et "p" du sélénium est causée par les orbitales "d" du cuivre

En substituant les cations A et B au cation X du binaire CX. Cela offre la possibilité d'associer un binaire bien précis à chaque ternaire. Le matériau chalcopyrite ( $c/a = 2$ ) présente une maille primitive doublée, car le Cu et l'In occupent des sites cfc alternativement. Ainsi, la ZB initiale du composé devient un quart de la zinc-blende.

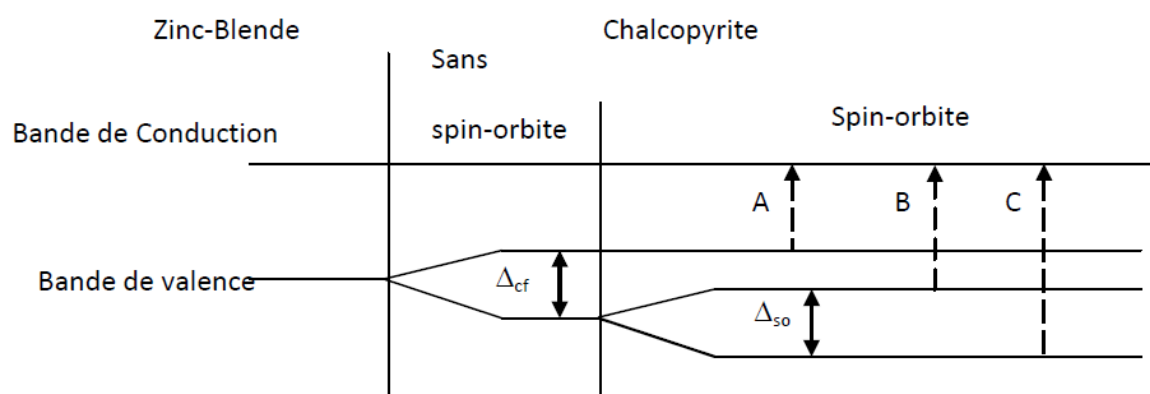
Les sites des atomes dans la structure chalcopyrite n'ont pas évolué en comparant aux sites des atomes dans la ZB. Toutefois, Jaffe et Zunger [34] ont étudié les composés ternaires suivants : CuInSe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub> et CuAlSe<sub>2</sub>. Ils ont démontré que la structure chalcopyrite diffère de la structure zinc-blende en trois points :

- Les deux cations offrent la possibilité d'établir deux liaisons chimiques entre les plus proches voisins, parce que l'anion se trouve plus près d'une paire, ce qui entraîne deux différentes distances entre les atomes  $R_{Cu-VI} \neq R_{III-VI}$ .
- La distorsion tétragonale de la maille primitive est différente de l'unité, avec un paramètre de distorsion  $\eta = c/2a$ . En règle générale, il y a une compression et  $\eta < 1$ .
- L'anion se déplace de sa position optimale (1/4, 1/4, 1/4).

Dans cette structure, les anions ne se trouvent pas précisément sur les sites tétraédriques, mais sont décalés d'une quantité  $u$ .

Garbato et ses collègues ont utilisé cette quantité pour calculer les distances interatomiques [52]. Chaque cation (A et B) est entouré de quatre anions X, tandis que chaque anion est entouré de deux cations A et B. L'anion X est donc généralement placé dans une position d'équilibre plus proche d'une paire que de l'autre, d'où  $R_{AX} \neq R_{BX}$ . Les trois transitions directes A, B et C de la bande de valence vers la bande de conduction sont prévues dans le modèle de structure établi à partir de cette théorie, en raison de la levée de la dégénérescence dans la

bande de valence, causée par l'action du champ cristallin ( $\Delta_{cf}$ ) et l'interaction spin-orbite ( $\Delta_{so}$ ) (Fig.I.13) [51].



**Figure.I.13** : Structure de bandes d'un composé ternaire I-III-VI<sub>2</sub> de structure Chalcopyrite.

Le tableau.I.7 présente la valeur de l'énergie de gap de quelques chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub>

**Tableau.I.7** énergie de gap des chalcopyrites de type Cu-III-VI<sub>2</sub>

Matériau	E <sub>g</sub> (eV)	Référence
CuAlS <sub>2</sub>	2.05	[26]
CuAlSe <sub>2</sub>	1.65	[26]
CuAlTe <sub>2</sub>	2.06	[33]
CuGaS <sub>2</sub>	1.25	[26]
CuGaSe <sub>2</sub>	0.48	[26]
CuGaTe <sub>2</sub>	1.44	[6]
CuInS <sub>2</sub>	0.95	[9]
CuInSe <sub>2</sub>	1.04	[33]
CuInTe <sub>2</sub>	1.06	[9]

### I.5.2 Propriétés électriques

Les caractéristiques électriques sont essentielles pour les matériaux qui servent d'absorbants afin d'atteindre des rendements élevés. Les recherches menées sur les propriétés électriques des couches minces chalcopyrites ont démontré qu'elles sont fortement influencées par la composition et sont dictées par la présence de défauts dans la structure. La conductivité électrique de ces matériaux est principalement contrôlée par ces derniers, c'est pourquoi il est

essentiel de mettre en évidence et de caractériser ces défauts afin de déterminer leurs propriétés.

Lorsque les composés chalcopyrites présentent des déviations de la composition stoechiométrique, cela entraîne une augmentation des divers défauts intrinsèques et entraîne la formation de donneurs ou d'accepteurs dépendants, qu'ils soient d'un anion ou d'un cation, qui sont en excès. Les couches présentent une distribution aléatoire des défauts de concentration très élevée. Les lacunes de l'atome non métallique jouent un rôle positif en tant que donneurs conduisant au type n, tandis que ceux de I et III jouent un rôle négatif en tant qu'accepteurs. D'autres défauts intrinsèques peuvent également être liés au type de conduction, comme le désordre entre des cations interstitiels ou des anti-sites, ce qui entraîne des états électriquement actifs [53]. Les défauts sont employés pour doper le cristal semi-conducteur. Lorsque leurs populations changent, les états se localisent et une bande d'énergie d'impuretés se forme près des bandes intrinsèques, ce qui entraîne la conduction.

Le tableau I.8 présente les principaux résultats publiés concernant les paramètres électriques (type de conduction, mobilité...) des couches minces de divers composés chalcopyrites préparés selon diverses méthodes [53].

**Tableau I.8** Les résultats obtenus pour les paramètres électriques des composés chalcopyrites.

Composé	Conductivité ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Type	Mobilité $\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$	Concentration $\text{cm}^{-3}$
CuInSe <sub>2</sub>	0,02-0,3	p	10-100	-
	0,1-5	n	300-800	$5 \cdot 10^{15}$ - $10^{17}$
	$2,15 \cdot 10^{-3}$ - $1,6 \cdot 10^{-1}$	n	1,74-5,88	$2,28 \cdot 10^{15}$ - $5,74 \cdot 10^{17}$
	0.05	p	1,99	$1,6 \cdot 10^{17}$
CuGaTe <sub>2</sub>	23,25	p	5,1-16,7	$10^{19}$
	12,65	p	3,7	$2,2 \cdot 10^{19}$
CuInTe <sub>2</sub>	195	p	52	$2,3 \cdot 10^{19}$

### I.5.3 Propriétés optiques

La qualité optique des semi-conducteurs qui pourraient servir d'absorbants dans les cellules solaires doit être améliorée afin d'obtenir des rendements de conversion adéquats. De préférence, il est recommandé d'utiliser des semi-conducteurs avec une bande électronique

interdite directe et une valeur adaptée au spectre solaire d'environ 1,5 eV. En général, les conditions de dépôt ont une influence prépondérante sur ces propriétés optiques. Les matériaux chalcopyrites possèdent des propriétés optiques exceptionnelles. Les études optiques ont démontré que les composés Cu-III-IV<sub>2</sub> présentent des coefficients d'absorption élevés, allant jusqu'à 104 cm<sup>-1</sup> [54]. Dans l'infrarouge et le visible, les bandes interdites ont des largeurs allant de 0,96 eV à 1,7 eV [55] [56].

La bande interdite obtenue varie considérablement en fonction des conditions de préparation, allant de 0,88 à 1,04 eV pour CuInSe<sub>2</sub> et de 0,92 à 1,06 eV pour CuInTe<sub>2</sub>. La présence des phases secondaires et des états situés dans la bande interdite est responsable de cet intervalle d'énergie, qui sera évidemment ignoré grâce à la recristallisation des grains lors d'un traitement de recuit.

Il est observé que les propriétés optiques des couches minces chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub> sont améliorées, mais elles sont toujours influencées par les conditions de préparation. La valeur du gap dans les chalcopyrites est influencée par les principaux paramètres suivants [40]:

- La température
- La structure de la couche  $\frac{Cu}{III}$
- L'épaisseur du film.

### I.5.3 a) Influence de la température

Différentes observations expérimentales ont été faites concernant la fluctuation de l'énergie de gap de Cu-III-VI<sub>2</sub> en fonction de la température. On peut expliquer cela par l'expansion thermique du réseau, qui a tendance à accroître la valeur du gap (qui tend à diminuer lorsque les atomes sont rapprochés), et par les interactions électron-photon, qui peuvent compenser pleinement le premier effet. Dans tous les cas, les mesures effectuées dans divers domaines de température indiquent que le fossé diminue de manière linéaire avec l'augmentation de la température (figure I-14) [57]. La relation entre l'énergie de gap des ternaires et la température est similaire à celle de leurs homologues binaires, ce qui permet de la décrire selon la loi de Varshni [58].

$$E_g = E_g(0) - \frac{\beta T^2}{\alpha + T} \quad \text{I.6}$$

L'énergie du gap à 0 K est représentée par  $E_g(0)$ , tandis que la température de mesure est  $T$ , et les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  varient en fonction des caractéristiques du matériau et des phases.

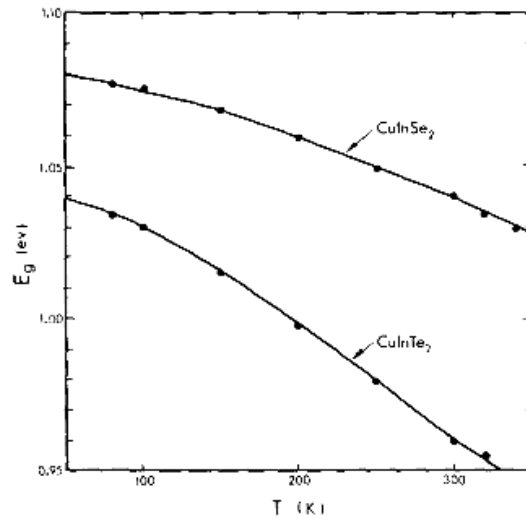


Figure.I.14 : Impact de la température sur l'énergie de gap [58].

### I.5.3 b) Influence de la composition

On a démontré que tout changement dans la composition chimique influe sur les propriétés optiques du matériau (voir figure.I.15). Il fallait donc s'assurer de l'homogénéité de la composition des couches minces étudiées.

Par exemple, Selon les recherches menées sur le  $\text{CuInSe}_2$  par J.R. Tuttle et al [55], les échantillons présentent des énergies de gap d'environ 0,96 eV pour  $\frac{\text{Cu}}{\text{In}} > 0,5$  et 1,01 eV pour  $\frac{\text{Cu}}{\text{In}} < 0,45$ .

Les auteurs ont également observé dans la même référence que l'augmentation de la concentration des défauts causée par la variation de la composition chimique entraîne une réduction du gap optique. Les valeurs du gap découvertes par G. Gordillo et al [59] confirment ce résultat, avec des valeurs de 1,01 eV, 1,07 eV et 1,19 eV pour des rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{In}}$  de 1; 0,48 et 0,21.

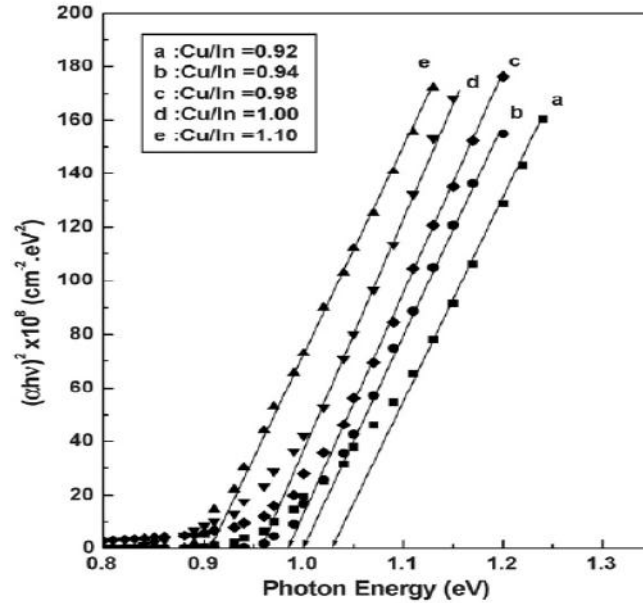


Figure I-15: Variation de l'énergie de gap en fonction de la composition[59] .

### I.5.3 c) Influence de l'épaisseur

Selon des études publiées sur les caractéristiques optiques, il est observé que le gap optique varie en fonction de l'épaisseur des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> [60]. Lorsque l'épaisseur augmente, on observe une baisse de l'énergie du gap. Des résultats (figure I-16) sont présentés par Guillén et ses collègues [61], démontrant des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces déposés par électrodéposition. Cette observation est sans doute due à la différence de taille et à la déviation par rapport à la stoechiométrie lors de la formation des couches: lorsque l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, ce qui diminuera la valeur du gap.

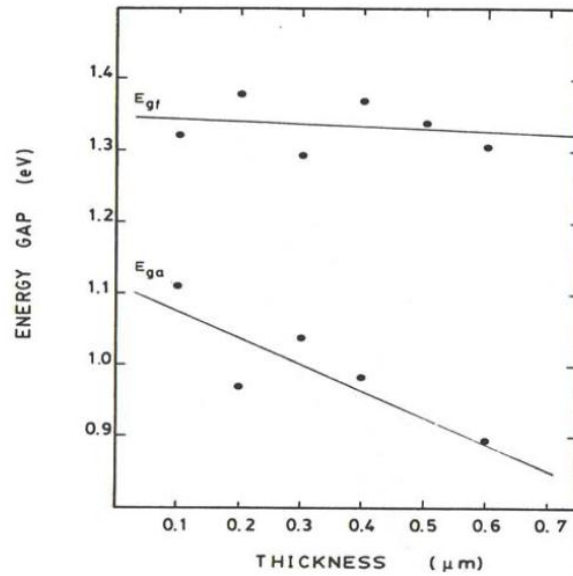
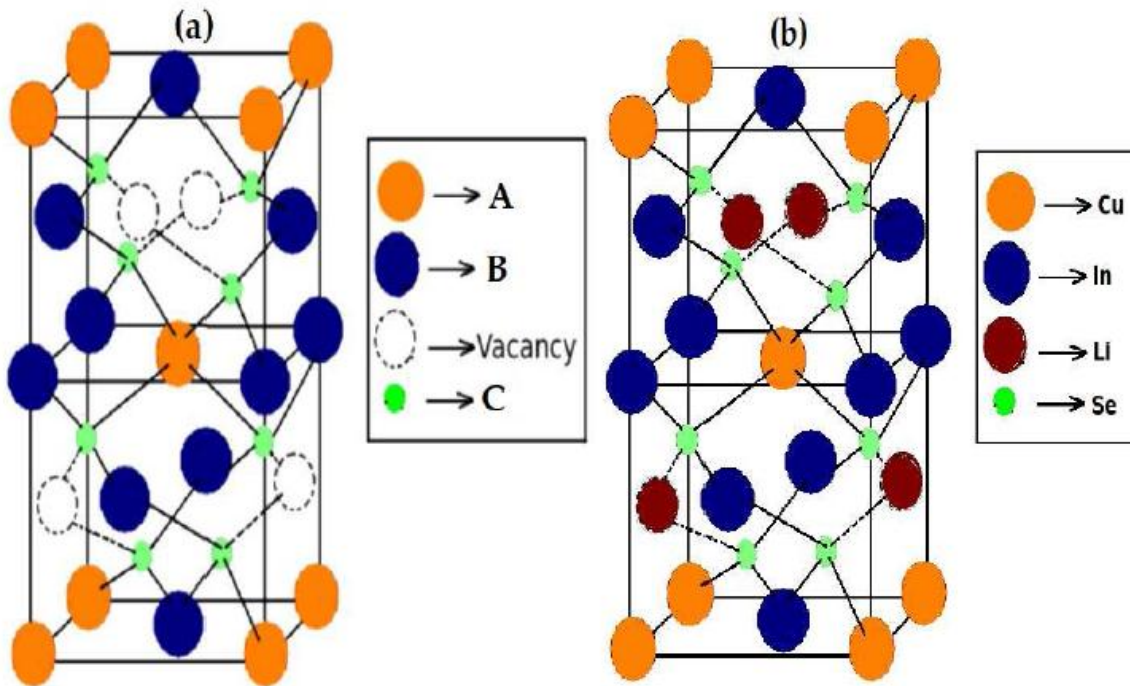


Figure.I.16 : Variation de l'énergie de gap en fonction de l'épaisseur d'après Guillén et al [61].

### I.6 Les matériaux chalcopyrites dopés (ou bien le dopage des matériaux chalcopyrites)

L'absence d'un type de cation est de 50 % dans une chalcopyrite défectueuse par rapport à la chalcopyrite pure. Ces imperfections sont ainsi incorporées dans les systèmes de vices vides, une définition également adoptée par d'autres chercheurs [62] [63]. Quand l'un des cations est substitué à 50 %, la cellule unitaire contient trois types de cations, à la différence des chalcopyrites pures et défectueuses. La cellule unitaire d'un défaut  $AB_2C_4$  est présentée dans la figure.I.17, tandis que celle de la chalcopyrite est remplacée par  $LiCuInSe_2$ . Dans la chalcopyrite pure  $ABC_2$ , on substitue 50 % des atomes A par différents atomes. Dans les deux situations, les places vacantes ou remplaçantes sont disposées de manière à maintenir la régularité du cristal. On qualifie donc ces systèmes de composés à défauts ordonnés. Les atomes A, les atomes vacants ou substitués, les atomes B et les atomes C sont présents dans chaque cellule unitaire [62]. Les atomes A, les atomes vacants ou substitués, les atomes B et les atomes C sont présents dans chaque cellule unitaire. Dans la cellule unitaire tétragonale, les positions atomiques sont (en notation de Wyckoff) : A sur le site 2a (0 0 0), B1 sur le site 2b (0 0 0.5), B2 sur le site 2d (0.5 0.75), vacant/substitué sur le site 2c (0.5 0.25) et C sur le site 8g ( $u_x u_y u_z$ ), avec «  $u_x$  », «  $u_y$  » et «  $u_z$  » représentant les paramètres de déplacement anionique sur les trois axes. En substituant les cations B par des vacances, les atomes se trouvent dans  $A_2BC_4$  avec les positions suivantes (en notation de Wyckoff) : A1 sur site 2a, A2 sur site 2d, B sur site 2b, vacant/substitué sur site 2c et C sur site 8g.  $I 4(S24)$  est le groupe

d'espace des défauts et des chalcopyrites remplacés. Le cas idéal est la cellule unitaire avec  $\eta = 1$  et des valeurs de  $u_x$ ,  $u_y$  et  $u_z$  respectivement de 0,25, 0,25 et 0,125. Dans les structures déformées comme dans les chalcopyrites substituées, les anions se déplacent dans les trois directions, à la différence des chalcopyrites pures qui ne se déplacent que dans la direction x [41]. La cause de cette disparité réside dans la diminution de la symétrie dans ces systèmes, ce qui entraîne des longueurs de liaison inégales entre les anions et les cations.



**Figure.I.17** : Une cellule unitaire de Semi-conducteur à la chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$ . (a) défaut de chalcopyrite semi-conducteur (b) substitué par du Li [63]

Les semi-conducteurs dopés avec métaux de transition (TM) produisent une nouvelle bande dans l'écart de bande du matériau hôte. Elles ont suscité une grande attention ces dernières années en raison de leur potentiel pour les spintroniques qui découlent de leur nature métallique, mais avec une densité d'électrons d'un seul type de spin (majorité ou minorité) au niveau de Fermi.

Il est également suggéré de mettre en place le concept de bande intermédiaire (IB), qui a été proposé comme pouvant améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques (PV). Les premiers candidats qui ont été suggérés pour la mise en œuvre de ce concept ont été les matériaux III-V dopés avec des métaux de transition. On a également proposé d'autres matériaux issus de

composés II-VI. Plus récemment, il était suggéré l'utilisation des chalcopyrites dopées avec des métaux de transition pour cette même raison [64].

Parmi les matériaux hôtes en vrac de type IB, les composés chalcopyrites à base de Cu sont des candidats importants en tant que semi-conducteurs hôtes pour les cellules solaires à jonction inter-bande (IBSC) avec une efficacité de conversion élevée de 46,7 %. Lorsque la valeur de la bande interdite se situe dans la plage optimale de 2,2 à 2,8 eV, avec la bande intermédiaire située entre 0,8 et 1,1 eV par rapport à la bande de valence, la conversion énergétique photovoltaïque devient plus efficace [65].

## CHAPITRE II

### II.1 introduction

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable significative qui pourrait constituer un substitut aux autres sources traditionnelles pour répondre aux besoins en énergie considérables à l'avenir. Cette énergie est particulièrement bénéfique pour des applications de faible et moyenne consommation situées dans des zones éloignées des réseaux d'électricité [66]. Selon certains spécialistes en matière d'énergies alternatives, l'Algérie occupe la troisième place mondiale en matière de capacités d'énergie renouvelable [40]. Elle bénéficie de conditions idéales pour utiliser l'énergie solaire sur son territoire. En moyenne, le nord du pays bénéficie d'un ensoleillement annuel de 2550 heures et 3600 heures dans le Sahara, ce qui indique un potentiel énergétique supérieur aux 5 milliards GWh par an [40]. Environ 2 millions de kilomètres carrés, dont une grande partie est entièrement désertique, offrent aussi la possibilité d'exploiter au mieux l'énergie solaire [40].

### II.2. Les cellules photovoltaïques

La conversion par le solaire On convertit l'énergie solaire en électricité grâce à un dispositif optoélectronique appelé cellule solaire, fabriqué à partir de matériaux photovoltaïques spécifiques. Cela s'explique par deux facteurs, il capte de manière aisée la lumière et produit un champ électrique. Ce processus de transformation de la lumière en électron libre connu sous le nom d'effet photovoltaïque, découvert par le physicien français Alexandre-Emond Becquerel en 1839, Le fonctionnement de ce dernier repose sur l'absorption d'énergie adéquate par les photons, créant des paires électrons-trous. Ces charges sont divisées par un champ électrique interne avant d'être recueillies entre une grille en face avant et un contact ohmique en face postérieure de la cellule. Cela produit un courant continu électrique (figure II.1) [10].

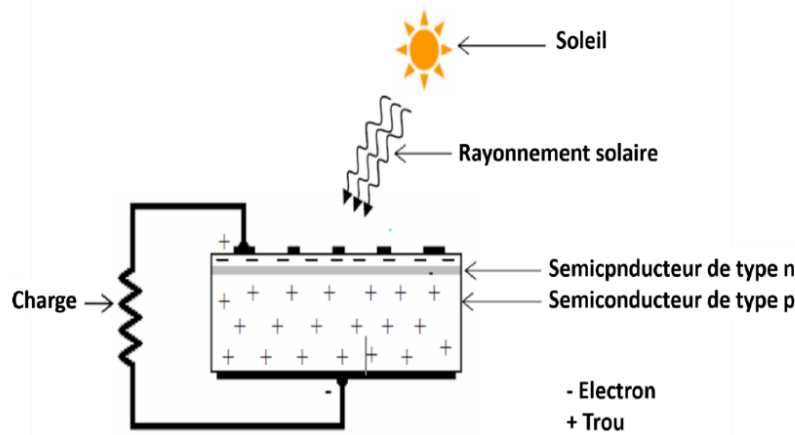


Fig.II.1 Illustration simplifiée d'une cellule solaire exposée à une lumière [10].

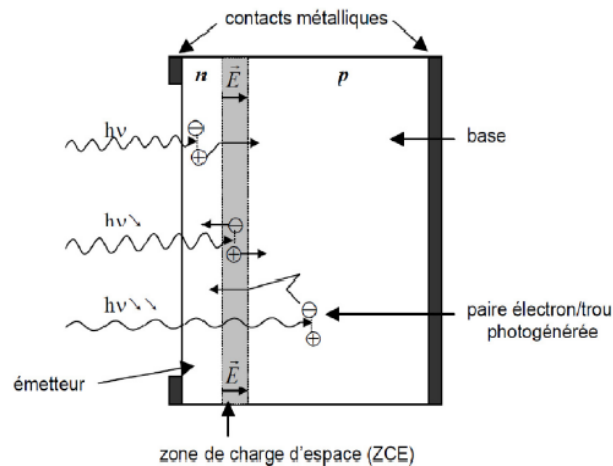
### II.2.1 le concept d'une cellule photovoltaïque

Le processus de conversion photovoltaïque repose sur trois principes :

- 1 - L'absorption de la plus grande quantité des photons.
- 2 - La transformation de ces photons absorbée en charges électriques libres.
- 3 – Les charges sont collectées au sein d'un circuit électrique externe.

L'effet photovoltaïque se produit lorsque certaine de l'énergie des photons est convertie directement en électricité. Ainsi, une cellule photovoltaïque ou photopile a la capacité de transformer directement les rayons solaires en électricité. Pour assurer le bon fonctionnement d'une cellule, plusieurs tâches sont nécessaires : absorber la lumière dans tout le spectre solaire, recueillir efficacement les porteurs (électrons et trous) produit par les photons et créer un lien électrique avec le circuit externe. Lorsque un semi-conducteur n est en contact avec un semi-conducteur p, des électrons du matériau n se propagent vers le matériau p et des trous du matériau p se propagent vers le matériau n. Une portion de la zone initialement dopée n se transforme en une charge positive, étant donné que les électrons ne neutralisent plus les ions dopant, tandis qu'une autre partie de la zone initialement dopée p se transforme en une charge négative, puisque les ions dopants (chargés -) ne sont plus neutralisés via des trous. Ainsi, un champ électrique intense se forme entre les zones n et p. Ce dernier tend à déplacer les électrons vers la zone n tandis que les trous vers la zone p. L'équilibre est alors instauré. Une fusion est formée. On obtient une diode en intégrant des contacts métalliques. Lorsque on éclaire cette diode, le matériau absorbe des photons qui peuvent créer une paire d'électrons et de trous (voir figure 2). Les électrons et les trous sont séparés par le champ électrique de la jonction PN. Ces derniers se regroupent aux extrémités du dispositif, créant une différence de

potentiel  $V_{co}$  (tension en circuit-ouvert) entre les contacts n et p. Une résistance est positionnée entre les contacts de la diode, ce qui entraîne une circulation du courant. Si la résistance est nulle, on désigne ce courant sous le terme de courant de court-circuit  $I_{cc}$  et dans ce contexte, il correspond au courant photoélectrique  $I_{ph}$  [51].



**Fig.II.2** Illustration d'une cellule photovoltaïque et processus de production et de recueil des porteurs pour différentes longueurs d'onde [51].

### II.2.1 a) L'absorption optique

La première phase requise pour le processus de transformation photovoltaïque est l'absorption des photons. Le processus le plus basique est celle d'un photon  $h\nu$  qui stimule un électron en passant d'une énergie basse vers une énergie supérieure. Par conséquent, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est une caractéristique essentielle d'un matériau photovoltaïque. L'utilisation du spectre d'absorption permet de déterminer toutes les transitions que peut traverser un électron, permettant par conséquent de comprendre la répartition des niveaux d'énergie dans le semi-conducteur. [51, 67].

Le spectre solaire se déploie de l'ultraviolet jusqu'à l'infra-rouge, en incluant le domaine visible [51]. Afin d'absorber le plus de photons possible, il est nécessaire que la zone sensible du matériau absorbant soit située dans le spectre visible.

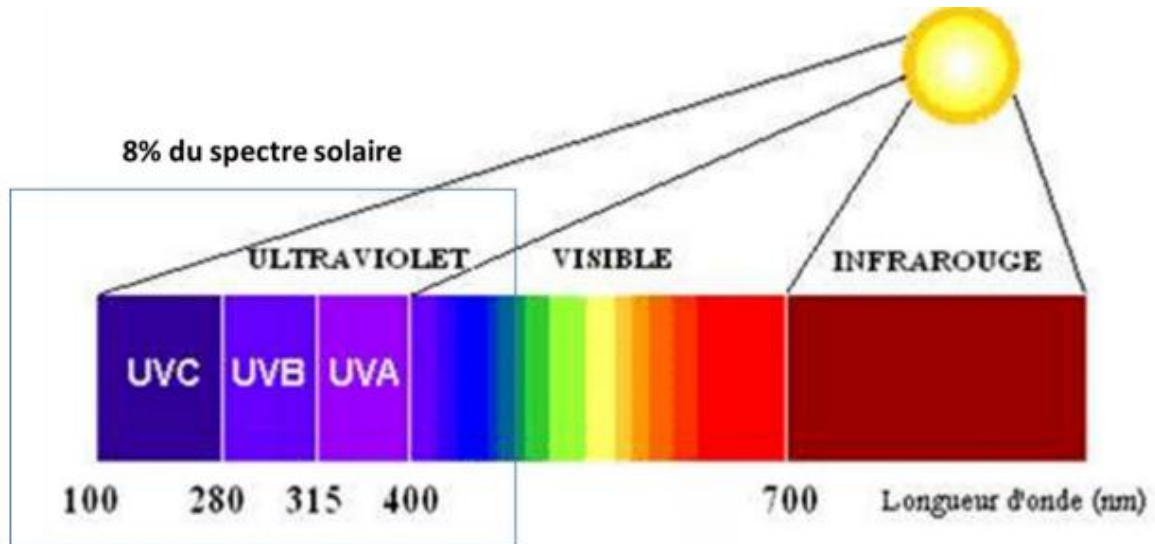


Fig.II.3 spectre solaire [68]

### II.2.1 b) la collecte des porteurs

Il est nécessaire de recueillir et d'acheminer les porteurs générés par les photons vers le circuit externe. Cependant, tous ces porteurs ne parviennent pas au circuit externe, certains se retrouvent bloqués avant d'y parvenir. Les impuretés, les recombinaisons causées par les états d'interface et les courbures de bande inadéquates constituent les principales raisons de la disparition des porteurs libres. L'ensemble des imperfections de la structure du matériau forme les états d'interface. Ces états d'interface ont une fonction cruciale, car ils introduisent des niveaux d'énergie autorisés dans le gap, ce qui entrave la libre-circulation des porteurs et modifie ainsi les populations dans les bandes permises [51].

### II.2.2 La caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque (PV)

Plusieurs paramètres peuvent être déduits de la caractéristique courant-tension ( $I(V)$  d'une cellule photovoltaïque). Ces paramètres ( $I_{CC}$ ,  $V_{CO}$ ,  $P_{max}$ ,  $A$ ,  $FF$  et  $\eta$ ) facilitent la comparaison de différentes cellules exposées à des conditions similaires [69]. Pour l'expérimentation, la caractéristique courant-tension  $I(V)$  est exposée dans l'obscurité (illumination = 0 Lux), puis sous une lumière moyenne d'une cellule photovoltaïque à jonction PN (figure II.4). Cette courbe permet d'accéder aux divers paramètres physiques qui caractérisent la cellule photovoltaïque [10].

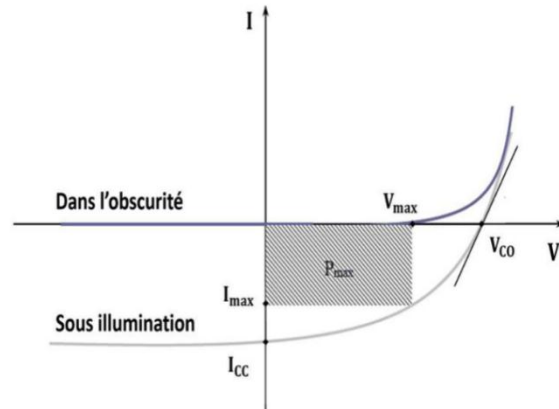


Fig.II.4 Caractérisation courant-tension et caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque [10].

**a) Tension de circuit ouvert  $V_{CO}$**

La tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) correspond à la tension la plus haute qu'une cellule solaire est capable de produire. Elle est réalisée lorsque le courant est nul. Généralement, cette tension atteint son pic approximatif entre 0,5 et 0,8 V [70].

**b) Courant de court-circuit  $I_{CC}$**

Le courant du court-circuit ( $I_{CC}$ ) désigne le courant qu'une cellule solaire produit lorsqu'elle est en court-circuit, c'est-à-dire quand elle produit le plus de courant possible. Elle est en relation avec le volume de lumière disponible [71].

**c) Puissance maximale  $P_{max}$  idéale**

Le critère le plus crucial pour déterminer l'efficacité d'un module photovoltaïque est la puissance maximale qui sort des modules [72]. Elle représente le courant de court-circuit multiplié par la tension du circuit ouvert.

$$P_{max} = I_{CC} * V_{CO} \tag{II.1}$$

**d) Le facteur de forme FF**

La qualité électrique de la cellule solaire est déterminée par ce facteur, qui reflète le décalage entre la puissance réelle générée par celle-ci et sa puissance optimale. Dans la majorité des situations, le FF est restreint par des résistances de type parasite [72]. On considère que les cellules photovoltaïques, dont le coefficient de forme dépasse 0,7, sont de qualité supérieure [73].

e) Le rendement énergétique  $\eta$

Le rendement énergétique, qui désigne le rapport entre les photons et les électrons d'une cellule solaire photovoltaïque, se base sur la fraction du rayonnement absorbé par le matériau semi-conducteur. On le détermine par le rapport entre la puissance du flux lumineux incident ( $P_{in}$ ) et la puissance maximale  $P_{max}$  générée par la cellule [10].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{CC} * V_{CO}}{P_{in}} \quad \text{II.2}$$

II.2.3 les composés d'une cellule photovoltaïque

La structure la plus simple d'une cellule solaire, représentée sur la figure II.5, comporte une jonction entre deux zones dopées différemment (p-n) d'un même matériau (homo-jonction) ou entre deux matériaux différents (hétérojonction), la moins épaisse étant soumise au flux lumineux. Chacune des régions est reliée à une électrode métallique au moyen d'un contact ohmique de faible résistance [74].

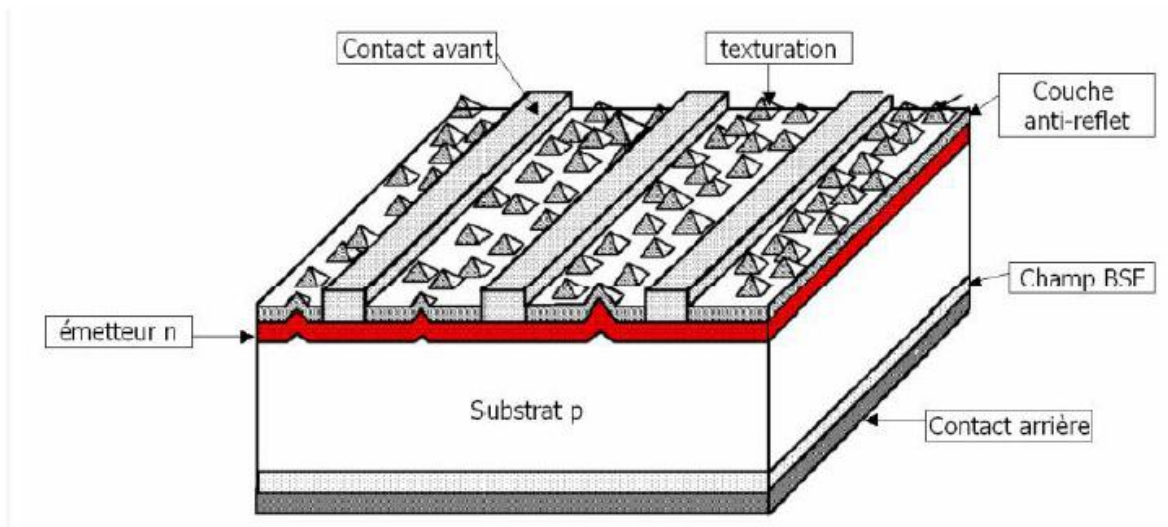


Fig.II.5 la plus simple structure d'une cellule photovoltaïque [72]

### II.2.4 Les différents types des cellules photovoltaïques :

Généralement il existe trois catégories de cellules solaires en se basant sur le progrès technologique.

#### II.2.4 a) Les cellules photovoltaïques de la première génération

La première génération de cellules solaires repose sur une unique jonction p-n (mono-jonction), employant habituellement le silicium sous forme cristalline en tant que matériau semi-conducteur (voir figure I.3). La méthode de production de ces cellules, qui repose sur la fabrication de « wafers » à partir d'un silicium extrêmement pur, elle consomme beaucoup d'énergie et coûteuse tout en offrant un bon rendement de conversion photovoltaïque [75].

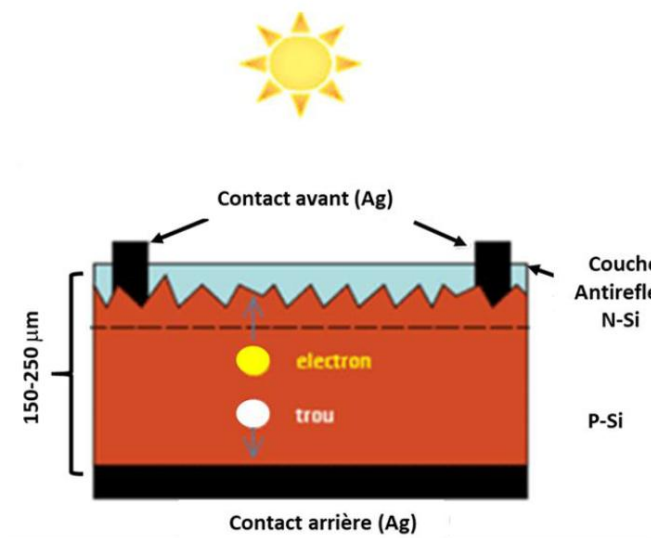


Fig.II.5 Structure d'une cellule solaire de première génération (à base de silicium cristallin) [75]

#### II.2.4 b) Les cellules photovoltaïques de la deuxième génération (les cellules à base des couches minces)

Ces cellules solaires sont moins onéreuses que les cellules de première génération, car elles utilisent moins de semi-conducteurs et se produisent selon des méthodes basiques. Néanmoins, elles présentent un rendement moindre comparé aux cellules fabriquées en silicium cristallin. Ce genre de photopile repose principalement sur la sélection du matériau employé pour fabriquer la couche absorbante, et grâce à cela, on identifie trois filières majeure :

- La branche du silicium amorphe (a-Si :H)

- La branche de la tellure de cadmium (CdTe)
- La branche des composés présentant une structure chalcopyrite

- La filière du silicium amorphe :

Le silicium amorphe, également appelé a-Si, est un mélange de silicium vitreux présentant une faible proportion d'hydrogène (5-20%) et une structure atomique désorganisée et non cristallisée [76]. Ce matériau offre trois bénéfices principaux :

- Un coefficient d'absorption élevé 100 fois supérieur à celui du monocristal, ce qui permet des épaisseurs extrêmement basses, environ un micron, réduisant par conséquent le danger d'une pénurie en silicium.
- Une faible consommation d'énergie tout au long du processus de production,
- La possibilité de se déposer sur des surfaces importantes.

Toutefois, sa structure initiale se distingue par une forte recombinaison, ce qui explique la faible performance des rendements de conversion photovoltaïque. Par ailleurs, des problèmes de stabilité se manifestent rapidement lorsqu'il est exposé au soleil et aux conditions météorologiques.

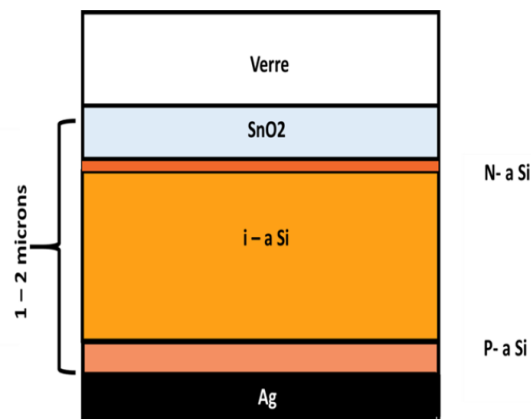
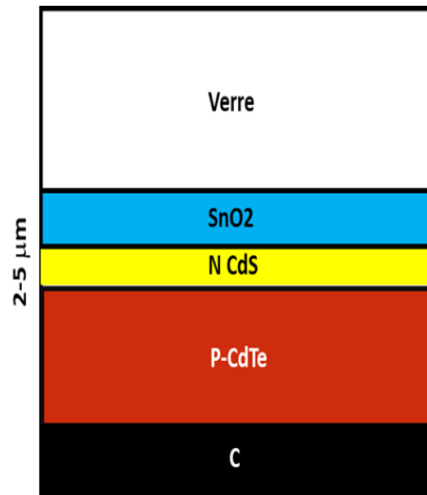


Fig.II.6 Cellule de silicium amorphe présentant une structure p-i-n[75].

- La filière tellure de cadmium (CdTe)

Le tellure de cadmium est un semi-conducteur appartenant à la catégorie (II-VI) présentant des caractéristiques remarquables, employé dans le développement d'appareils optoélectroniques ou photovoltaïques. Selon Wu et al, [77], le rendement optimal au sein des laboratoires a atteint 16,5%. La bande d'énergie interdite du CdTe correspond parfaitement au

spectre solaire. Bien que ces prévisions de rendement soient encourageantes, ce genre de cellule présente des défis importants tels que la nécessité d'établir des contacts ohmiques constants, le recours à un substrat couteux, la réactivité de ces cellules face à la vapeur d'eau et la présence du cadmium qui est nocif et polluant.



**Fig.II.7** Structure d'une cellule solaire au CdTe [75].

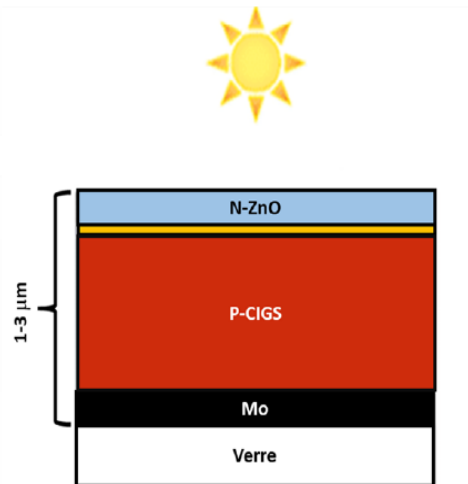
- La filière des composés à structure chalcopyrite :

L'intérêt des cellules solaires en couche mince fabriquées à partir du matériau chalcopyrite se manifeste par leur application dans divers secteurs, sa simplicité d'élaboration, son potentiel pour réduire les coûts de fabrication et sa capacité à évoluer grâce à sa souplesse. Ils fonctionnent sur un principe simple :

Une couche absorbante composée de chalcopyrite est déposée directement sur le support de verre, transformant les impulsions lumineuses en charges électriques. Il est nécessaire que cette strate soit formée d'un semi-conducteur présentant un coefficient d'absorption important, une énergie de gap direct située entre 1.1 et 1.6 eV, du type p, et une épaisseur qui se situe entre 1 et 2 $\mu$ m. Un élément tampon tel que le CdS est placé entre la couche de conductivité transparente et celle d'absorption. Il est nécessaire que cette couche soit composée d'un semi-conducteur de type n, présentant une bande interdite variant entre 2.4 et 3.2 eV, et qui présente une conductivité environ  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Elle doit également posséder une affinité et une forme appropriées à la couche absorbante pour effectuer la jonction P-N et prévenir les circuits courts. Finalement, une couche d'oxyde conducteur transparent et un substrat recouvert d'une couche de Molybdène (Mo). En outre, leur performance est actuellement la

plus haute pour les cellules photovoltaïques en couches minces. La performance maximale atteint 23,6 % [78,79].

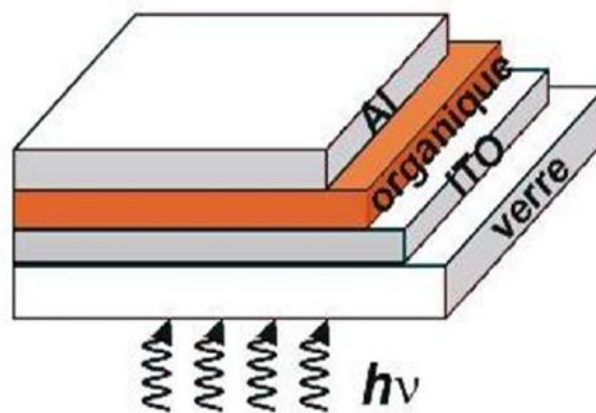
Pour cette thèse de doctorat, notre attention se porte sur ce genre de cellule solaire et plus spécifiquement sur les matériaux conçus pour servir de couche active.



**Fig.II.8** Couches minces de cellule solaire fabriquée à partir de matériau chalcopyrite CIGS. [75]

### II.2.4 c) Les cellules photovoltaïques de la troisième génération

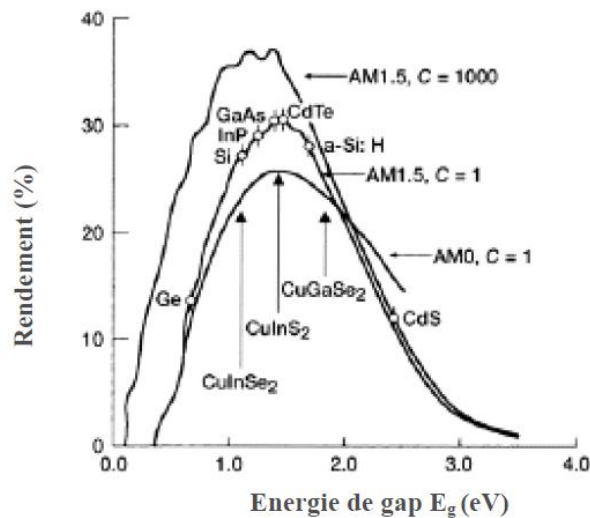
Les cellules organiques se caractérisent par l'utilisation des colorants et aux polymères (voir figure.II.9). Elles ont un coût inférieur à celui de la seconde génération, tout en offrant un rendement modeste d'environ 17 % [80].



**Fig.II.9** illustration d'une cellule photovoltaïque de la troisième génération [10].

### II.3 Les chalcopyrites dans les cellules photovoltaïques

Dans une cellule photovoltaïque, divers matériaux peuvent servir de semi-conducteurs. La sélection du matériau est basée sur plusieurs critères, notamment sa faculté d'absorber les photons issus des rayons solaires. La largeur de sa bande interdite  $E_g$  est le facteur dominant lors du choix d'un semi-conducteur pour la production d'énergie photovoltaïque. Naturellement, d'autres facteurs influenceront cette décision. La figure.II.10 illustre le rendement basé sur l'énergie de gap de plusieurs matériaux semi-conducteurs [40].



**Fig.II.10** illustration des rendements en fonction de l'énergie de gap des matériaux semi-conducteurs dans les couches minces [81].

De nombreux matériaux ont été utilisés dans la conversion photovoltaïque en fonction de leur nature optoélectronique. L'avancement technologique dans le domaine des semi-conducteurs a facilité la synthèse de matériaux innovants. Les orientations actuelles des progrès reposent sur les chalcopyrites, la filière industrielle et technologiquement la plus avancée au sein du monde.

Actuellement, les recherches se concentrent sur l'emploi de matériaux ternaires ou quaternaires dans ces domaines d'application, notamment les composés chalcopyrites du type I-III-VI<sub>2</sub>. Deux bénéfices cruciaux pour la conversion photovoltaïque terrestre découlent de la filière chalcopyrite qui satisfait précisément aux critères spécifiés par celle-ci, notamment en couches minces et résiste aux impuretés face à l'éclairage et aux rayonnements cosmiques.

Cette filière comprend deux éléments : la capacité d'accroître des couches poly-cristallines minces moins onéreuses et la stabilité des performances de conversion. Cette filière se caractérise par [51]:

- Une efficacité exceptionnelle
- Une stabilité améliorée
- Un coût réduit
- Une capacité d'adaptation aux diverses méthodes de dépôt

On considère ces matériaux promoteurs pour l'économie futur le plus prometteur pour la production de panneaux solaires. En laboratoire, les rendements ont atteint 20 % [82] tandis qu'en module, ils se situent à 13 % [83].

En ce qui concerne la matière première, un module photovoltaïque traditionnel nécessite environ 0,5 à 1 kg de silicium par m<sup>2</sup>, tandis que pour le CuInSe<sub>2</sub>, Le CuInSe<sub>2</sub> est le principal matériau utilisé dans cette filière, une combinaison de 1,5 jusqu'à 4 g de Cu, 3 à 9 g de In et 7 à 20 g de Se suffit pour produire la quantité correspondant au silicium. Dans le cas des modules de silicium, ce volume est moins important que la quantité de matière requise pour la métallisation. Les matériaux clés de cette filière comprennent le CuInSe<sub>2</sub>, le CuInS<sub>2</sub> et le CuGaSe<sub>2</sub>, qui ont respectivement des énergies d'écart 1, 1.5 et 1.7 eV. À l'opposé du silicium amorphe, les cellules CIGS ne subissent aucune détérioration suite à une exposition prolongée à la lumière. Afin d'accroître l'énergie du gap du CuInSe<sub>2</sub>, qui demeure légèrement éloigné de la densité la plus importante du spectre de la lumière. on a opté pour le gallium en modifiant son énergie afin de se positionner entre celle du CuInSe<sub>2</sub> et celle du CuGaSe<sub>2</sub>. De nos jours, les composés Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> se présentent comme les matériaux les plus prometteurs dans ce domaine [51].

Il y a une grande souplesse en ce qui concerne la sélection des composants d'une cellule ou d'un module en chalcopirite et les techniques de préparation de ces composants. Ainsi, on peut créer des articles qui allient efficacité et coût pour différentes applications. Les besoins en puissance varient entre mW et MW, tandis que les intensités d'éclairage varient de faibles niveaux internes jusqu'à hautes concentrations sous concentration. On peut cultiver les cellules de chalcopirite sur des substrats soit rigides, soit souples. Elles sont efficaces dans des conditions complexes grâce à leur robustesse mécanique, leur capacité à fonctionner sur une large échelle de températures et leur résistance aux fortes niveaux de radiation.

Le module en chalcopirite est actuellement en phase active de développement international. L'évolution de la compréhension fondamentale et de la technologie de préparation conduira à d'importantes optimisations dans le potentiel de marché, les performances des modules, la durabilité et la réduction de l'impact écologique de la production globale des modules de nouvelle génération [84].

### II.4 Les cellules solaire PV en bandes intermédiaires

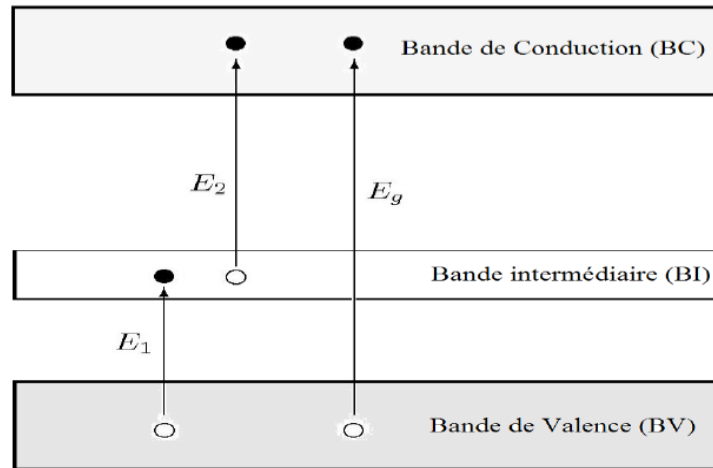
#### II.4.1 Le principe des bandes intermédiaires

Trois facteurs entravent l'efficacité de conversion optimale des cellules solaires mono-jonction traditionnelles (1J-SC), comme le détermine la limite de Shockley-Queisser [85]: (i) Les photons dont l'énergie dépasse la bande interdite de l'absorbeur solaire ne participent pas à la conversion photovoltaïque, tandis que (ii) ceux qui dépassent la bande interdite sont absorbés et n'excitent qu'un unique porteur de charge. De plus, (iii), le porteur de charge photo-excité perd rapidement son énergie supplémentaire par rapport à la bande interdite, un processus appelé thermalisation, avant d'être extrait. L'étude thermodynamique menée par Shockley et Queisser révèle que la capacité de conversion photovoltaïque optimale d'une seule cellule solaire à bande interdite est essentiellement restreinte à 31,0% par rapport à un seul soleil, en raison du spectre large du rayonnement solaire [85] [86].

Généralement, la couche d'absorption d'une cellule photovoltaïque est une seule bande interdite semi-conductrice qui permet de déplacer directement les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), en absorbant des photons. Néanmoins, en introduisant une bande intermédiaire (BI) qui est partiellement occupée dans la bande interdite, il est possible d'effectuer une absorption de trois photons. Comme indiqué dans la figure.II.11. Non seulement on peut exciter les électrons de la BV vers la BC, mais également de la BI vers la BC et de la BV vers la BI [87].

Depuis l'introduction du concept d'IB [87], de nombreux travaux ont été consacrés à la mise en place de cellules solaires BI. En réalité, on peut générer une BI en utilisant des points quantiques ou en introduisant des impuretés adéquates dans le semi-conducteur hôte en vrac. Le matériau BI en vrac est plus simple à produire que les points quantiques et présente une absorption accrue due à la densité accrue des états BI. Les composés III-V, II-VI et chalcopirite font partie des candidats matériaux hôtes BI en vrac [88]. Les composés chalcopirite à base de cuivre, qui présentent un rendement de conversion important de 46,7%,

figurent parmi les matériaux potentiels pour les cellules solaires à bande intermédiaire en vrac. Quand le gap est compris (2,2 et 2,8) eV, tandis que la BI se trouve entre 0,8 et 1,1 eV par rapport à la bande de valence, le rendement photovoltaïque devient plus important [88] .



**Fig.II.11** Le diagramme de bandes d'une cellule solaire à bande intermédiaire (IBSC) est illustré sur le schéma.

(1)-(3) symbolisent l'absorption des photons [89].

Le dopage des semi-conducteurs par des métaux de transition (MT) est l'une des méthodes pour générer une bande intermédiaire, plus précisément, on peut également utiliser les chalcopyrites dopées aux métaux de transition dans ce but [64]. Dans le cas des métaux de transition, la présence d'électrons 3D locaux dans le semi-conducteur à large bande interdite provoque généralement des bandes d'impuretés au sein de la bande interdite principale de l'agent.

#### II.4.2 L'effet des bandes intermédiaires dans une cellule solaire

Le concept de cellule solaire à bande intermédiaire (Intermediate Band Solar cellIBSC) a vu le jour en 1997 dans le but d'améliorer la performance des cellules solaires en utilisant au mieux l'énergie du soleil [87]. La cellule solaire à bande intermédiaire (IBSC) a été suggérée pour franchir ce seuil en créant une bande radiative, mais isolée par électricité entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), comme la démontre la figure.II.11. La bande intermédiaire (BI) produit un photo-courant additionnel en absorbant successivement deux photons de la sous-bande interdite qui, dans le cas contraire, ne seraient pas absorbés. Cela diminue les pertes liées à la sous-bande interdite et à la thermalisation. En théorie, en mettant en place la BI, on peut augmenter le courant sans diminuer significativement la tension, ce qui conduit à une plus grande efficacité de conversion. L'analyse thermodynamique de l'IBSC

révèle une augmentation notable de son efficacité limite par rapport à la limite de Shockley-Queisser, atteignant 46,8% en présence d'un seul soleil et 63,2% lorsqu'il est totalement concentré [87]. Idéalement, la bande intermédiaire doit être couplée à la bande de valence et à la bande de conduction optiquement uniquement, ce qui signifie que les électrons ne devraient être autorisés qu'à faire des transitions vers ou depuis la bande intermédiaire tout en absorbant ou en émettant un photon [90, 91]. L'amélioration des performances de cette conception par rapport à la cellule solaire classique est de permettre une photo-conversion d'une plus grande quantité du spectre solaire. De plus, ils sont facilement réalisables sur un substrat non cristallin et présentent un coût réduit par unité de puissance [92].

### II.4.3 principe de fonctionnement

L'idée d'une cellule solaire à bande intermédiaire IBSC dépasse le seuil d'efficacité de Shockley-Queisser (SQ), car elle permet de récupérer les pertes causées par la présence de la bande intermédiaire tout en préservant la tension fonctionnelle de celle-ci. La cellule solaire à bande intermédiaire IBSC exploite la lumière présentant une énergie inférieure à celle de la bande interdite pour produire des porteurs grâce à deux transitions radiatives dans la bande interdite ( $E_g$ ). Si les transitions sont radiatives et qu'il n'y a pas de contact électrique, la tension maximale dans le circuit ouvert ( $V_{co}$ ) demeure  $E_g/q$ . L'absorption de deux photons est une méthode optique non linéaire qui consiste à absorber simultanément deux photons [92, 93].

L'énergie de l'atome ou de la molécule qui est excitée correspond au total des énergies des deux photons.

$$h_1\nu + h_2\nu = E$$

II.3

On trouve  $h$  comme constante de Planck,  $\nu$  comme fréquence du photon absorbé et  $E$  comme différence d'énergie entre le degré d'énergie supérieur et celui inférieur. Dans le processus d'absorption de deux photons, la molécule effectue une absorption simultanée grâce à ce qu'on nomme « état virtuel ».

La bande intermédiaire se forme en raison d'une désadaptation significative dans les alliages. Des calculs ab-initio ont aussi été menés pour déterminer les matériaux présentant une bande intermédiaire. En 2009, Phillips et al ont conçu la première cellule solaire à bande intermédiaire en employant du ZnTe dopé à de l'oxygène [92]. Cette cellule nécessite un remplissage partiel de la bande intermédiaire pour son fonctionnement. Lorsque la bande est pleine, il n'y a pas d'absorption entre la bande de valence et celle intermédiaire, puisqu'elle ne

peut plus recevoir d'électrons. Si la bande intermédiaire est vide, il est impossible d'effectuer une absorption entre celle-ci et la bande de conduction [93].

En 1997, Luque et Martí ont établi sept critères indispensables pour parvenir à un IBSC optimal, qui constituent le fondement du calcul de la performance théorique d'un IBSC idéal [87]. Le tableau 1 présente une synthèse de ces conditions. Par conséquent, en termes de matériaux, le bon absorbeur IBSC présenterait une recombinaison non radiative minimale (C1), une mobilité importante (C2) et un coefficient d'absorption important (C4). Selon la conception du dispositif, la structure IBSC optimale serait constituée d'un circuit IB isolé électriquement (C3), d'une épaisseur de cellule suffisante pour garantir une totale absorption (C4), d'un miroir de qualité supérieure (C5) et d'un fonctionnement en haute concentration avec un concentrateur idéal (C7), tandis que l'absorbeur conserverait sa température de fonctionnement.

**Tableau.II.1** Conditions indispensables pour un IBSC parfait [87]

	Condition	Implication de conception
C <sub>1</sub>	On ne considère que les transitions radiatives entre les bandes.	Conserver une faible recombinaison non radiative.
C <sub>2</sub>	L'infinie mobilité des porteurs.	Utiliser à des matériaux de grande mobilité.
C <sub>3</sub>	Il n'y a pas d'électrons extraits de la bande intermédiaire vers le circuit externe.	Il faut que l'IB soit isolé électriquement.
C <sub>4</sub>	Entière absorption des photons.	Employer des matériaux présentant un coefficient d'absorption important.
C <sub>5</sub>	Réduction de la réflexion du rayonnement cible sur la cellule.	Il est nécessaire d'installer un miroir de qualité supérieure sur la face arrière de la cellule.
C <sub>6</sub>	Chaque gamme d'énergies accorde une importance particulière à une seule des trois longueurs d'absorption.	Les matériaux présentent de forts coefficients d'absorption optique.
C <sub>7</sub>	Un fonctionnement à haute concentration avec un concentrateur parfait	Utilisez la concentration solaire la plus haute possible.

### **II.5 Conclusion**

Ce chapitre est conçu pour ceux qui ne possèdent pas de connaissances dans le secteur PV. C'est pour ce motif que nous avons présenté les principes des PV de façon aussi simple que possible.

Nous avons rappelé les principes de base des cellules photovoltaïques, comme l'effet photovoltaïque et la notion des cellules solaires, leurs caractéristiques physiques, leur composition et les diverses générations d'elles.

Le concept des bandes intermédiaires et les cellules solaires à bande intermédiaire (IBSC) a été brièvement exposé. Ces notions seront utiles pour la suite de ce travail.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.1. L'approche théorique de la DFT et la méthode FPLAPW

La théorie de la fonctionnelle de la densité, aussi appelée DFT, repose sur deux théorèmes fondamentaux : (1) La description de toutes les caractéristiques physiques est basée sur la densité de charge plutôt que sur la position. (2) La densité fondamentale réelle est celle qui réduit au minimum l'énergie totale [94, 95]. Ce formalisme offre la possibilité d'analyser les structures électroniques des systèmes complexes multi-atomiques. En interaction avec des méthodes de physique numérique, elle sert de base pour une multitude de calculs ab-initio, efficaces et couramment employés, afin d'identifier les attributs des matériaux et leurs configurations. Elle est particulièrement utilisée dans diverses applications pour l'étude des nanomatériaux et nanostructures. Depuis son élaboration initiale par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham entre 1964 et 1965, elle a subi de multiples perfectionnements (approximations) constants, diversifiant ainsi sa portée dans plusieurs secteurs.

On distingue plusieurs techniques de détermination des structures de bandes, réparties en trois catégories principales en fonction de la nécessité d'obtenir des résultats expérimentaux ou des informations essentielles :

- Les méthodes empiriques qui requièrent des résultats expérimentaux pour effectuer les calculs.
- Les techniques semi-empiriques impliquent des calculs qui requièrent simultanément des résultats expérimentaux et des informations essentielles.
- Les méthodes ab-initio qui requièrent uniquement les informations essentielles pour effectuer les calculs.

Afin de trouver la solution de l'équation Schrödinger avec aucun des paramètres non adaptés à l'expérience. Cependant, on peut identifier l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) du système illustré comme suit :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{III.1}$$

L'opérateur Hamiltonien  $H$  représente la totalité de l'énergie du système. Il inclut les termes des opérateurs concernant l'énergie cinétique liés au noyau et électrons,  $T_n$  et  $T_e$ , ainsi que ceux liés aux interactions coulombiennes. Vee, électron-électron, noyau-noyau et électron-noyau.

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad \text{III.2}$$

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue, malgré la supposition que le noyau est fixe. En effet, sa masse dépasse 2000 fois celle des électrons, ce qui rend son mouvement plus lent que celui des électrons. Par conséquent, le noyau est considéré comme fixe ( $T_n=0$ ), conformément à l'approximation de Bohr-Oppenheimer. Par conséquent, on considère que l'énergie cinétique est négligeable et que l'interaction entre le noyau et le noyau devient invariable. L'ensemble devient totalement électronique et l'équation de Schrödinger est formulée comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} \quad \text{III.3}$$

$\psi$  est la fonction d'onde électronique.

$\hat{H}$  correspond à l'Energie Cinétique + au potentiel d'interaction coulombienne (électron-électron) + à l'Energie de transfert et de corrélation quantique.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser la densité de charge comme variable. Plutôt que de se baser sur celle d'un système en interaction, on se sert de celle d'un système non interagissant pour obtenir le total des densités de Ne-. Ce calcul se fait sur les états occupés, rendant ainsi l'Hamiltonien :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{III.4}$$

$$H\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad \text{III.5}$$

$i$  : l'indice d'une particule (orbitale), c'est les équations de *Kohn & Sham*

La réécriture de l'équation de Schrödinger (W. Kohn, prix Nobel 1998 [96, 97]) comportant un potentiel réel dans lequel des quasi-particules se déplacent en fonction de ce que nous appelons l'équation de Kohn-Sham, qui ne prend en compte la densité électronique qu'au point examiné.

Le potentiel effectif pour les équations de Kohn & Sham devient :

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad V_{XC}(\mathbf{r}) = dExc/dn(\mathbf{r}) \quad \text{III.6}$$

$E_{xc} = E_x(\text{énergies d'échange}) + E_c(\text{énergies de corrélation})$

Plusieurs approximations sont disponibles pour déterminer  $E_{xc}$ , notamment :

**L'approximation de la densité locale (LDA)** [98] : qui implique que le système est un gaz d'électrons non interagissant et considère comme variable la densité électronique  $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ ,

Néanmoins,

**L'approximation du gradient généralisé (GGA) [99]** : il s'agit de la LDA comportant deux paramètres : la densité  $\rho(r)$  et le gradient de densité  $\rho'(r)$ .

### III.2. La méthode (FP-LAPW)

La majorité des techniques du premier principe reposent sur la figure Muffin-Tin, tandis que la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) se fonde sur le potentiel total.

En 1937, Salter a introduit les ondes planes augmentées (APW) en tant que fonctions fondamentale pour résoudre les équations de Kohn et Sham liées à un électron. Il a suggéré la méthode APW qui divise l'espace atomique en deux couches distinctes :

- 1- L'élément sphérique est le résultat de la combinaison des fonctions radiales et des harmoniques sphères.
- 2- Interstitiel symbolise les ondes planes.

Cette dernière présente de nombreux désavantages. Pour résoudre ce problème, on introduit la LAPW qui exploite uniquement les bases APW dans la zone (sphérique), en dérivant l'énergie de la fonction radiale. Toutefois, elle est désignée comme potentiel total qui garde car la continuité à la surface des sphère MT. [100, 101].

### III.3 Le code Wien2k

L'application de la technique FP-LAPW dans le code Wien2K constitue un instrument efficace pour la modélisation électronique des solides [102]. Une méthode FP-LAPW dans le code Wien2k, ajustant progressivement les fonctions d'onde pour réduire l'énergie globale du système [103]. Il autorise des déterminations exactes de différentes propriétés électriques, comme les bandes électroniques, les densités d'états et les fonctions de charge d'onde.

De plus, des propriétés optiques telles que les spectres d'absorption et de réflectance, des propriétés magnétiques telles que les moments magnétiques et les transitions de spin, ainsi que des propriétés élastiques telles que les coefficients de Poisson et les modules de Young. Il existe de multiples bénéfices à utiliser la méthode FP-LAPW en utilisant le code Wien2K. Elle offre la possibilité d'intégrer précisément les effets de la structuration cristalline sur toutes ces propriétés, et permet une analyse étendue des matériaux, des métaux aux isolants, des semi-conducteurs aux matériaux magnétiques [102]. En outre, Wien2K présente des caractéristiques sophistiquées pour examiner des systèmes électroniques complexes, comme la prise en compte des effets limités de la corrélation électronique [102].

Pour conclure, la méthode FP-LAPW est un instrument crucial dans le domaine de la science des matériaux, offrant une connaissance détaillée et variée des propriétés électroniques, optiques, magnétiques, élastiques et d'autres des matériaux. Grâce à son application associée aux fonctionnalités avancées du code Wien2K, de nouvelles découvertes seront possibles dans différentes sphères de la science des matériaux.

## **Résultats et discussions Partie A :**

### **III.A. Les matériaux chalcopyrites utilisés à base de cuivre**

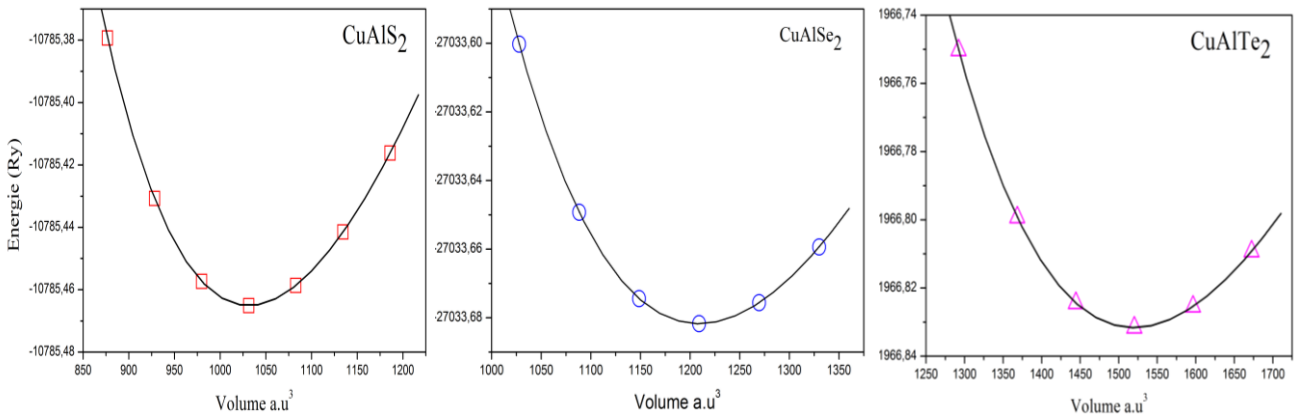
La série CuXY (X = Al, Ga, In et Y= S, Se, Te) des chalcopyrites étudiée dans notre projet de thèse avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ.

#### **III.A.1. Propriétés structurales des composés chalcopyrites**

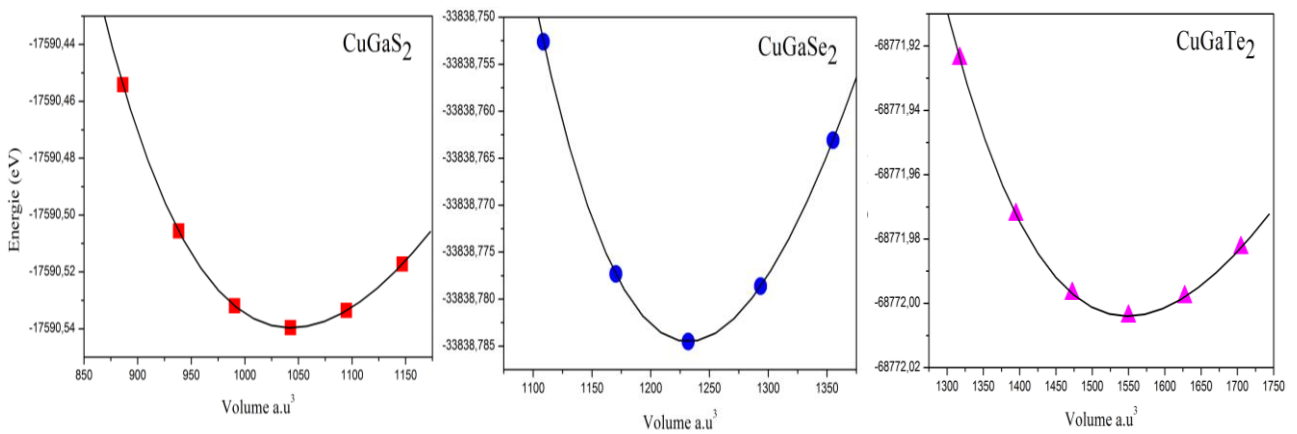
Le **tableau III.A1** montre la constante du réseau  $a$ ,  $V$  (volume),  $B$  (le modul de compressibilité) et  $B'$  (sa dérivé) ; calculés en utilisant l'approche **GGA**, pour CuXY (X = Al, Ga, In et Y= S, Se, Te).

	<b>Paramètres structural</b>					
	<b>a (Å°)</b>	<b>c (Å°)</b>	<b>c/a</b>	<b>u</b>	<b>B</b>	<b>B'</b>
	<b>GPa</b>					
CuAlS <sub>2</sub>	5,354	10,493	1,96	0,25	79,6598	4,4675
CuAlSe <sub>2</sub>	5.666	11,163	1,97	0,256	64,6742	4,4852
CuAlTe <sub>2</sub>	6.095	12,129	1,99	0,241	51,2644	4,5636
CuGaS <sub>2</sub>	5.382	10,677	1,98	0,247	76,71	4,7515
CuGaSe <sub>2</sub>	5.663	11,27	1,99	0,243	61,4156	4,9048
CuGaTe <sub>2</sub>	6.134	12,207	1,99	0,237	48,3714	4,9348
CuInS <sub>2</sub>	5.586	11,263	2,01	0,219	66,5244	4,7308
CuInSe <sub>2</sub>	5.94	11,752	1,99	0,219	52,5212	4,8930
CuInTe <sub>2</sub>	6.298	12,647	2,00	0,214	43,3876	4,8920

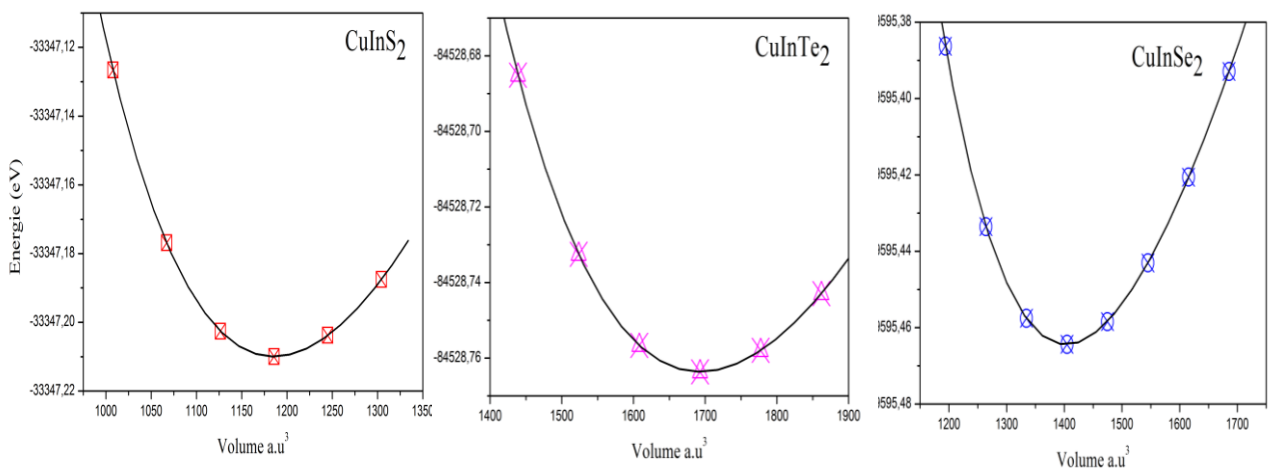
Les figures III-A1, 2 et 3 représentent l'optimisation de l'état fondamentale, l'énergie en fonction du volume.



**Fig.III.A1** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  
CuAlY<sub>2</sub> (Y= S, Se, Te)



**Fig.III.A2** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  
CuGaY<sub>2</sub> (Y= S, Se, Te)



**Fig.III.A3** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois matériaux  
CuInY<sub>2</sub> (Y= S, Se, Te)

### III.A.2. Propriétés électroniques

Ces propriétés nous renseignent sur la nature des composés (métal, semi-conducteur et isolant).

Ces derniers montrent les bandes d'énergie électroniques, les densités d'états ainsi que les densités de charge.

Dans cette partie nous avons examiné les propriétés électroniques des matériaux à base de Cu d'où on a calculé la structure de bande, et on a obtenu la valeur du gap de chaque matériau, toutes les valeurs de gap sont regroupées dans le tableau III.A2

**Tableau.III.A2** : Energie gap des matériaux chalcopyrite CuXY (X = Al, Ga, In et Y= S, Se, Te).

matériau	Energie gap $E_g$ (eV)
CuAlS <sub>2</sub>	2,413
CuAlSe <sub>2</sub>	1,816
CuAlTe <sub>2</sub>	1,794
CuGaS <sub>2</sub>	1,459
CuGaSe <sub>2</sub>	0,894
CuGaTe <sub>2</sub>	0,853
CuInS <sub>2</sub>	0,598
CuInSe <sub>2</sub>	0,273
CuInTe <sub>2</sub>	0,619

#### III.A.2 a) Structure de bande des différents composés

Les structures de bande électronique pour les composés CuAlY<sub>2</sub> (Y= S, Se, Te) sont tracées sur la **Fig.III.A4** avec les directions de symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). Il est évident que le maximum de la bande de valence(VBM) et le minimum de la bande de conduction(CBM) sont tous deux au point de symétrie  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. L'énergie directe de la bande interdite  $E_g^\Gamma$  décroît en fonction de l'anion S, Se et Te pour les composés CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> et CuAlTe<sub>2</sub> de 2.413, 1.816 et 1.68 eV respectivement.

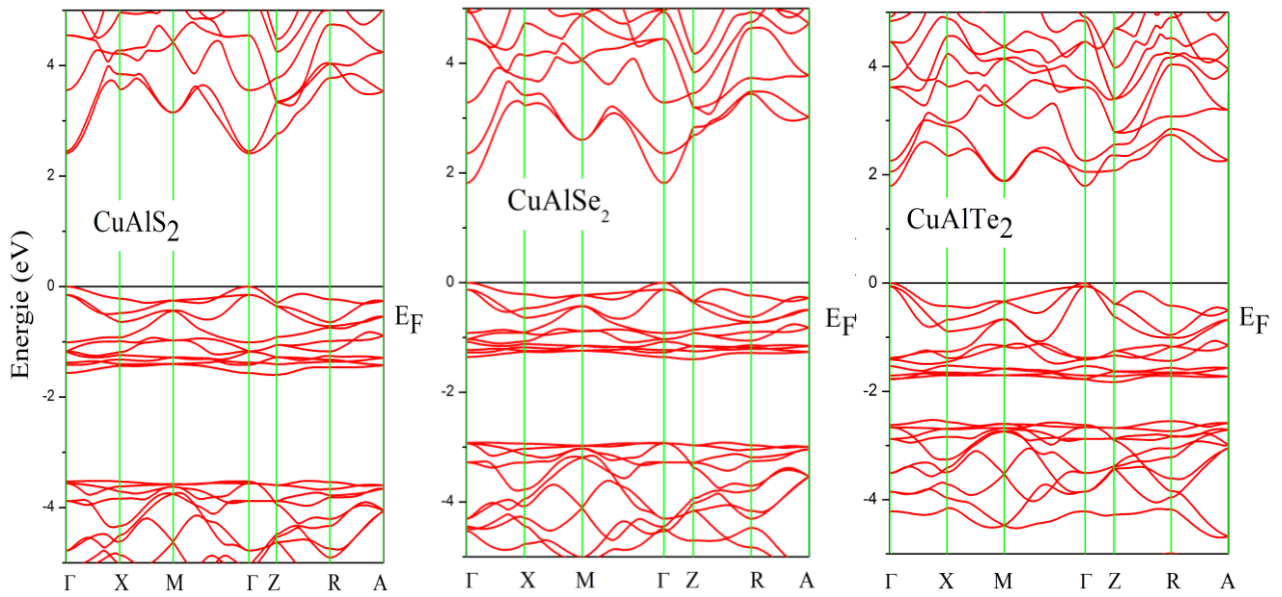


Fig.III.A4 structure de bande des matériaux CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> et CuAlTe<sub>2</sub>

Les structures de bande électronique pour les composés CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> sont représentées sur la Fig.III.A5 avec le maximum de la bande de valence(VBM) et le minimum de la bande de conduction(CBM) sont tous deux au point de symétrie  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. L'énergie directe de la bande interdite  $E_g^\Gamma$  décroît en fonction de l'anion S, Se et Te pour les trois composés de 1.459, 0.894 et 0.853 eV respectivement.

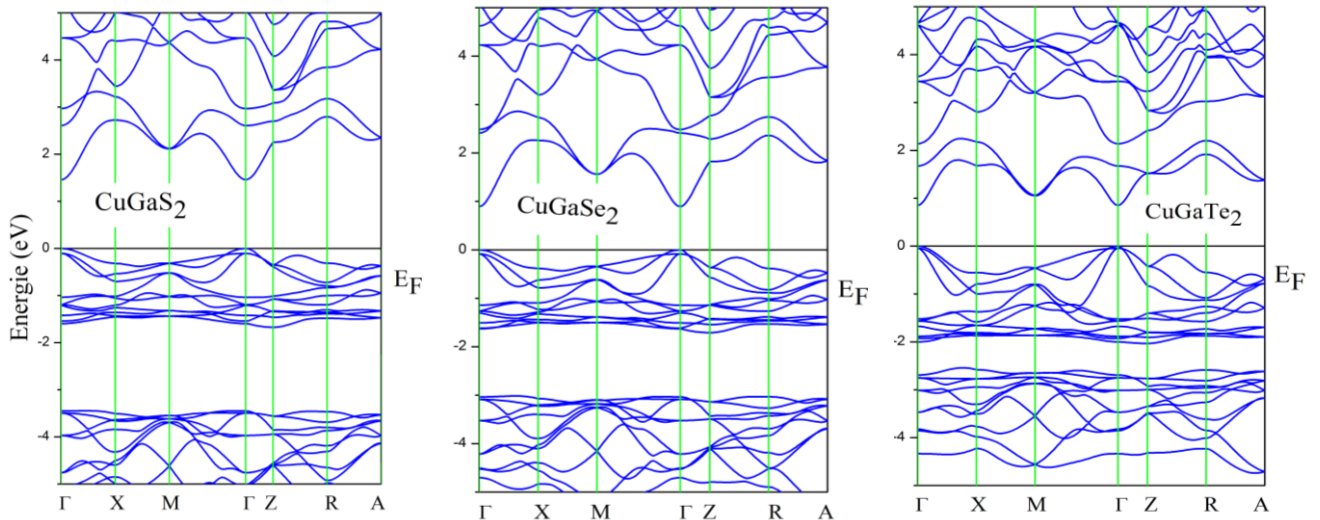
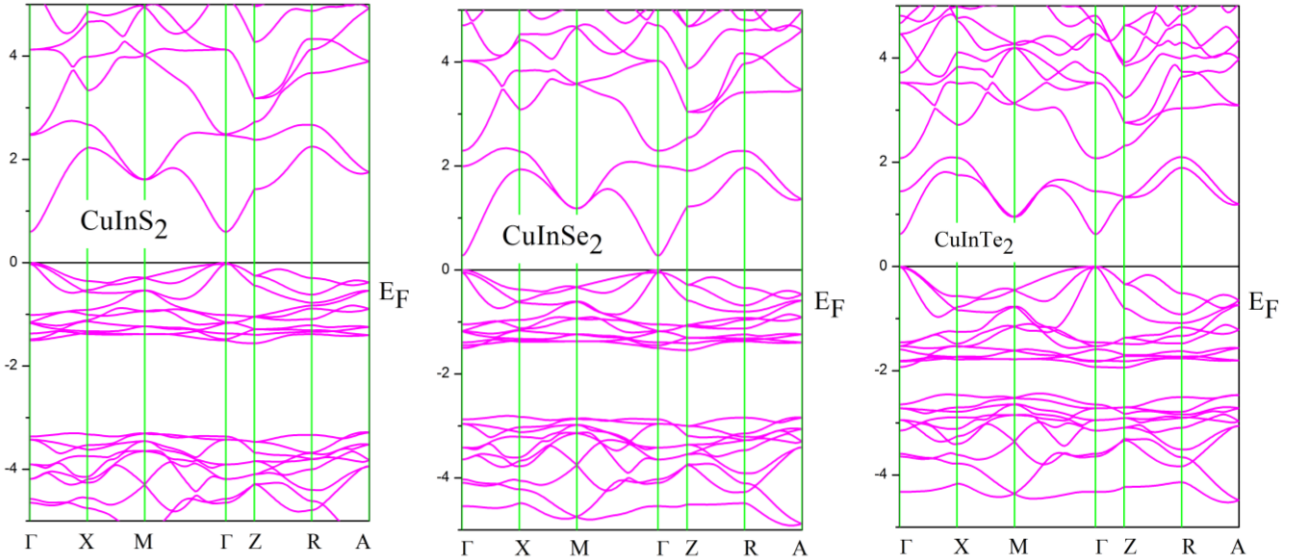


Fig.III.A5 structure de bande des matériaux CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub>

Pour les structures de bande électronique pour les composés  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  sont représentées sur la **Fig.III.A6** et montrent des caractères semi-conducteurs avec des bandes interdites directe au point de symétrie  $\Gamma$  avec des énergies pour les anions S, Se et Te pour les trois composés de 0.598, 0.273 et 0.619 eV respectivement.

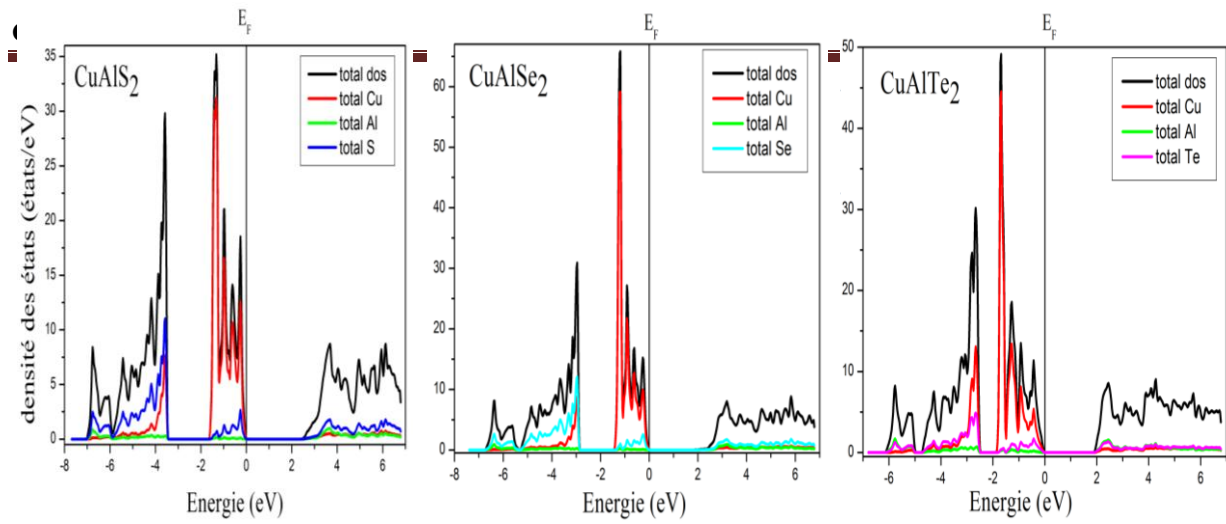


**Fig.III.A6** Structure de bande des matériaux  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$

### III.A.2 b) Densité d'états électroniques :

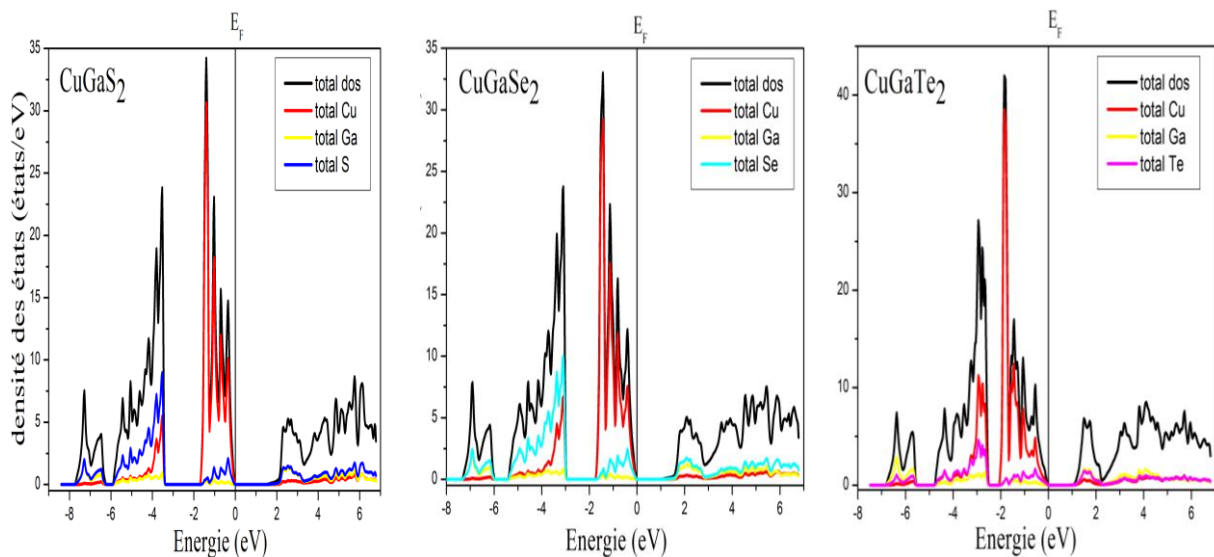
Pour comprendre la nature des structures de bande d'énergie, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les composés  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  en utilisant l'approximation GGA +mBJ.

Nous avons tracé sur les Fig.7, Fig.8 et Fig.9 les densités d'états totales et les totaux des différents éléments pour les trois en fonction des différents anions  $\text{CuAlY}_2$  ( $Y = \text{S, Se, Te}$ ),  $\text{CuGaY}_2$  ( $Y = \text{S, Se, Te}$ ) et  $\text{CuInY}_2$  ( $Y = \text{S, Se, Te}$ ) respectivement.



**Fig.III.A7** Densité des états des matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  et  $\text{CuAlTe}_2$

Nous pouvons distinguer trois principaux groupes d'énergie à partir des profils DOS pour les trois composés  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  et  $\text{CuAlTe}_2$  ; deux situés dans la bande de valence (en dessous du niveau de fermi,  $E_F$  est considéré comme référence d'énergie) et un groupe d'énergie au niveau de la BC. Pour détailler, la BV profonde ( $\text{VB}_{\text{bas}}$ ) s'étend de -7 à -3,5 eV principalement dominée par les orbitales de l'élément S, un deuxième groupe d'énergie entre -1.8 et 0 eV principalement dominé par les orbitales de l'élément Cu. Les bandes de conduction (CB) dans tous les composés est formée par des hybridations entre les états s/p de Cu, Al et S. Pour les composés  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuAlTe}_2$  la bande la plus profonde est entre (-7 , -3 eV), (-6 , -2.5 eV), la deuxième bande d'énergie dans la bande de valence est entre (-1.5 , 0 eV), (-1.8 , 0 eV), respectivement.



**Fig.III.A8** densité des états des matériaux  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$

La bande de valence contient trois régions pour les composés à base de Ga,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  la première région la plus profonde est entre (-7.8, -6.3 eV), (-7.2, -6 eV), (-6.8, -5.5 eV), la deuxième bande d'énergie dans la bande de valence est entre (-6, -3.4 eV), (-5.5, -3 eV), (-4.8, -2.5 eV) et la troisième région est entre (-1.8, 0 eV), (-1.8, 0 eV), (-2, 0 eV), respectivement.

La bande de valence contient trois régions pour les composés à base de In,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  la première région la plus profonde est entre (-6.7, -5.8 eV), (-6.2, -5.5 eV), (-6, -5 eV), la deuxième bande d'énergie dans la bande de valence est entre (-5.5, -3.2 eV), (-5, -2.8 eV), (-4.5, -2.5 eV) et la troisième région est entre (-1.5, 0 eV), (-1.5, 0 eV), (-2, 0 eV), respectivement.

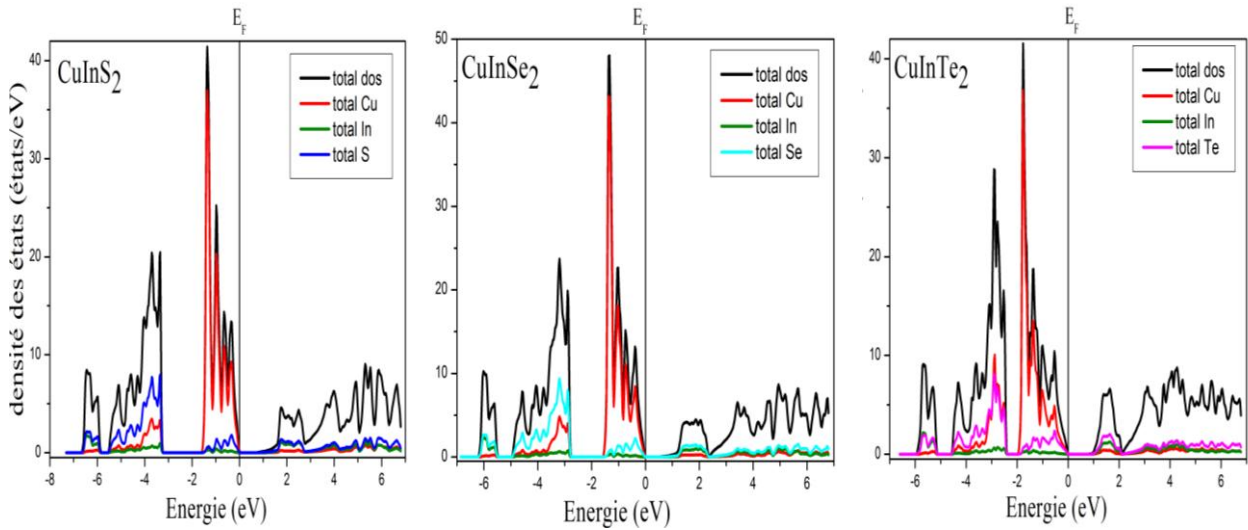


Fig.III.A9 Densité des états des matériaux  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$

### III.A.3 Propriétés optiques des composés $\text{CuXY}$ (X = Al, Ga, In et Y= S, Se, Te)

Afin de bien représenter les propriétés optiques, il est important d'utiliser un échantillonnage plus fin sur la zone de Brillouin et après le calcul de la structure électronique par auto-cohérence (Self Consistent Field, SCF), pour trouver les valeurs propres  $E_i$  et les vecteurs propres correspondants  $|\phi_{ik}\rangle$  est effectué avec un très grand nombre de points k.

Les propriétés optiques sont déterminées par la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  qui est une grandeur optique importante car ses deux parties  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  nous donne la possibilité de trouver d'autres fonctions optiques comme le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction, qui peut être exprimée comme suit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{III.A1}$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  c'est la partie réelle et  $\varepsilon_2(\omega)$  la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

### III.A.5. a) La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique représente la structure de bandes électroniques et la somme de toutes les transitions de BV vers BC :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad \text{III.A2}$$

- $M_{cv}(k)$  : paramètre dipolaire  
L'intégrale est sur la première ZB.  
C'est les éléments de la matrice pour les transitions directes.
- le vecteur potentiel  $\delta$ . Définit le champ électrique
- $(E_{ck} - E_{vk})$  est l'énergie de transition.

On a deux types de polarisation pour une structure chalcopyrite, une polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe x ou y) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant z). La partie imaginaire de la fonction diélectrique est présentée par la figure (Fig. III-A10).

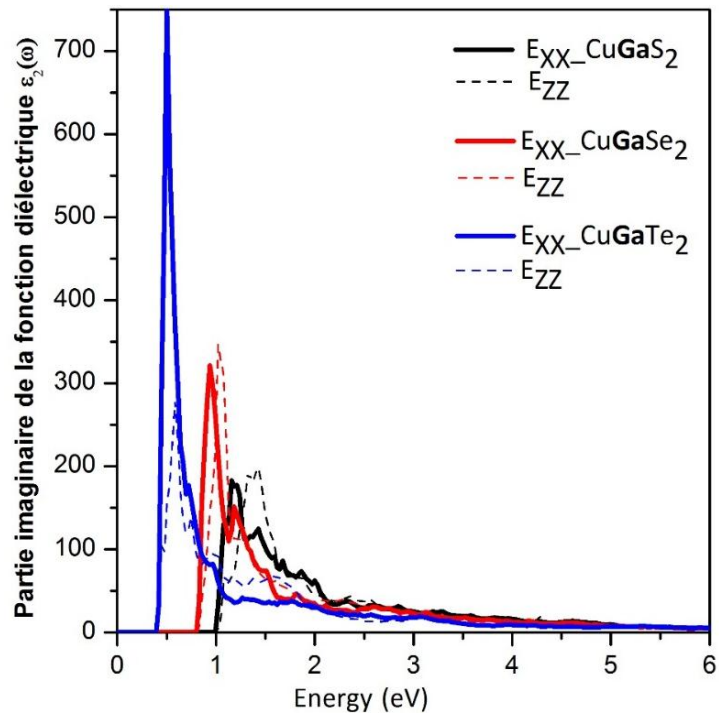
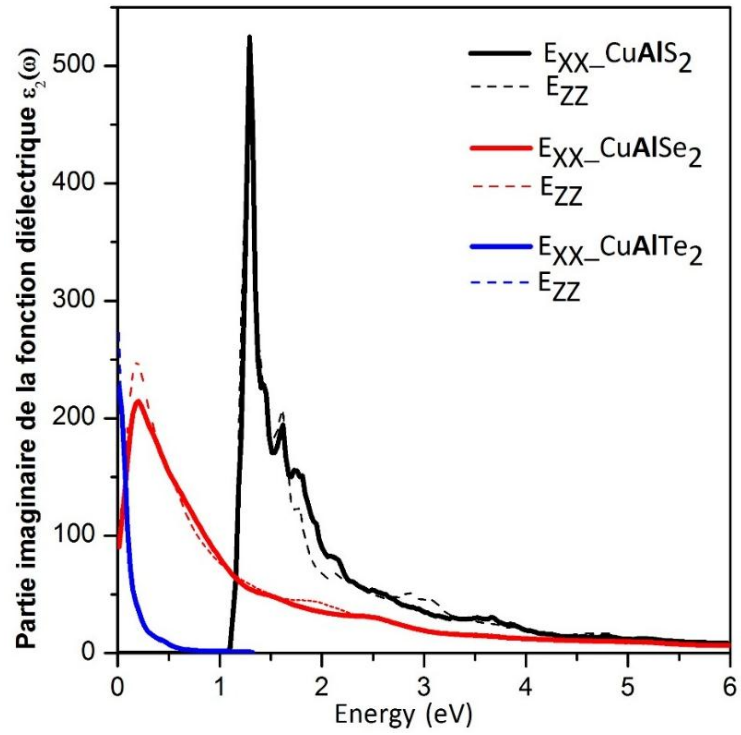
La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  nous renseigne sur le taux d'absorption des composés CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> CuAlTe<sub>2</sub>. La première transition de la fonction diélectrique (FD) (les premiers points critiques) est à 1.1 eV, c'est la valeur du gap de la structure électronique, et 0 eV pour les deux composés à base de Se et Te.

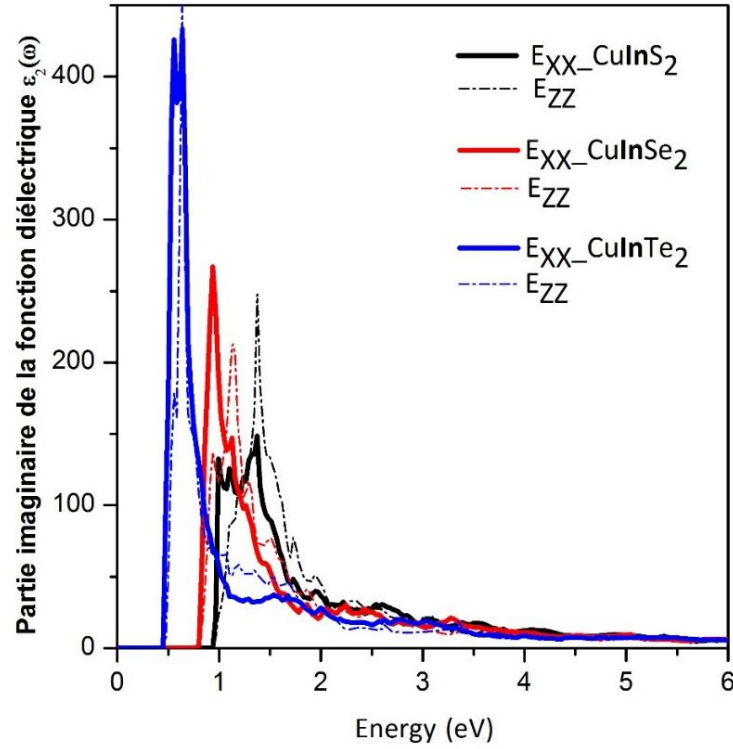
Pour les composés CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> le seuil d'énergie est de 1, 0.8 et 0.4 eV respectivement. Et les valeurs des énergies des seuils pour les composés CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> CuInTe<sub>2</sub> sont 0.94, 0.8 et 0.45 eV respectivement.

Nous n'avons pas pris en considération la différence du sisor (le décalage).

Au-delà de ces points critiques, les courbes croissent rapidement et représentent plusieurs pics, cela signifie que le nombre des points qui contribue à  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique croît rapidement et nous remarquons qu'il y a un caractère anisotrope.

Les valeurs (1.3, 0.2 et 0.01eV), (1.16, 0.94 et 0.5eV) et (1.37, 0.94 et 0.64eV) eV représentent les maximums des pics d'absorption pour la direction [100]





**Fig.III.A10** : Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour CuAlX, CuGaX et CuInX avec (X= S,Se et Te)

### III.A.5. b) La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$

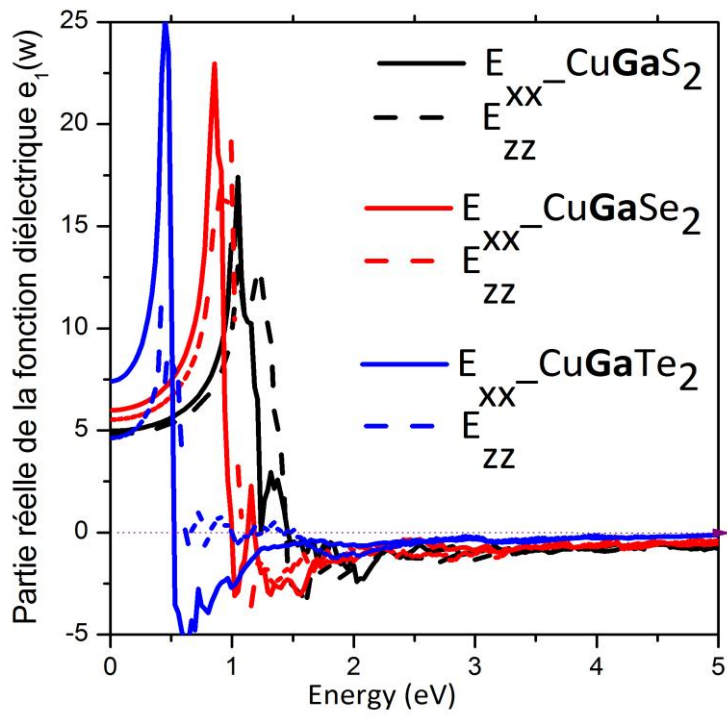
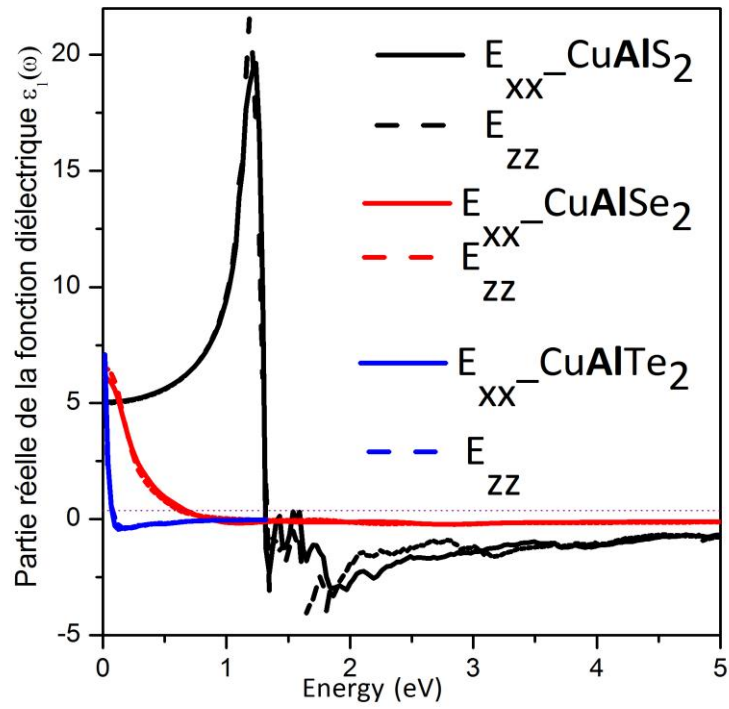
La relation formule de *Kramers-Kronig* [104] de dispersion nous permet de déduire la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  :

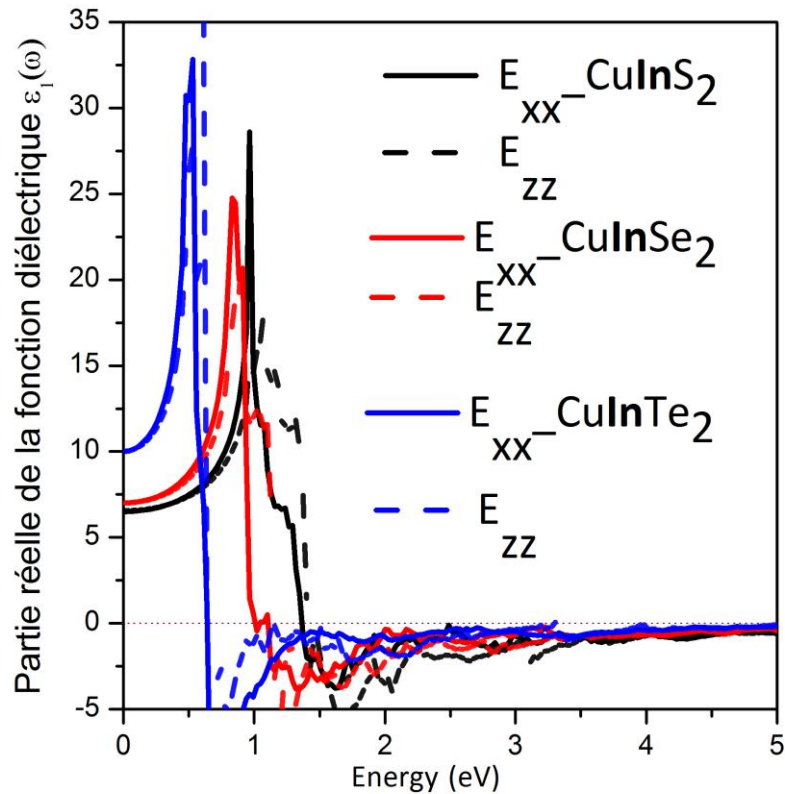
$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.A3}$$

$P$  représente l'intégrale de Cauchy:

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega - \alpha} \frac{\epsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} + \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\omega + \alpha}^{+\infty} \frac{\epsilon(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} \quad \text{III.A4}$$

La variation de  $\epsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie qui sont représentés dans la Fig.III.A11 on note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). On remarque bien une polarisabilité électronique de ces matériaux et la présence des régions négative localisées à partir de (1.33, 0.86, 0.08), (1.44, 1, 0.53), (1.36, 1, 0.64) pour CuAlY (Y= S, Se, Te), CuGaY (Y= S, Se, Te) and CuInY (Y= S, Se, Te) respectivement.





**Fig.III.A11** : Partie réelle de la fonction diélectrique pour CuInX, CuGaX et CuInX avec (X= S,Se et Te)

A partir de  $\epsilon_1(\omega)$ , on peut déterminer la valeur statique de FD et indice  $n$  à fréquence nulle. Les valeurs des constantes optiques, nous montre qu'il y a des valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(0)$  et de l'indice de réfraction  $n(0)$  et cela en fonction du numéro atomique (S, Se, Te).

### III.A.5. c) Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d'absorption interbandes  $\alpha(\omega)$  détermine la partie d'énergie absorbée par le matériau. Il peut être exprimé en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{III.A5}$$

$\lambda$  : est la longueur d'onde du vide.

Plus le coefficient d'extinction est important, plus l'absorption est importante.

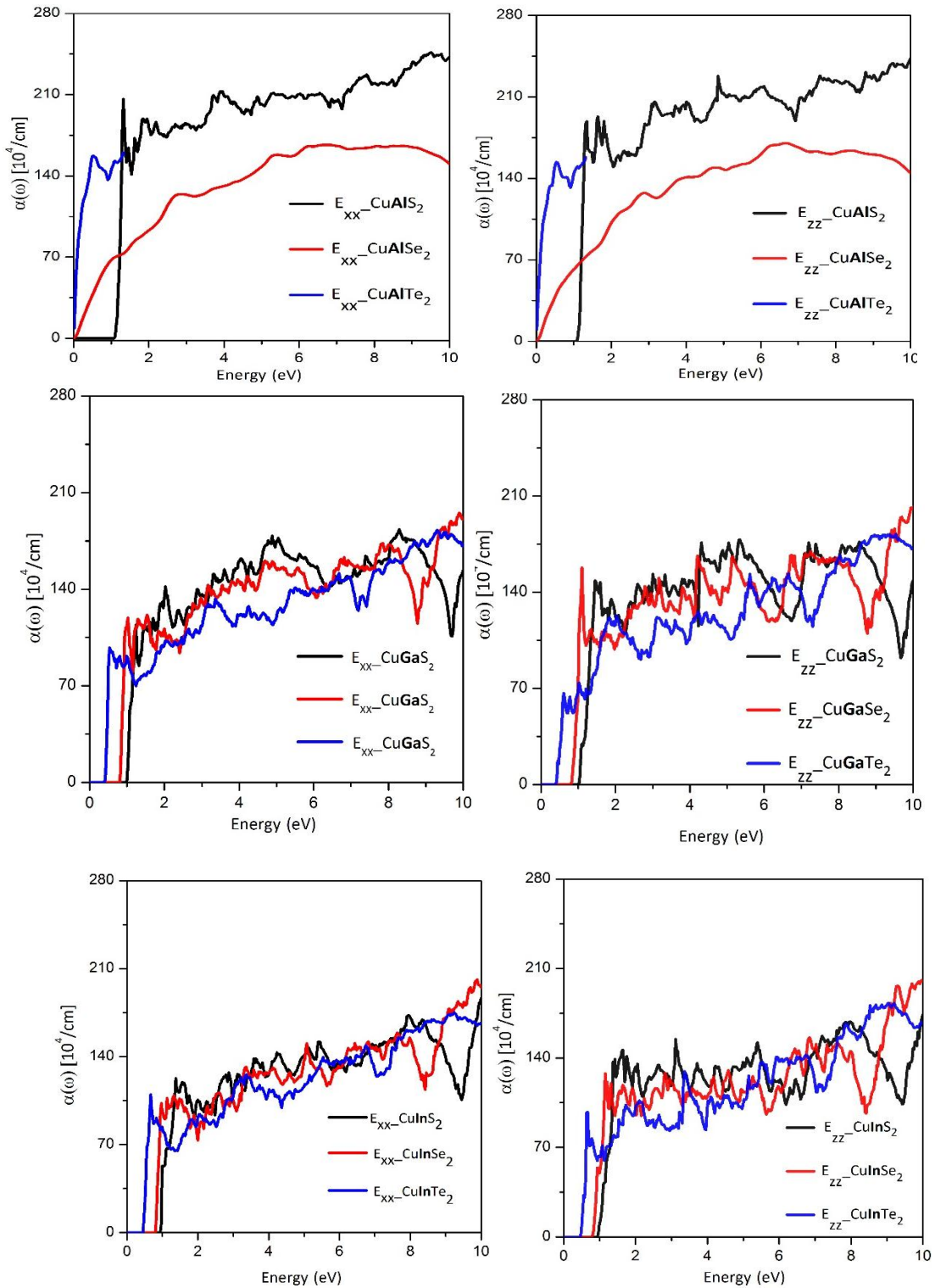


Fig.III.A12 : Les coefficients d'absorption pour CuAlX, CuGaX et CuInX avec (X= S,Se et Te)

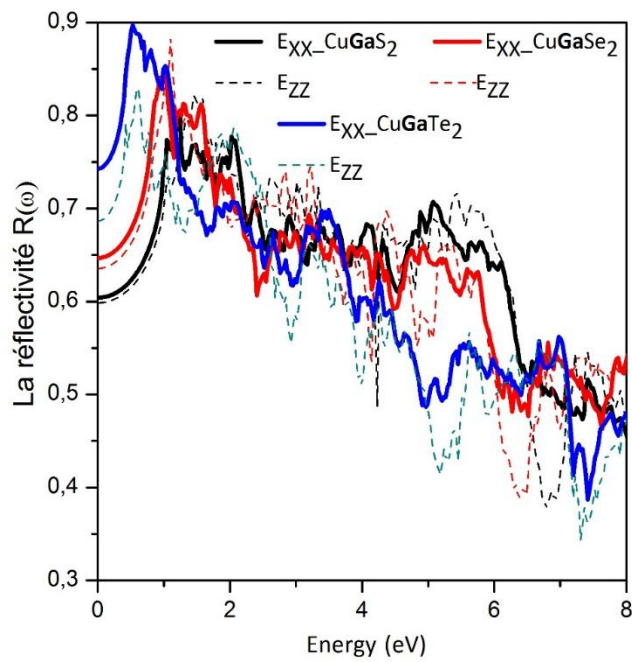
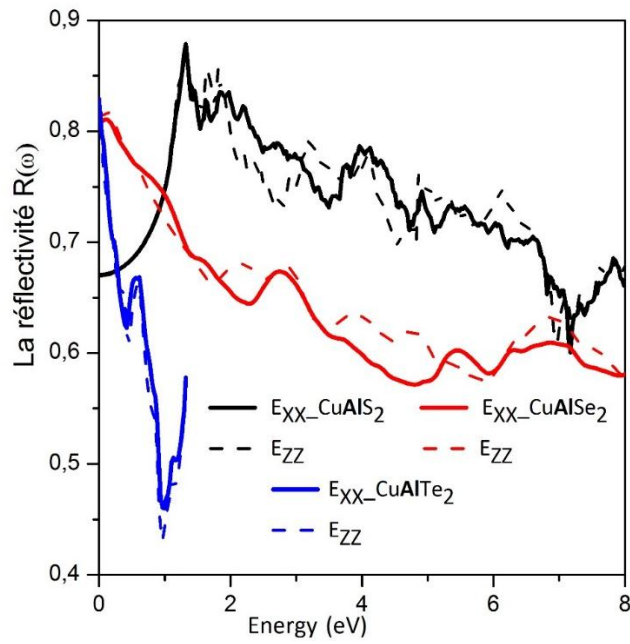
III.A.5. d) La réflectivité  $R(\omega)$

Définie la partie de l'énergie réfléchié à l'interface.

l'équation suivante de Fersnel montre  $R(\omega)$  :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

III.A6



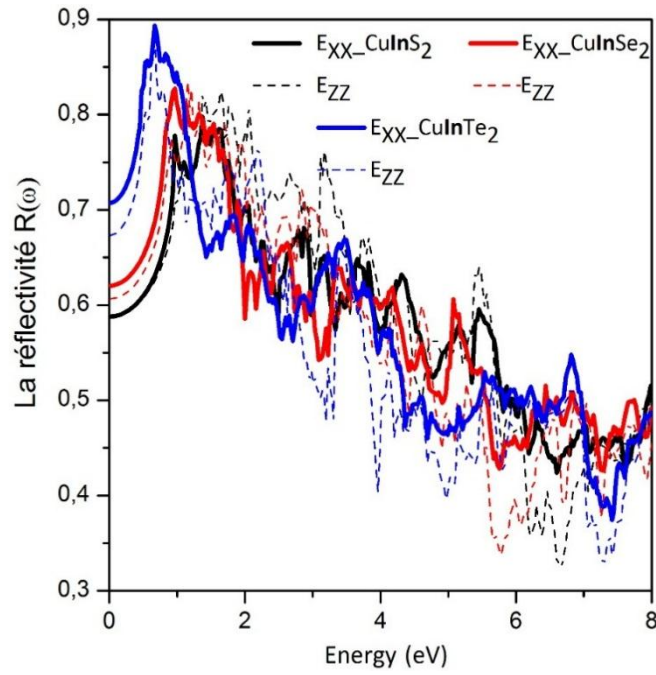


Fig.III.A13 : La Réflectivité  $R(\omega)$  pour CuAlX, CuGaX et CuInX avec (X= S, Se et Te)

### III.A.5. e) Indice de réfraction $n(\omega)$

L'interaction lumière - matière est définie par  $n(\omega)$  complexe :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{III.A7}$$

$k(\omega)$  : est le coefficient d'extinction.

Les deux équations s'écrivent :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{III.A8}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{III.A9}$$

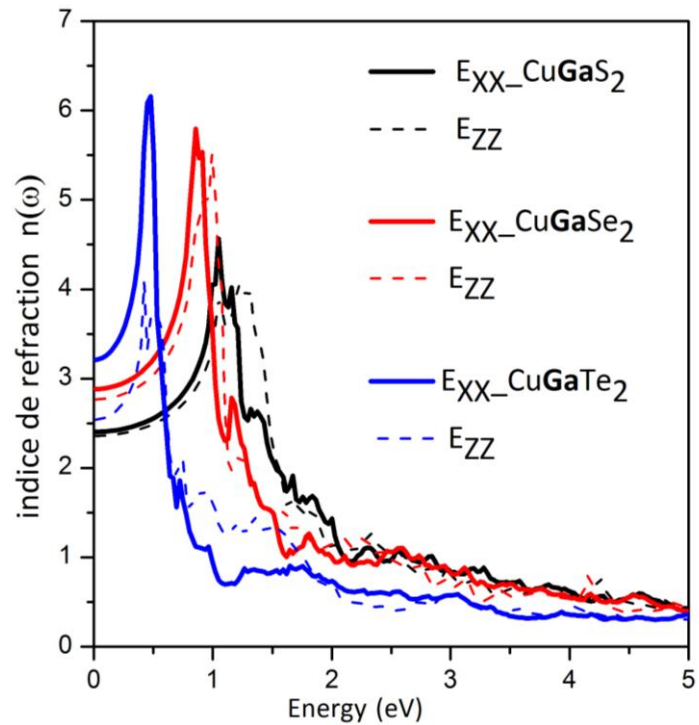
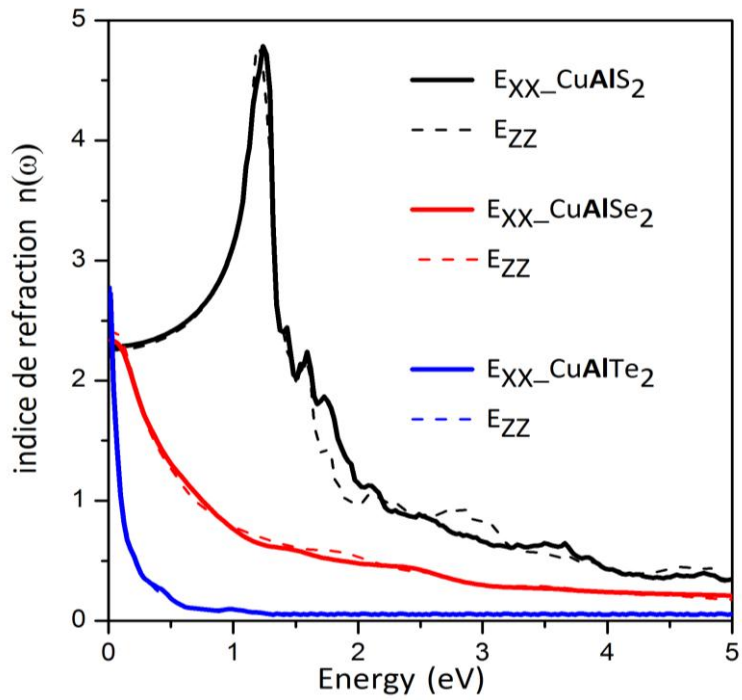
Les équations de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont comme suit :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.A10}$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.A11}$$

$n_0$  et  $\varepsilon_l(0)$  respectivement sont déterminés aux basses fréquences ( $\omega \approx 0$ ), et se réduisent à :

$$n_0 = n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0) \quad ; \quad k(0) = 0$$



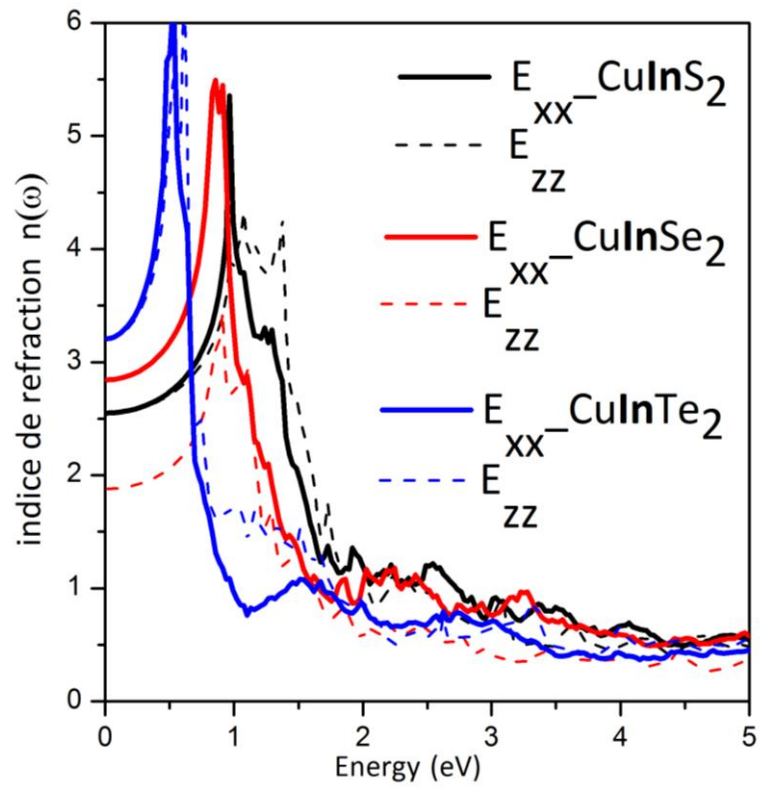


Fig.III.A14 : L'indice de réfraction pour CuAlX, CuGaX et CuInX avec (X= S,Se et Te)

## **Résultats et discussions Partie B :**

### **III.B. Etude du composé CuAlS<sub>2</sub> dopé avec les métaux de transition Mn et Fe**

Après avoir étudié les neuf matériaux composés chalcopyrites à base du Cu, nous avons sélectionné le matériau CuAlS<sub>2</sub> afin de le dopé avec des métaux de transition tels que Fe et Mn pour voir l'effet des deux impuretés sur les propriétés physiques.

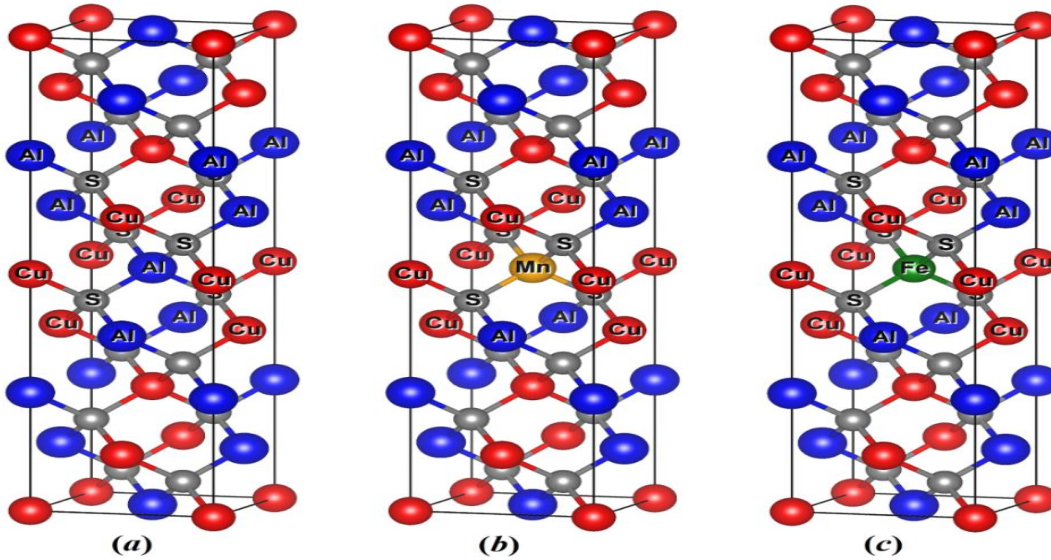
En théorie, Jaffe et Zunger [105] ont employé la méthode de variation du potentiel mixte (PVMB) pour examiner les mouvements chimiques dans la structure électronique du CuAlS<sub>2</sub>. La structure électronique et la stabilité des phases structurales des composés chalcopyrites CuAlX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te) ont été examinées par Jayalakshmi et ses collaborateurs [106].

Le choix du matériau CuAlS<sub>2</sub> est basé sur la bande interdite de 3.49 eV (expérimentale) et a prouvé son efficacité en tant que conducteur transparent de type p [107]. Les matériaux conducteurs transparents (MCT) sont des semi-conducteurs à large bande interdite. En les dopants avec des impuretés de faible profondeur, ils peuvent obtenir les propriétés uniques de la transparence du verre et de la conductivité métallique. Généralement, ils ont des concentrations de porteurs d'au moins 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, des bandes interdites optiques dépassant 3 eV et une conductivité qui dépasse 10<sup>4</sup> S cm<sup>-1</sup>. Dans l'industrie, la majorité des MCT classiques sont de type n, comme l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé au Sn (ITO), le SnO<sub>2</sub> dopé au F (FTO) et le ZnO dopé à l'Al (AZO). Toutefois, sans MCT de type p, l'utilisation des MCT de type n est plutôt restreinte. En effet, la majorité des fonctions actives des composants optoélectroniques dépendent de jonctions p-n. Il reste néanmoins à trouver des MCT de qualité p. De plus son énergie de liaison (70 meV) dépasse celle de la majorité d'autres matériaux émettant dans l'ultraviolet, comme le ZnO (60 meV), le ZnS (39 meV) et le GaN (21 meV) [108].

Dans un premier temps, la structure de la chalcopyrite CuAlS<sub>2</sub> a été étudiée et les paramètres c/a, volume B, et sa dérivé B' ont été obtenus avec minimisation l'énergie totale. Par la suite, les propriétés électroniques et optiques du CuAlS<sub>2</sub> pure et dopé sont présentées, interprétées et comparées.

Les calculs sur CuAlS<sub>2</sub> dopé et non dopé ont été réalisés à l'aide de la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA plus TB-mBJ, (potentiel d'échange modifié Becke-Johnson) implanté dans le logiciel Wien2k [109]. Nous avons ajouté un métal de transition (MT) dans le composé ternaire A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub>, tout en respectant la règle des quatre électrons par site de réseau dans les composés chalcopyrites. Dans cette situation, un changement isovalent, comme le montre A<sup>I</sup>B<sup>III</sup><sub>1-x</sub>TM<sup>III</sup><sub>x</sub>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> (avec TM en remplacement de B), a entraîné la création d'un

nouveau composé chalcopyrite quaternaire. Afin de réaliser le dopage sur  $\text{CuAlS}_2$ , on a développé un système tétragonal comprenant 32 atomes (8 atomes de Cu, 8 atomes d'Al et 16 atomes de S) en établissant une supercellule ( $1 \times 1 \times 2$ ) dans la direction Z, par la suite, l'un des atomes d'aluminium est substitué par un métal de transition Mn ou Fe comme le montre la Figure III.15.



**Fig.III.B1** Supercellules tétragonnes pour modéliser la structure chalcopyrite de (a)  $\text{CuAlS}_2$ , (b)  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et (c)  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ .

Les atomes de Cu, Al et S avaient respectivement des positions atomiques initiales de  $(0, 0, 0)$ ,  $(0,5, 0,5, 0)$  et  $(u, 0,25, 0,125)$ , où  $u$  est le paramètre interne ou le paramètre de déplacement de l'anion avec une valeur de 0,275. Afin de converger les valeurs propres d'énergie, on a développé les fonctions d'onde dans les régions interstitielles en une onde plane avec un seuil  $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$  de 7. Les fonctions d'onde de valence dans les sphères développées jusqu'à  $l_{\text{max}} = 10$ . Néanmoins, on a choisi le rayon minimal de muffin-tin dans la cellule unitaire  $R_{\text{MT}}$  afin d'étendre les fonctions d'onde dans la région interstitielle, tandis que l'expansion de la densité de charge en Fourier atteignait  $G_{\text{max}} = 14 \text{ (Ryd)}^{1/2}$  et plus. Les valeurs des rayons muffin-tin ont été sélectionnées pour Cu, Al, S, Mn et Fe, respectivement 2,1, 1,8, 2,0, 2,0 et 2,05 (a.u).

L'approximation du gradient généralisé de Perdew et al. (GGA PBE) est employée afin d'étudier le potentiel d'échange et de corrélation pour les propriétés structurales. La méthode de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) a également été utilisée afin d'améliorer le potentiel associé au calcul de la structure de bande et également été employée pour l'étude des propriétés optiques.

Et afin de vérifier la stabilité et la possibilité de la réalisation de notre structure on a trouvé l'énergie de formation ainsi que celle des défauts en utilisant les deux équations suivantes :

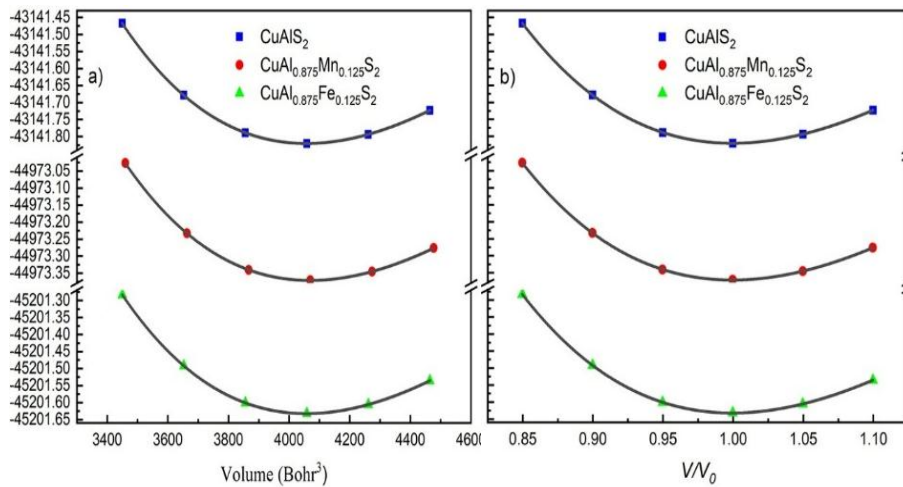
$$\Delta H_f = E_{f_{tot}} - \sum_x n E_f(x) \quad \text{III.B1}$$

Pour l'énergie de formation où  $n$  est le nombre d'atome, L'énergie totale du  $\text{CuAl}(\text{Mn,Fe})\text{S}_2$  est représentée par  $E_{\text{ftot}}$ , tandis que l'énergie totale de chaque composant individuel est représentée par  $E_i(x)$ . et  $E_0^f = E_{\text{dopéd}} - E_{\text{pure}} - \sum_i n_i \mu_i$  III.B2

Pour l'énergie de formation des défauts, où  $E_0^f$ ,  $E_{\text{dopéd}}$ , et  $E_{\text{pure}}$  sont l'énergie de formation du défaut, l'énergie totale de la structure défectueuse neutre  $\text{CuAl}(\text{Mn,Fe})\text{S}_2$ , et l'énergie totale de la structure parfaite  $\text{CuAlS}_2$ . Les coefficients  $n_i$  indiquent le nombre d'atomes de l'élément  $i$  qui constituent le défaut (négatif s'il est retiré et positif s'il est ajouté), avec des potentiels chimiques  $\mu_i$ , qui sont les énergies de référence pour les atomes ajoutés/enlevés.

### III.B.1. Les propriétés structurales

Nous avons effectué une optimisation du volume afin d'approfondir notre compréhension des propriétés structurales à l'état d'équilibre de la structure tétragonale centrée sur le corps. Le paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et la dérivée par rapport à la pression ont été déterminés en utilisant l'énergie totale calculée comme une fonction de volume normalisé, comme le montre la Fig. III.B2.



**Fig.III.B2** a) L'énergie totale calculée en fonction du volume pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ . b) L'énergie totale calculée en tant que fonction de volume normalisé pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ .

Afin d'accomplir cela, nous avons modifié  $E_V$  en utilisant Murnaghan (EOS) [110]. Le rapport  $c/a$  a été optimisé à un volume fixe. Les paramètres structurels optimisés  $a$ ,  $c$ , les paramètres internes  $u$ , le  $B$  et sa première dérivée  $B'$  obtenus par la GGA sont présentés dans le tableau III.B2 pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ . Il y a également eu des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques à comparer. Les valeurs expérimentales et

d'autres valeurs théoriques sont raisonnablement en accord avec les constantes de réseau calculées [111-112 127, 148], comme le montre le tableau III.B1.

**Tableau III.B1** Les paramètres structuraux optimisés  $a$ ,  $c$ , les paramètres internes  $u$ , le  $B$  et sa première dérivée  $B'$  obtenus par la GGA

		$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$
CuAlS <sub>2</sub>	GGA-PBE (notre travail)	5.38	10.55	1.96	0.257	100.36	4.62
	GGA-PBE	5.34 [25]	10.57 [25]	1.98 [25]	0.25 [25]	84.12 [25]	4.6 [25]
	Expérimentale	5.31 [43]	10.42 [43]	-	0.27 [43]	-	-
	GGA-PBE	5.34 [66]	10.49 [66]	-	0.259 [66]	-	-
	LDA	5.31 [67]	10.43 [67]	-	-	82.35 [67]	-
	GGA-PBE	5.329 [26]	-	2.002 [26]	0.254 [26]	84.26 [26]	-
	LDA	5.18 [64]	10.35 [64]	-	0.25 [64]	100.03 [64]	4.12 [64]
CuMnAlS <sub>2</sub>	GGA-PBE (notre travail)	5.33	10.66	1.99	0.249	89.87	4.35
CuFeAlS <sub>2</sub>	GGA-PBE (notre travail)	5.33	10.65	1.99	0.249	83.10	4.31
	Expérimentale	5.32 [65]	10.47 [65]	-	-	-	-

Pour les systèmes CuAlS<sub>2</sub>, CuAl<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> et CuAl<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> avec 32 atomes, les valeurs de  $\Delta H_f$  calculées sont respectivement de -4,55, -4,42 et -4,51 eV/atome. Par ailleurs, nous avons calculé des énergies de formation de défauts  $E_0^f$  de -0,18 et 0,07 eV respectivement pour le Mn et le Fe qui remplacent l'Al. La stabilité thermique des deux dopants, Mn et Fe, est indiquée par l'énergie de formation du dopage lorsque le dopant remplace l'atome hôte Al. L'ajout de Mn à CuAlS<sub>2</sub> entraîne une énergie négative de formation de défauts, ce qui rend le matériau stable et facile à former. Il est crucial d'avoir cette stabilité pour des applications pratiques car elle démontre que le matériau peut être facilement fabriqué et conservé. Cela a un impact sur les propriétés du matériau, peut-être en altérant son comportement électronique et optique. Par contre, la formation de défauts avec une énergie positive implique que la formation de défauts dans le CuAlS<sub>2</sub> dopé au Fe requiert de l'énergie. Cela suggère que la formation de défauts est complexe [139-144].

### III.B.2. Propriétés électroniques

Une bande de conduction de type s et une bande de valence de type p influencent la structure de la bande au point  $\Gamma$ . Cette recherche a effectué une analyse approfondie et offre la possibilité de comparer les caractéristiques électroniques et optiques du  $\text{CuAlS}_2$ . Nous avons remplacé un atome de Al par un atome de Mn ou de Fe dans la supercellule afin d'analyser les effets du dopage (Mn, Fe) dans  $\text{CuAlS}_2$ . Les courbes de dispersion de bande électroniques le long de différentes directions de haute symétrie de la zone de Brillouin ont été calculées en utilisant le schéma TB-mBJ, à l'équilibre. Comme illustré dans la Figure III.B3, le  $\text{CuAlS}_2$  et le  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Mn et au Fe sont utilisés dans les deux polarisation en spin spin-up et spin-down.

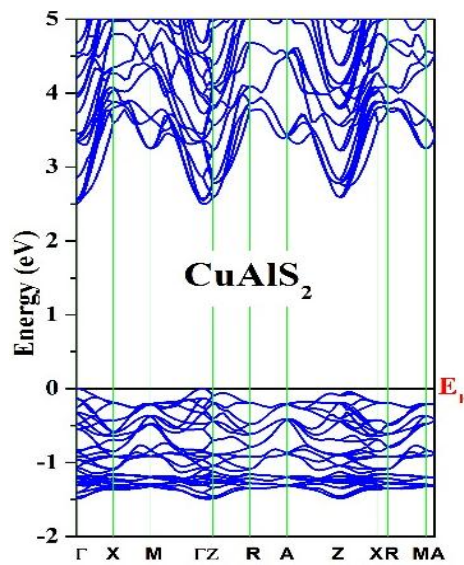


Fig.III.B3: Structure de bande du composé  $\text{CuAlS}_2$  chalcopyrite avec l'approximation TB-mBJ.

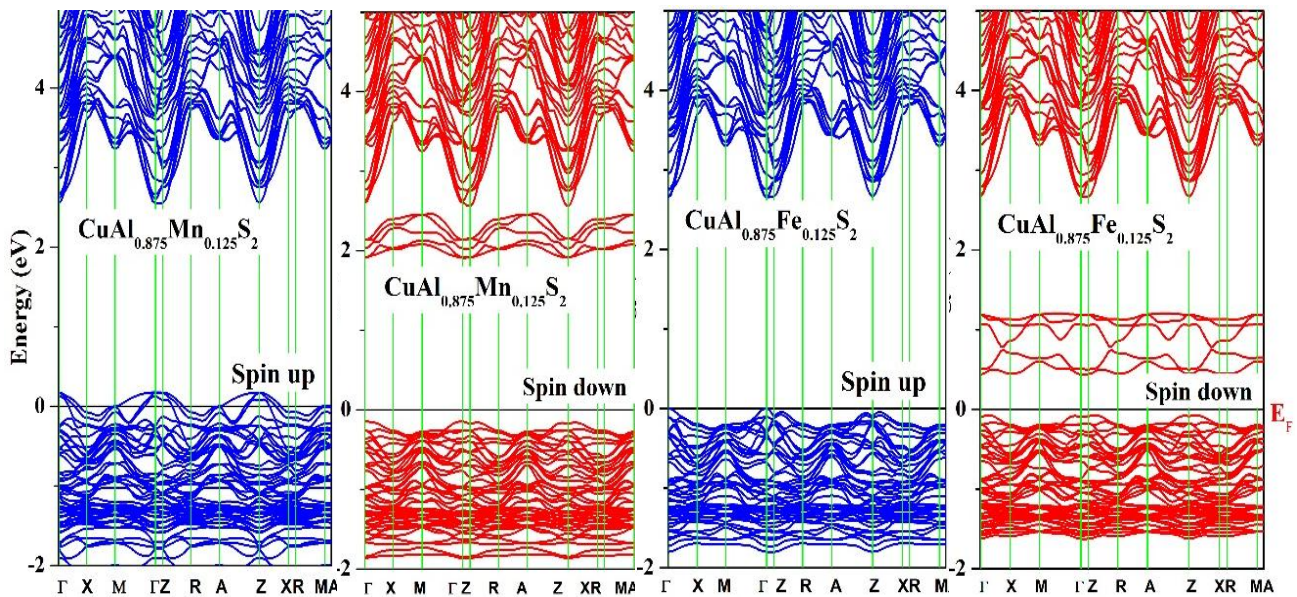


Fig.III.B4 : Structure de bande des composés  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  avec l'approximation TB-mBJ.

La structure de bande montre une bande interdite directe au point ( $\Gamma$ ). D'après la **figure.III.B4**, l'incorporation des métaux de transition (Mn et Fe) dans  $\text{CuAlS}_2$  a un effet direct sur sa structure électronique. Au point  $\Gamma$ , le gap d'énergie de  $\text{CuAlS}_2$  est de 2,496 eV, ce qui est plus élevé que les valeurs prédites par des calculs DFT précédents (1,62 à 2,496 eV) [107, 108] et se rapproche de la valeur expérimentale qui est 3,49 eV [123, 144]. En particulier, l'introduction d'ions Mn et Fe provoque des états d'impureté (IBs) additionnels dans le gap.

En ce qui concerne la spin-up, le dopage avec le Mn entraîne des modifications importantes dans la structure de bande du matériau  $\text{CuAlMnS}_2$ , une élévation des bandes de valence. Toutefois, le dopage au fer n'a pas d'effet significatif sur la structure de bande, comme le démontrent la **figure.III.B2**. Ainsi, le  $\text{CuAlMnS}_2$  possède des propriétés semi-métalliques. Les bandes intermédiaires générées par le Mn et le Fe divisent le gap principal en deux sous-bandes, ce qui pourrait augmenter l'efficacité des cellules solaires.

Dans le **TableauIII.B2**, on observe des écarts majeurs de 2,056 et 0,514 eV pour  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Mn et au Fe, respectivement, avec un léger élargissement supplémentaire. On remarque que la différence d'énergie diminue lorsque l'aluminium est remplacé par du manganèse ou du fer. On peut expliquer cela par la répulsion du niveau d'énergie entre les bandes intermédiaires et le maximum de bande de conduction (CBM).

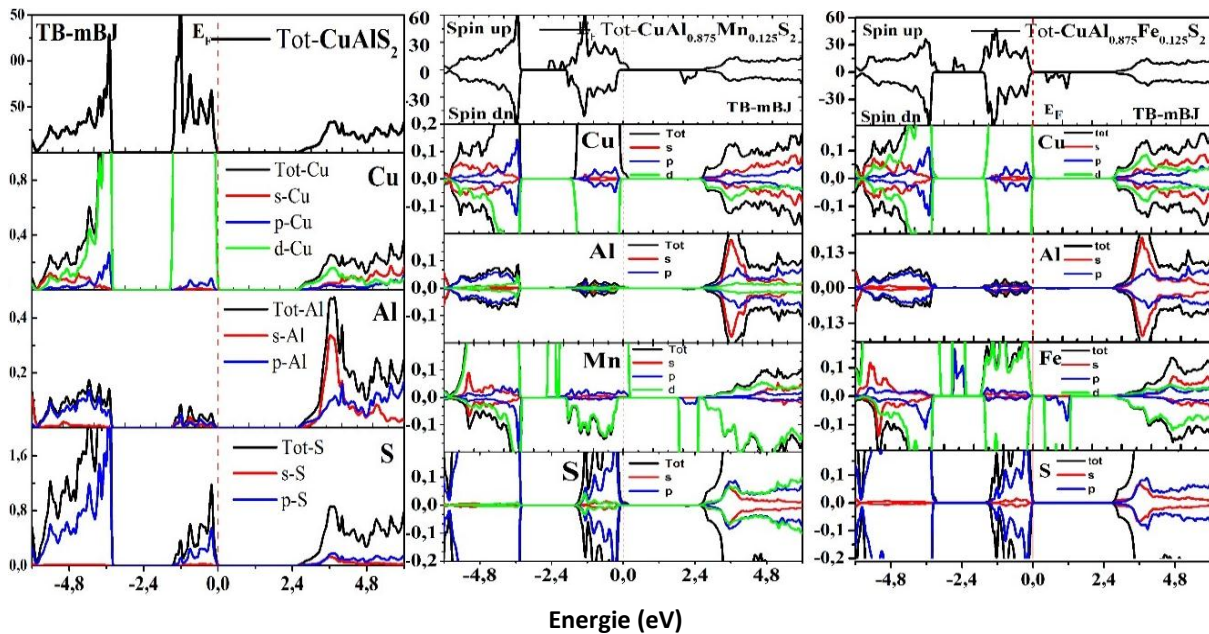
**TableauIII.B2** Les valeurs d'énergie du gap de bande calculées pour le  $\text{CuAlS}_2$  non dopé et dopé au Mn et au Fe, obtenues, comparées à d'autres données expérimentales et valeurs théoriques.

Matériau	$E_g(eV)$			
	nos résultats GGA-PBE	nos résultats TB-mBJ	Autre résultats théoriques	Exp.
$\text{CuAlS}_2$	1.6	2.496	1.62 <sup>[25]</sup> 2.293 <sup>[26]</sup> , 2.665 <sup>[26]</sup>	3.49 <sup>[43, 68]</sup>
Mn- $\text{CuAlS}_2$	1.354	2.056	-	-
Fe- $\text{CuAlS}_2$	0.217	0.514	-	-

Afin de comprendre l'origine des états des bandes intermédiaires (IB), la **Fig.III.B5** (a, b et c) présente la densité d'états totale (DOS) et la densité d'états partielle (PDOS). Selon la figure PDOS (Fig. III.18 a), les états Cu-3*d*, Al-3*p* et S-3*p* sont responsables de la bande de valence inférieure (en dessous de -3,4 eV), avec une faible contribution des états Cu-4*s*. L'hybridation des états Cu-3*d*, Cu-4*s*, Al-3*s* et S-3*p* crée la BV supérieure. La BV maximale est composée d'une forte contribution des états Cu-3*d*, Al-3*s* et S-3*p*.

Les valeurs des bandes d'énergie sont de 2,496, 2,05 et 0,514 eV, respectivement. Autour de  $E_F$  se forment des bandes intermédiaires formées par les états Mn-3*d* et Mn-3*p* entre 1,85 et 2,52 eV et entre 0,34 et 1,31 eV, principalement par les états Fe-3*d* et Fe-3*p*. D'après la PDOS (Fig.III.18b), la valeur de l'énergie de la bande de valence à la bande intermédiaire est de 1,63 eV, tandis que celle de la bande intermédiaire à la bande de conduction est de 0,25 eV.

Dans la Fig.III.18c, on observe un gap direct au point  $\Gamma$ , qui est de l'ordre de 0,514 eV entre la bande de valence et la bande de conduction, de 0,39 eV entre la bande de valence et la bande intermédiaire, et de 1,47 eV entre la bande intermédiaire et la bande de conduction. Selon la PDOS, la bande intermédiaire se compose principalement d'états Fe-3*d*, avec une faible proportion d'états Al-3*sp*.



**Fig.III.B5** : DOS totale et partielle de CuAlS<sub>2</sub> a), CuAl<sub>0,875</sub>Mn<sub>0,125</sub>S<sub>2</sub> b) et CuAl<sub>0,875</sub>Fe<sub>0,125</sub>S<sub>2</sub> c)

En prenant en compte la polarisation de spin des électrons sur les orbitales 3*d*,  $d^4$  correspond aux quatre électrons qui ont un spin majoritaire ou minoritaire en substituant l'atome d'Al dans CuAlS<sub>2</sub> par l'atome Mn, ce qui révèle les états de valence de Mn<sup>3+</sup>. En ce qui concerne le dopage au Fe, les cinq électrons 3*d* présentent la majorité des bandes de spin. Dans l'énergie

du gap principal de  $\text{CuAlS}_2$ , les bandes de spin minoritaires sont vides et constituent les bandes intermédiaires. Il est démontré qu'il n'y a pas de bande intermédiaire à moitié remplie dans  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Fe. Par conséquent, la différence entre la bande de valence (VB) et la bande intermédiaire (IB) diminuera de  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Mn à  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Fe respectivement. Il est confirmé que la nature électronique des ions influe sur les bandes intermédiaires, en fonction de leurs configurations électroniques. De plus, nous concluons que les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pourraient être responsables d'une bande intermédiaire optimale dans les semi-conducteurs à large gap.

### III.B.3. Propriétés optiques

Afin d'évaluer l'impact des bandes intermédiaires (IB) sur les propriétés optiques, nous allons étudier et mesurer la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité spectrale de  $\text{CuAlS}_2$  qui sont importantes car elles fournissent des informations sur les structures de bandes électroniques.

En premier lieu on doit calculer la fonction diélectrique qui est le paramètre de base dans la détermination de tous les propriétés optiques

#### III.B.3.1. La fonction diélectrique

La Fig.III.B6, représente les parties réelles de la fonction diélectrique dans les deux directions de polarisation cristallographique : la direction ordinaire ( $E \perp c$ ) et la direction extraordinaire ( $E // c$ ) du tenseur diélectrique ( $\epsilon_1$ ) pour la structure  $\text{CuAlTMS}_2$  avec  $\text{TM} = \text{Mn}$  ou Fe. On peut extraire la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de Kramers-Kronig [149, 152]. Afin de calculer la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , il est essentiel d'avoir les valeurs propres d'énergie et les fonctions d'onde électroniques. On considère ces éléments comme étant le résultat naturel du calcul de la structure de bande. Toutefois, afin de déterminer  $\epsilon_2(\omega)$  de la FD, il est essentiel de considérer la densité d'états conjointe ainsi que les éléments de la matrice de moment. En combinant les deux composants de la fonction diélectrique,  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$ , on peut évaluer d'autres propriétés optiques comme l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  [151, 153]. Les valeurs de la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  sont résumées dans le tableau III.B3

**Tableau III.B3** Les valeurs statiques calculées pour la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , pour le  $\text{CuAlS}_2$  non dopé et dopé au Fe et au Mn.

	$\text{CuAlS}_2$			$\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$		$\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$	
	$E \perp c$	$E // c$		$E \perp c$	$E // c$	$E \perp c$	$E // c$
$\epsilon_1(0)$	7.42	7.28	Spin-up	6.98	6.97	7.70	8.29
$\epsilon_1(0)$			Spin-down	6.82	7.18	8.13	9.19

Le degré de polarisation du matériau en raison du champ électrique appliqué est représenté par la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  [153]. Lorsque la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  augmente, cela indique une modification de la réaction du matériau face à un champ électrique à fréquence "0". Physiquement, cette hausse témoigne d'une polarisation accrue du matériau en réponse au champ électrique appliqué. La polarisation survient lorsque les charges à l'intérieur du matériau sont déplacées par un champ électrique externe. Une augmentation de la constante diélectrique statique signifie que le matériau est plus sensible à la polarisation sous l'action d'un champ électrique. Cette qualité joue un rôle essentiel dans différentes utilisations.

En outre, en ce qui concerne les propriétés optiques, une augmentation de  $\epsilon_1(0)$  peut avoir un impact sur l'indice de réfraction du matériau et d'autres caractéristiques optiques, ce qui peut avoir un impact sur son comportement dans les dispositifs photoniques et d'autres applications optiques. Les spectres de  $\epsilon_1(\omega)$  sont illustrés par la Fig. III.B6.



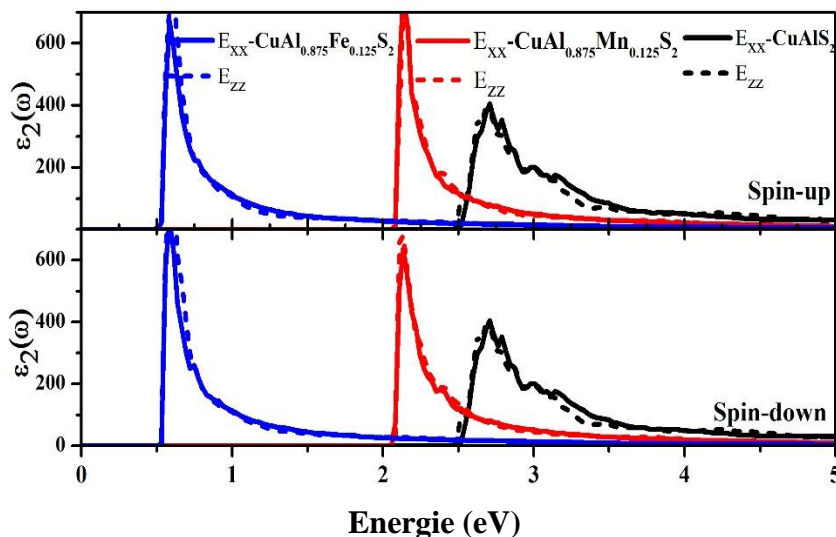
**Fig. III.B6** La fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  pour  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

En polarisation spin-up, les matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  ont une permittivité électrostatique  $\epsilon_1(0)$  de 7,42, 6,98 et 7,70 pour  $E \perp c$ , tandis que 7,28, 6,97 et 9,19

8,29 pour  $E//c$ . La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  du  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Fe est supérieure à celle du  $\text{CuAlS}_2$  et du  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Mn, ce qui suggère que le système  $\text{CuAl}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}_2$  présente une efficacité de séparation des porteurs plus élevée, ce qui contribue à la production d'énergie solaire à haute résistance.

La partie réelle statique calculée pour la polarisation spin-down, telle qu'illustrée dans le Tableau III.4, est d'environ 7,42, 6,82, 8,13 et 7,28, 7,18, 9,19 pour les directions  $E \perp c$  et  $E // c$ , respectivement, pour le matériau pur et modifié avec Mn et Fe.  $\epsilon_1(\omega)$  devient ensuite négatif, présente un minimum, puis augmente progressivement vers zéro à des énergies plus élevées. Comme illustré dans la Figure III.20, le zéro est visible à (2,8 eV, 2,18 eV, 0,64 eV) et (2,8 eV, 2,18 eV, 0,60 eV) respectivement en polarisation spin-up et spin-down.

Dans la **Figure B7**, on peut observer les spectres calculés de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, pour des énergies de photons allant jusqu'à 5 eV, avec chacun un pic principal. Les spectres  $\epsilon_2(\omega)$  révèlent de nombreuses informations sur l'absorption de la lumière par le matériau à diverses fréquences. Le comportement optique du matériau est directement influencé par cette partie de la fonction diélectrique, qui correspond à la capacité du matériau à absorber des photons à divers niveaux d'énergie.



**Fig.III.B7** La composante imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  : (Mn, Fe) avec polarisation en spin

Les ajouts de Fe et de Mn au  $\text{CuAlS}_2$  peuvent indiquer que la structure électronique du matériau, le gap et les énergies de transition ont évolué. Ces changements ont un impact sur la façon dont le matériau absorbe la lumière à diverses longueurs d'onde, ce qui a un impact sur

ses propriétés optiques globales. En analysant les spectres de  $\epsilon_2(\omega)$ , il est possible d'observer comment le dopage affecte la façon dont le matériau absorbe la lumière, ce qui facilite son optimisation pour des applications comme les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques. Il est essentiel d'avoir la composante imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  afin de saisir les diverses transitions interbande du semi-conducteur [154]. Il est évident que les spectres  $\epsilon_2(\omega)$  démontrent que les impuretés de Fe et de Mn ont une influence importante sur l'énergie de gap du  $\text{CuAlS}_2$ , ce qui entraîne l'apparition d'une bande intermédiaire dans les composés  $\text{CuAlS}_2$  dopés au Fe et au Mn. Le passage de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) est représenté par les pics dans  $\epsilon_2(\omega)$ . Dans les matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ , on observe une augmentation significative du pic  $\epsilon_2(\omega)$  à partir des valeurs du gap (2,496, 2,05 et 0,514) eV, respectivement. La transition à faible énergie entre BV-IB et IB-BC entraîne un pic d'énergie à (3, 3,16) eV pour  $\text{CuAlS}_2$  et un pic secondaire à faible énergie (2,40, 2,52) eV et (0,75, 0,92) eV pour les deux dopages (Mn, Fe) respectivement. Cela indique que  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  présentent des potentialités pour des utilisations dans les cellules solaires à bande intermédiaire. Le comportement de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est très similaire aux données de calcul présentées par Gaur et al. [107].

#### III.B.3.2. L'absorption

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  est un paramètre important qui peut évaluer notre matériau dans le domaine de l'optoélectronique et photovoltaïques. L'absorption se manifeste lorsque l'énergie des photons incidents dépasse l'énergie du gap. La formule suivante établit le lien entre le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{III.B3}$$

Il est important d'analyser les coefficients des spectres d'absorption pour comprendre les propriétés optiques du  $\text{CuAlS}_2$  et du  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Fe et au Mn. Grâce à l'analyse de ces spectres, il est facile de déterminer l'influence des dopants sur l'absorption, de partager des données sur la structure électronique du matériau et les transitions d'énergie entre les bandes, et d'améliorer les caractéristiques des matériaux pour une utilisation dans les domaines des énergies.

Dans le cadre de l'approximation TB-mBJ, la courbe d'absorption  $\alpha(\omega)$  obtenu pour les composés dopés et non dopés, illustré dans la Fig. **III.B8**, montre que ces matériaux ont une absorption optique élevée dans une large plage d'énergie de 2,8 à 38 eV, 2,11 à 30 eV et 0,65

à 30 eV, correspondant aux longueurs d'onde de (32 à 442) nm, (41 à 587) nm et (41 à 1907) nm pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Mn et  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Fe, dans l'ordre d'apparition.

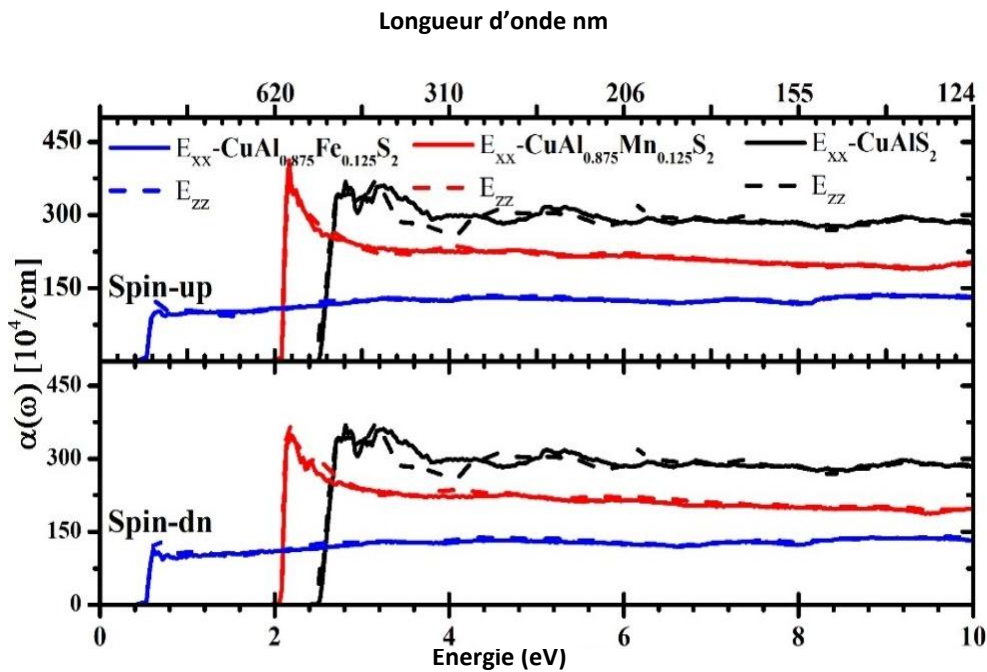


Fig.III.B8 Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  of  $\text{CuAlS}_2$  and  $\text{CuAlS}_2:(\text{Mn}, \text{Fe})$  avec polarisation en spin.

Les plus hautes valeurs de pic correspondant à l'absorption maximale de  $\alpha(\omega)$  sont respectivement de 2,82, 2,18 et 0,66 eV pour  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ . L'ajout de Mn et de Fe au  $\text{CuAlS}_2$  crée des états d'impureté dans la structure de bande du matériau. Il est possible que ces états d'impureté modifient les caractéristiques électroniques et optiques du matériau hôte, y compris son spectre d'absorption. En raison de l'existence de pics d'absorption supplémentaires liés aux transitions entre bandes intermédiaires, les spectres du coefficient d'absorption de  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  diffèrent de ceux de  $\text{CuAlS}_2$ . Selon les propriétés des spectres du coefficient d'absorption (Fig.III.B8), nous pouvons tirer la conclusion que les  $\text{CuAlS}_2$  enrichis en Mn et en Fe sont des matériaux prometteurs pour les cellules solaires à bande intermédiaire.

### III.B.3.3. L'indice de réfraction

Indice de réfraction  $n(\omega)$  est l'un des paramètres optiques les plus importants, associé aux interactions atomiques microscopiques, et peut être calculé à partir de la fonction diélectrique

complexe, comme dans notre situation. La structure électronique d'un matériau et l'interaction de la lumière avec les atomes déterminent son indice de réfraction. Les impuretés de Mn et de Fe ont la capacité d'altérer la structure électronique, ce qui peut entraîner des variations de l'indice de réfraction. Dans notre situation spécifique, elles génèrent des états électroniques supplémentaires dans le gap de bande, ce qui a un impact sur la réaction du matériau au rayonnement.

Les indices de réfraction en polarisation spin-up et spin-down sont présentés dans la Fig.III.B9. Les pics d'énergie des trois composés  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  sont respectivement de 2,6, 1,05 et 0,28 eV ; ces mesures peuvent être utilisées expérimentalement. Selon l'équation (III.4) [6, 72], on peut calculer l'indice de réfraction  $n(0)$  en se basant sur  $\epsilon_1(\omega)$ .

$$n = \sqrt{\epsilon_1} \quad \text{III.B4}$$

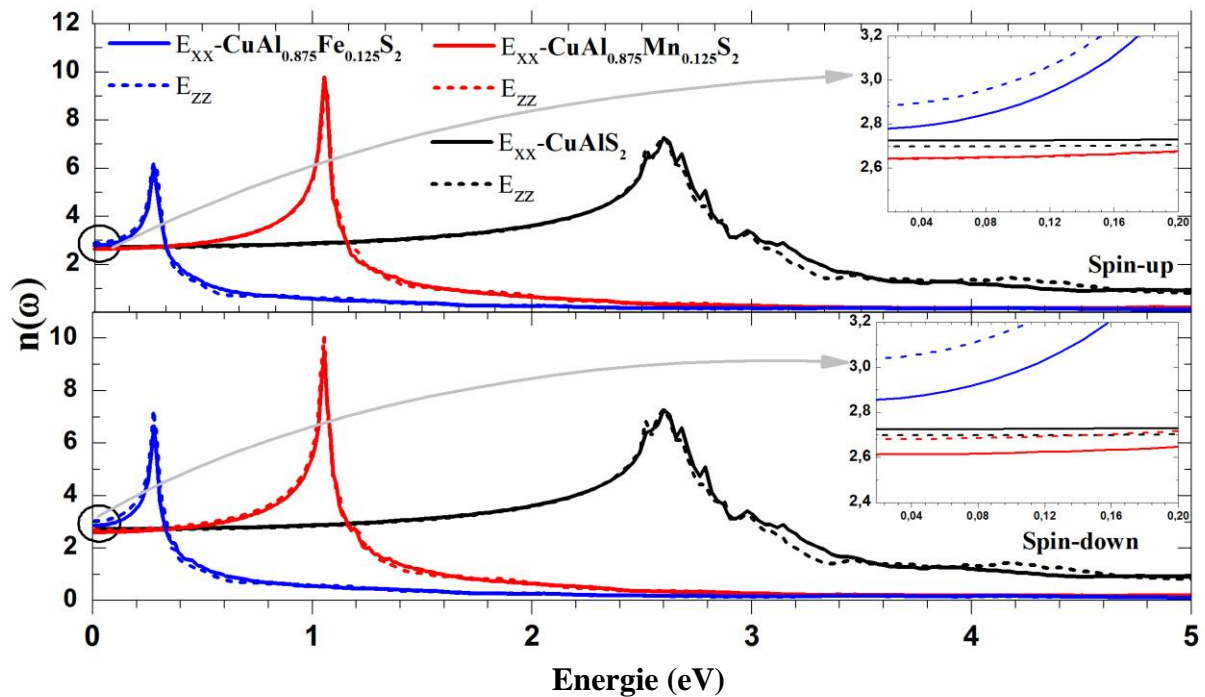


Fig.III.B9 Indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2:(\text{Mn}, \text{Fe})$  avec polarisation en spin.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction décrites par la relation mentionnée précédemment sont présentées dans le tableau III.5. Ce paramètre joue un rôle essentiel dans l'évaluation des caractéristiques optiques des appareils optoélectroniques, photoniques et photovoltaïques [6]. Les références [154-156] confirment que l'indice de réfraction statique ordinaire dans le composé pur est conforme.

Nos résultats montrent une baisse de l'indice de réfraction de 2,72 à 2,64 avec le Mn et une augmentation de 2,77 avec le Fe en substituant l'atome de Al. De la même manière, l'indice de réfraction statique exceptionnel passe de 2,69 à 2,64 avec le Mn et passe à 2,88 avec le Fe. Le CuAlS<sub>2</sub> peut être utilisé comme un environnement de diffusion pour les porteurs de charge

(électrons et trous) en utilisant des dopants tels que le Mn et le Fe. Il est possible que cette diffusion provoque des changements dans la constante diélectrique du matériau, ce qui a un

	CuAlS <sub>2</sub>			CuAl <sub>0.875</sub> Mn <sub>0.125</sub> S <sub>2</sub>		CuAl <sub>0.875</sub> Fe <sub>0.125</sub> S <sub>2</sub>	
	E⊥c	E//c		E⊥c	E//c	E⊥c	E//c
n(0)	2.72	2.69 [154-156]	Spin up	2.64	2.64	2.77	2.88
n(0)			Spin dn	2.61	2.68	2.85	3.03

impact sur l'indice de réfraction. En outre, l'ajout de Mn et de Fe peut entraîner des distorsions locales dans le réseau de CuAlS<sub>2</sub>. La polarisabilité du matériau peut être affectée par ces distorsions, ce qui a un impact sur son indice de réfraction [145-157].

**Tableau III.B4** Valeurs statiques calculées pour l'indice de réfraction n (0), pour le CuAlS<sub>2</sub> et dopé au Fe et Mn.

### III.B.3.4. Réflectivité

Ce paramètre optique R(ω) se manifeste dans le développement technologique de plusieurs applications optiques, comme cellules solaires, car il représente la réflexion à l'interface du matériau et peut être mesuré par l'indice de réfraction [154-152] :

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \quad \text{III.B5}$$

Le coefficient de réflexion des composés CuAlS<sub>2</sub>, CuAl<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> et CuAl<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>S<sub>2</sub> est illustré dans la **Fig.III.B10**, avec des largeurs de spectre de réflectivité de 45, 35 et 30 eV respectivement. La modification de la structure de bande de CuAlS<sub>2</sub> par le dopage avec Mn et Fe entraîne des niveaux d'énergie supplémentaires, ce qui affecte ses propriétés optiques et sa réflectivité. L'absorption et l'émission de lumière du matériau sont modifiées par ces dopants de métaux de transition, ce qui a un impact sur sa réflectivité en modifiant la concentration des porteurs de charge et en ajustant l'énergie gap. La réflectivité devient plus large lorsque le dopage au Mn et Fe est effectué. Cela s'explique par la puissance de l'oscillateur entre la bande de valence et la bande de conduction, qui diminue avec l'introduction de bandes intermédiaires. On peut observer cette tendance dans la **Figure.III.B10**.

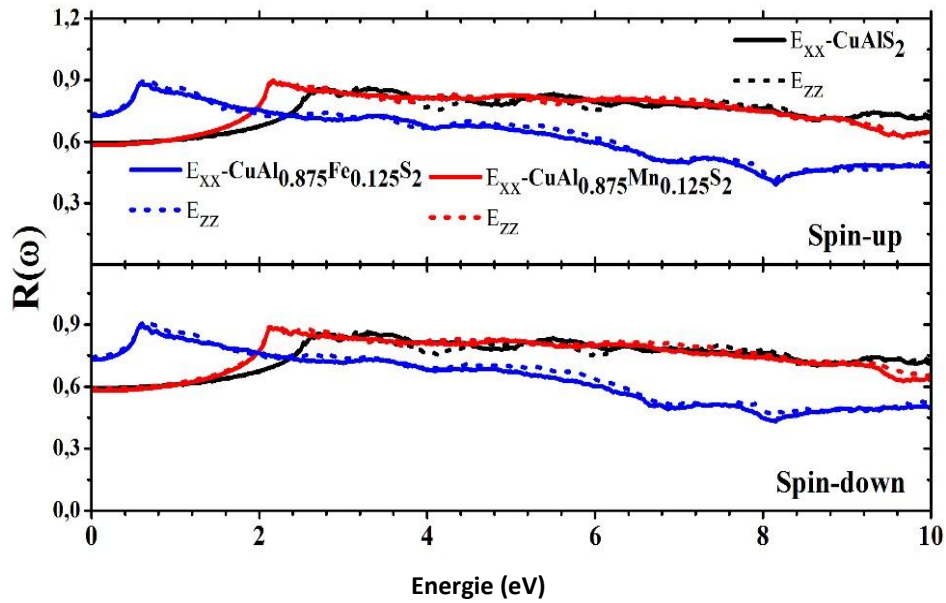


Fig.III.B10 : Réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{CuAlS}_2$  et  $\text{CuAlS}_2$  (Mn, Fe) avec polarisation en spin.

La courbe de la densité d'états totale DOS (Fig.III.18) illustre également ce phénomène, avec une réduction de la largeur de la bande de valence et de la valeur du gap dans  $\text{CuAlS}_2$  lorsqu'il est dopé avec du Mn et du Fe. Les hauts niveaux du spectre de réflectivité sont des transitions entre les bandes, ce qui permet de déterminer les structures de bande des semi-conducteurs. Les valeurs de réflectivité à fréquence nulle,  $R(0)$  ainsi que les valeurs maximales de réflectivité dans les deux directions ainsi que les polarisations de spin, pour les matériaux analysés sont présentées dans le tableau III.5.

**Tableau III.B5 :** Les valeurs de réflectivité à fréquence nulle,  $R(0)$  ainsi que les valeurs maximales de réflectivité dans les deux directions et les polarisations de spin, pour les matériaux  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ .

	$\text{CuAlS}_2$			$\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$		$\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$	
	$E \perp c$	$E // c$		$E \perp c$	$E // c$	$E \perp c$	$E // c$
$R_{\text{Max}}(\omega)$	0.85		Spin-up	0.89	0.89	0.88	0.90
$R(0)$	0.59			0.58	0.58	0.58	0.58
$R_{\text{Max}}(\omega)$	0.85		Spin-down	0.88	0.88	0.89	0.90
$R(0)$				0.58	0.58	0.72	0.74

### III.B.4. Propriétés magnétiques

Le matériau chalcopryrite  $\text{CuAlS}_2$  est un matériau non magnétique, lorsqu'il est dopé avec les métaux de transition Mn et Fe il devient magnétique d'où on peut dire que le magnétisme vient de l'atome substituant.

**Tableau.III.B6** illustre les moments magnétiques de chaque atome ainsi de celle des matériaux dopés  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$

Matériau	$M_{\text{Cu}} (\mu_B)$	$M_{\text{Al}} (\mu_B)$	$M_{\text{S}} (\mu_B)$	$M_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$M_{\text{Fe}} (\mu_B)$	$M_{\text{tot}} (\mu_B)$	$M_{\text{int}} (\mu_B)$
$\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$	-0,40547	0,01451	0,0303	3,93387		4	0,51864
$\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$	-0,4591	0,02128	0,25527		3,36312	5	0,64874

### Conclusion

Les résultats trouvés dans ce chapitre sur les propriétés structurales, la structure de bande électronique, la densité d'état et les propriétés optiques pour chaque matériau chalcopryrite à base de Cu, ( $\text{CuXY}$ : X= Al, Ga, In, Y= S, Se, Te), ensuite celles d'une super cellule de 32 atomes de  $\text{CuAlS}_2$  dopé avec des métaux de transitions en remplaçant un atome d'aluminium par du Mn ou du Fe. Les valeurs des paramètres de réseau optimisés (a, c et u), sont conformes aux données théoriques et expérimentales disponibles. L'approximation TB-mBJ a été utilisée pour corriger le gap d'énergie et évaluer les propriétés optiques, les énergies des bandes interdites obtenues des composés  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$  sont respectivement de 2,496, 2,056 et 0,514 eV. La présence de Mn et de Fe dans  $\text{CuAlS}_2$  entraîne la formation d'une bande intermédiaire dans le gap, ce qui entraîne la formation de bandes d'absorption supplémentaires (issus des états Mn-3d ou Fe-3d), ce qui améliore les propriétés d'absorption du matériau. La réflectivité spectrale, qui varie en fonction de l'énergie des photons, est de 3,6 eV pour  $\text{CuAlS}_2$ , 2,25 eV pour  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{S}_2$  et de 0,85 eV pour  $\text{CuAl}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{S}_2$ . On peut expliquer cette baisse par la puissance de l'oscillateur entre les bandes de valence et de conduction.

### Conclusion générale

Les chalcopyrites représentent des matériaux intéressants pour diverses applications technologiques dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la photonique grâce à leurs hautes performances électroniques, optiques, que ce soit linéaires ou non.

Dernièrement, ce genre de matériaux est couramment employé dans la fabrication de cellules solaires photovoltaïques en couches minces, multi-jonctions et à base des bandes intermédiaires.

Durant cette thèse, nous avons tenté d'étudier les diverses propriétés structurales et optoélectroniques et magnétiques des composés chalcopyrites appartenant à la famille Cu-III-V<sub>2</sub> pure (non magnétique) et dopé avec des métaux de transition en utilisant une méthode de calcul quantique. Grâce à ce travail, nous avons pu préciser et clarifier la situation actuelle des calculs quantiques en théorie de la densité, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées. Les simulations ab-initio avaient la capacité de compléter ou de remplacer les résultats expérimentaux. Ainsi, dans ce travail, nous avons exposé une analyse ab-initio approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés ternaires chalcopyrites de type Cu-III-V<sub>2</sub> (CuXY avec X= Al, Ga, In et Y= S, Se, Te), nous nous sommes ensuite focalisés sur le composé CuAlS<sub>2</sub> que nous avons dopé avec les deux métaux de transition Mn et Fe afin d'étudier l'impact de ces dopants sur les propriétés du matériau. Nos résultats montrent que le dopage induit une modification significative de la bande interdite. Nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) conformément à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ de Tran et Blaha. On reconnaît cette méthode pour son efficacité dans la prédiction des propriétés physicochimiques des matériaux en se basant sur les résultats expérimentaux.

Nos calculs confirment que les propriétés structurales de l'état fondamental (a, c/a et u) de ces semi-conducteurs concordent bien avec les valeurs obtenues expérimentalement et d'autres calculs théoriques.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, la méthode mise en œuvre nous a permis de décrire de manière précise la structure de bande d'énergie pour ces semi-conducteurs. La valeur du gap du matériau CuAlS<sub>2</sub> a été réduite de 2.496 eV à 2.056 eV et 0.514 eV par le dopage avec le Mn et le Fe respectivement.

Pour les propriétés optiques, on a étudié la fonction diélectrique avec ses deux parties réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$ , le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité pour chaque composé étudié en fonction des deux polarisations ( $E_{\perp c}$  et  $E_{\parallel c}$ ).

Concernant les propriétés magnétiques, les chalcopyrites pures à base de Cu étudiées sont non magnétiques mais ils acquièrent des propriétés magnétiques suite au dopage avec les métaux de transition Mn et Fe. Nos calculs ont permis de déterminer les valeurs théoriques des moments magnétiques induits par ces dopants.

Les conclusions tirées indiquent que ces composés constituent des semi-conducteurs prometteurs pour des applications optoélectroniques, et particulièrement comme d'excellentes options pour les applications dans le domaine photovoltaïque. Donc, nous avons exposé certaines notions concernant les cellules solaires, leur concept, leur génération... ect.

En conclusion, cette perspective de recherche offre une opportunité unique de développer de nouveaux matériaux pour les cellules solaires et de contribuer à la transition énergétique. La combinaison de simulations numériques et d'expérimentations permettra d'accélérer le développement de technologies photovoltaïques plus performantes et plus durables.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Nous souhaitons notamment simuler et étudier différents matériaux chalcopyrites dopés afin d'identifier les composés les plus prometteurs pour la conversion photovoltaïque. À terme, nous envisageons de simuler une cellule solaire à base des matériaux dopés dans ce travail afin d'étudier leurs caractéristiques.

# Références

- [1] G. Conibeer et A. Willoughby, Éd., *Solar cell materials: developing technologies*. in Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2014.
- [2] P. S. Pandiarajan, « EFFECTIVE POWER GENERATION SYSTEM FOR DAY AND NIGHT USING SOLAR POWER WITH TRACKING AND MOLTEN SALT TECHNIQUES », vol. 1, n° 6, p. 1-6, 2012.
- [3] I. J. Choi *et al.*, « Electrical and photovoltaic characteristics of CuInSe<sub>2</sub> thin films processed by nontoxic Cu–In precursor solutions », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 24, p. 245102, juin 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/24/245102.
- [4] J. Klaer *et al.*, « Processes for chalcopyrite-based solar cells », vol. 362, p. 533-539, 2000.
- [5] V. F. Gremenok *et al.*, « Investigation of CuInZnSe<sub>2</sub> thin films for solar cell applications », *Thin Solid Films*, vol. 487, n° 1-2, p. 193-198, sept. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.01.063.
- [6] O. Stroyuk, A. Raevskaya, et N. Gaponik, « Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 14, p. 5354-5422, 2018, doi: 10.1039/C8CS00029H.
- [7] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, et P. Wahnón, « First principles calculation of isolated intermediate bands formation in a transition metal-doped chalcopyrite-type semiconductor », *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, n° 6, p. 1395-1401, mai 2006, doi: 10.1002/pssa.200566179.
- [8] A. Gaur, K. Khan, B. R. Bhagat, J. Sahariya, A. Soni, et A. Dashora, « Role of intermediate band and carrier mobility in Sn / Fe doped CuAlS<sub>2</sub> thin film for solar cell : An ab-initio study », *Sol. Energy*, vol. 215, n° September 2020, p. 144-150, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.12.041.
- [9] A. Martí, D. F. Marrón, et A. Luque, « Evaluation of the efficiency potential of intermediate band solar cells based on thin-film chalcopyrite materials », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 073706, avr. 2008, doi: 10.1063/1.2901213.
- [10] B. Khedidja, « Elaboration et caractérisation des couches minces chalcopyrites CuIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (M = Ga, Zn, Fe ...) pour application photovoltaïque Soutenue », ahmed benbela Oran, 2022.
- [11] R. Pacha, « Chalcopyrite ». [En ligne]. Disponible sur: <https://rumipacha.com/blogs/infos/chalcopyrite>
- [12] B. E. Kimball, « Chalcopyrite—bearer of a precious, non-precious metal », *Geol. Today*, vol. 29, n° 1, p. 30-35, janv. 2013, doi: 10.1111/j.1365-2451.2013.00862.x.
- [13] S. R. Thahirunnisa et I. B. Shameem Banu, « Optical properties of novel ASiP<sub>2</sub> (A=Ca, Sr) chalcopyrites: first-principle study », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 12, p. 801, déc. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2211-3.
- [14] P. Singh, S. Sharma, S. Kumari, V. K. Saraswat, D. Sharma, et A. S. Verma, « Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CuGaTe<sub>2</sub> », *Semiconductors*, vol. 51, n° 5, p. 679-687, mai 2017, doi: 10.1134/S1063782617050232.
- [15] « Chalcopyrite – www.Crystals.eu ». Consulté le: 30 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.crystals.eu/fr/blogs/cristaux/chalcopyrite?srsId=AfmBOor6OWKkrBesFN7V5xVMFkPRvIF263EIT85ynqH8-nBkjIhdkp\\_L](https://www.crystals.eu/fr/blogs/cristaux/chalcopyrite?srsId=AfmBOor6OWKkrBesFN7V5xVMFkPRvIF263EIT85ynqH8-nBkjIhdkp_L)
- [16] J. Kaneshiro, N. Gaillard, R. Rocheleau, et E. Miller, « Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, n° 1, p. 12-16, janv. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2009.03.032.
- [17] H. BENNACER, « CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DES NOUVELLES CELLULES SOLAIRES A BASE DES SEMICONDUCTEURS COMPOSES », DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES, 2015.
- [18] K. Park, B.-H. Jeong, H. Y. Lim, et J.-S. Park, « Effect of chemical substitution on polytypes and extended defects in chalcopyrites: A density functional theory study », *J. Appl. Phys.*, vol. 129, n° 2, p. 025703, janv. 2021, doi: 10.1063/5.0038565.
- [19] P. Kumar, A. Soni, K. C. Bhamu, et J. Sahariya, « Optoelectronic behavioral study of defect-chalcopyrite semiconductors XGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (X = Zn, Cd) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 86, p. 131-138, févr. 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.10.012.
- [20] R. Mayengbam, S. K. Tripathy, G. Palai, et S. S. Dhar, « First-principles study of phase transition, electronic, elastic and optical properties of defect chalcopyrite ZnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> semiconductor under different pressures », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 119, p. 193-201, août 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.03.027.
- [21] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, et J. Bloem, « Order—disorder behaviour and tetragonal distortion of chalcopyrite compounds », *Phys. Status Solidi A*, vol. 63, n° 2, p. 595-603, févr. 1981, doi: 10.1002/pssa.2210630226.
- [22] A. M. Shakra, H. E. Atyia, et M. Fadel, « Single oscillator parameters and optical properties for ZnSnSb<sub>2</sub> chalcopyrite in thin film form », *J. Alloys Compd.*, vol. 763, p. 983-989, sept. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.290.

- [23] A. Miller, A. MacKinnon, et D. Weaire, « Beyond the Binaries—The Chalcopyrite and Related Semiconducting Compounds », in *Solid State Physics*, vol. 36, Elsevier, 1982, p. 119-175. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60115-0.
- [24] S. Sahin, Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, et N. Korozlu, « First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor ZnSnP<sub>2</sub> », *J. Alloys Compd.*, vol. 529, p. 1-7, juill. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.03.046.
- [25] S. Tab, A. Boudali, M. Berber, M. Driss Khodja, O. L. El Hachemi, et H. Moujri, « Structural, elastic, electronic, and thermoelectric properties of chalcopyrite B<sub>2</sub>BiN alloys: a first-principles study », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 7, p. 544, juill. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03725-w.
- [26] A. Continenza, S. Massidda, A. J. Freeman, T. M. De Pascale, F. Meloni, et M. Serra, « Structural and electronic properties of narrow-gap ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 16, p. 10070-10077, oct. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.10070.
- [27] G. M. Dongho-Nguimdo, E. Igumbor, S. Zambou, et D. P. Joubert, « First principles prediction of the solar cell efficiency of chalcopyrite materials AgMX<sub>2</sub> (M=In, Al; X=S, Se, Te) », *Comput. Condens. Matter*, vol. 21, p. e00391, déc. 2019, doi: 10.1016/j.cocom.2019.e00391.
- [28] O. Brisson, « Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX<sub>2</sub> (X = S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge ».
- [29] E.S. Bel Hadj Hmida, « Synthèse & caractérisation du ternaire chalcopyrite CuAlS<sub>2</sub> », 1992, *Unpublished*. doi: 10.13140/2.1.4269.3445.
- [30] B. R. Pamplin, « TERNARY CHALCOPYRITE COMPOUNDS ».
- [31] R. Ascri, « Etude des propriétés physique des chalcopyrites CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> », des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf.
- [32] D. Aldakov, A. Lefrançois, et P. Reiss, « Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications », *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, n° 24, p. 3756, 2013, doi: 10.1039/c3tc30273c.
- [33] T. OUAHRANI, « CALCUL DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CHALCOPYRITES PAR LA MÉTHODE FP-(L)APW », ABOU BAKR BEL-KAÏD -TLEMEN, 2011.
- [34] J. E. Jaffe et A. Zunger, « Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 28, n° 10, p. 5822-5847, nov. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.5822.
- [35] C. V. De Alvarez, « Electronic structure of diamond, zincblende, and chalcopyrite semiconductors », LBL--1863, 4370124, janv. 1973. doi: 10.2172/4370124.
- [36] M. Grundmann, Éd., *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Devices and Nanophysics*. in SpringerLink Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. doi: 10.1007/3-540-34661-9.
- [37] Y. Li, N. Kawashima, J. Li, A. P. Chandra, et A. R. Gerson, « A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 197-198, p. 1-32, sept. 2013, doi: 10.1016/j.cis.2013.03.004.
- [38] D. Brion, « Etude par spectroscopie de photoelectrons de la dégradation superficielle de FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 133-152, juin 1980, doi: 10.1016/0378-5963(80)90148-8.
- [39] Y. L. Mikhlin, Y. V. Tomashevich, I. P. Asanov, A. V. Okotrub, V. A. Varnek, et D. V. Vyalikh, « Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) reacted in acidic solutions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 225, n° 1-4, p. 395-409, mars 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2003.10.030.
- [40] O. Aissaoui, « Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite », BADJI MOKHTAR -ANNABA-.
- [41] J. E. Jaffe et A. Zunger, « Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 4, p. 1882-1906, févr. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.1882.
- [42] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, et A. Zunger, « Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures », *Phys. Rev. B*, vol. 42, n° 15, p. 9622-9649, nov. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.9622.
- [43] D. Teng, J. Shen, K. E. Newman, et B.-L. Gu, « Effects of ordering on the band structure of III-V semiconductors », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, n° 9, p. 1109-1128, 1991, doi: 10.1016/0022-3697(91)90044-Z.
- [44] M. Shepherd et J. A. Hipple, « Surface and interface film ».
- [45] E. Mooser et W. B. Pearson, « Recognition and Classification of Semiconducting Compounds with Tetrahedral sp<sup>3</sup> Bonds », *J. Chem. Phys.*, vol. 26, n° 4, p. 893-899, avr. 1957, doi: 10.1063/1.1743430.
- [46] « Soviet physics. Semiconductors | WorldCat.org ». Consulté le: 30 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://search.worldcat.org/title/1766265>
- [47] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, et G. Störger, « Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 271, n° 3-4, p. 153-170, févr. 1953, doi: 10.1002/zaac.19532710307.
- [48] D. W. Fuhs et D. H. Ries, « Phase transformations and crystalline quality of CuInS<sub>2</sub> thin films ».

- [49] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, et S.-H. Wei, « Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 16, p. 165211, avr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.165211.
- [50] H. BENZAGHOU, « Etude théorique de l'évolution des propriétés physiques des matériaux chalcopyrites », ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN, 2019.
- [51] I. BOUCHAMA, « Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> », FERHAT ABBAS – SETIF, 2012.
- [52] L. Garbato, F. Ledda, et A. Rucci, « STRUCTURAL DISTORTIONS AND POLYMORPHIC BEHAVIOUR IN ABC<sub>2</sub> AND AB<sub>2</sub> TETRAHEDRAL COMPOUNDS\* ».
- [53] R. Merwan, « ETUDE ET SIMULATION DES PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES DES CELLULES SOLAIRES A BASE DU CHALCOPYRITE CIGS », ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [54] M. V. Yakushev *et al.*, « Influence of growth conditions on the structural quality of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 133-136, mars 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.003.
- [55] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson, et R. Noufi, « A comprehensive study on the optical properties of thin-film CuInSe<sub>2</sub> as a function of composition and substrate temperature », *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n° 9, p. 4408-4417, nov. 1989, doi: 10.1063/1.343935.
- [56] S. M. Wasim, A. L. Vielma, et C. Rinc, « OPTICAL ABSORPTION STUDY OF CuInTe<sub>2</sub> CRYSTALS GROWN FROM NEAR-STOICHIOMETRIC COMPOSITIONS ».
- [57] A. A. Akl et H. H. Afify, « Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe<sub>2</sub> polycrystalline films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n° 6, p. 1539-1548, juin 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.06.018.
- [58] L. L. KAZMERSKI AND C. C. SHIEH, « P H O T O C O N D U C T I V I T Y E F F E C T S IN CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> AND CuInTe<sub>2</sub> THIN FILMS », vol. 41, p. 35-41, juill. 1976.
- [59] G. Gordillo, C. Calderón, W. Bolaños, et E. Romero, « Optical and structural characterization of CuInSe<sub>2</sub> (CIS) thin films grown by means of process in two stages », 2003.
- [60] H. Sakata et H. Ogawa, « Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe<sub>2</sub> films ».
- [61] C. Guillón and J. Herrero, « Optical properties of electrochemically deposited CuInSe<sub>2</sub> thin films », vol. 23, p. 31-45, 1991.
- [62] J. E. Bernard et A. Zunger, « Ordered-vacancy-compound semiconductors: Pseudocubic CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 12, p. 6835-6856, avr. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.6835.
- [63] SURABALA MISHRA, « STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF CHALCOPYRITE TYPE SEMICONDUCTORS », NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ROURKELA, 2012.
- [64] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, J. J. Fernández, et P. Wahnón, « Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 15, p. 6280-6284, mai 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.170.
- [65] T. Wang *et al.*, « Transition metals doped CuAlSe<sub>2</sub> for promising intermediate band materials », *Mater. Res. Express*, vol. 3, n° 4, p. 045905, avr. 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/4/045905.
- [66] A. G. Aberle, S. R. Wenham, M. A. Green, et G. Heiser, « Decreased emitter sheet resistivity loss in high-efficiency silicon solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 2, n° 1, p. 3-17, janv. 1994, doi: 10.1002/pip.4670020103.
- [67] Morton L. Topfer., « Thick-Film Microelectronics: Fabrication, Design, and Applications, » », vol. 156C, p. 210, mai 1972.
- [68] M. S. Matar *et al.*, « Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire ».
- [69] Soualmia Adel, « Intégration de la Production Décentralisée dans un Système de Pompage Photovoltaïque. », Constantine 1, 2014 apr. J.-C.
- [70] S. Petibon, « Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques ».
- [71] T. Mambrini, « Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies ».
- [72] SAIL KARIMA, « Contribution de la microscopie EBIC et des calculs numériques pour l'étude de cellules photovoltaïques », DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES.
- [73] Houssamo, Issam., « Contribution à l'étude théorique, à la modélisation et à la mise en oeuvre d'un système multisource appartenant à un microréseau électrique », 2012.
- [74] Naïma TOUAFEK, « Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> », Des Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [75] D. Lincot, « Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d'application à l'habitat ».
- [76] C. R. Wronski, J. M. Pearce, R. J. Koval, A. S. Ferlauto, et R. W. Collins, « Progress in Amorphous Silicon Based Solar Cell Technology ».

- [77] X. Wu, « High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells », *Sol. Energy*, vol. 77, n° 6, p. 803-814, déc. 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.06.006.
- [78] Z. E. Jouad, « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques ».
- [79] « Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL ». Consulté le: 30 novembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [80] Y. Cui *et al.*, « 17% efficiency organic photovoltaic cell with superior processability », déc. 2019.
- [81] K. Banger, A. Hollingsworth, S. Louis, D. Harris, et F. Hepp, « Single Source Precursors for Thin Film Solar Cells ».
- [82] I. Repins *et al.*, « 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sup>2</sup> solar cell with 81.2% fill factor », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 3, p. 235-239, mai 2008, doi: 10.1002/pip.822.
- [83] M. A. Quintana, D. L. King, T. J. McMahon, et C. R. Osterwald, « Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules », in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.*, New Orleans, LA, USA: IEEE, 2002, p. 1436-1439. doi: 10.1109/PVSC.2002.1190879.
- [84] R. Klenk et M. Ch. Lux-Steiner, « Chalcopyrite Based Solar Cells », in *Thin Film Solar Cells*, 1<sup>re</sup> éd., J. Poortmans et V. Arkhipov, Éd., Wiley, 2006, p. 237-275. doi: 10.1002/0470091282.ch6.
- [85] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ».
- [86] L. C. Hirst et N. J. Ekins-Daukes, « Fundamental losses in solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 3, p. 286-293, mai 2011, doi: 10.1002/pip.1024.
- [87] A. Luque et A. Martí, « Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels », *PHCREVEWETTERS*, vol. 78, n° 26, 1997.
- [88] M. Han, X. Zhang, et Z. Zeng, « The investigation of transition metal doped CuGaS<sub>2</sub> for promising intermediate band materials », *RSC Adv*, vol. 4, n° 107, p. 62380-62386, 2014, doi: 10.1039/C4RA10007G.
- [89] D. Mounir, « Etude et simulation d'une cellule solaire à bandes intermédiaires », SAAD DAHLAB de BLIDA.
- [90] C. J. Moses et C. A. Moyer, « Student Solutions Manual for Modern Physics ».
- [91] A. E.-M. M. Aly et A. Nasr, « The effect of multi-intermediate bands on the behavior of an InAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>/GaAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> quantum dot solar cell », *J. Semicond.*, vol. 36, n° 4, p. 042001, avr. 2015, doi: 10.1088/1674-4926/36/4/042001.
- [92] BOUMESJED Aicha, « Etude, Simulation et Caractérisation des SchottkySC, IBSC et du SSD à base de GaAsN et de GaN pour le Photovoltaïque et l'Electronique THz », DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES.
- [93] A. V. Luce, « Engineering Dilute Nitride Semiconductor Alloys for Intermediate Band Solar Cells », 2015.
- [94] R.G , Parr , W.Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York ,1989
- [95] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, 2006
- [96] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects , Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965.
- [97] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals,
- [98] J. P. Perdew et A. Zunger, “Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.,” Physical Review B, vol. 23, no. 10, 1981.
- [99] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V, Thèse INSA Rennes, 2014
- [100] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman , Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule , Phys. Rev. B 24, 864
- [101] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar , P All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors ,Phys. Rev. B 50, 14947 – Published 15 November 1994.
- [102] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz,Fabien Tran,Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks , WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids , J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020); doi: 10.1063/1.5143061
- [103] P. Blaha et al., WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Technische Universitat, Wien,Austria) (2001).
- [104] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, ‘The Hematite (α-Fe2O3) Surface: Evidence for Domains Distinct Chemistry’, Physical Review Letters, Vol. 81, N°5, pp. 1038 – 1041, 1998.
- [105] Jaffe, J. E.; Zunger, A. Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CuGa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CuAl<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, CuGa<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, and CuIn<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys Rev B***1983**, 28 (10), 5822.<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>
- [106] Jayalakshmi, V.; Davapriya, S.; Murugan, R.; Palanivel, B. Electronic Structure and Structural Phase Stability of CuAlX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) under Pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids***2006**, 67 (4), 669–674.<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.08.092>

- [107] Guo, C.; Yang, C.; Xie, Y.; Chen, P.; Qin, M.; Huang, R.; Huang, F. Preparation of Sn-Doped CuAlS<sub>2</sub> Films with an Intermediate Band and Wide-Spectrum Solar Response. *RSC Adv***2016**, 6 (47), 40806–40810. <https://doi.org/10.1039/C6RA00946H>
- [108] Huang, D.; Zhao, Y.-J.; Tian, R.-Y.; Chen, D.-H.; Nie, J.-J.; Cai, X.-H.; Yao, C.-M. First-Principles Study of Be Doped CuAlS<sub>2</sub> for p-Type Transparent Conductive Materials. *J Appl Phys***2011**, 109 (11). <https://doi.org/10.1063/1.3574662>
- [109] Bennacer, H.; Boukortt, A.; Meskine, S.; Hadjab, M.; Ziane, M. I.; Zaoui, A. First Principles Investigation of Optoelectronic Properties of ZnXP<sub>2</sub> (X= Si, Ge) Lattice Matched with Silicon for Tandem Solar Cells Applications Using the MBJ Exchange Potential. *Optik (Stuttg)***2018**, 159, 229–244. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.079>
- [110] Gaur, A.; Khan, K.; Bhagat, B. R.; Sahariya, J.; Soni, A.; Dashora, A. Role of Intermediate Band and Carrier Mobility in Sn/Fe Doped CuAlS<sub>2</sub> Thin Film for Solar Cell: An Ab-Initio Study. *Solar Energy***2021**, 215, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.041>
- [111] Tablero, C.; Fuertes Marrón, D. Analysis of the Electronic Structure of Modified CuGaS<sub>2</sub> with Selected Substitutional Impurities: Prospects for Intermediate-Band Thin-Film Solar Cells Based on Cu-Containing Chalcopyrites. *The Journal of Physical Chemistry C***2010**, 114 (6), 2756–2763. <https://doi.org/10.1021/jp909895q>
- [112] Ghosh, A.; Thangavel, R.; Rajagopalan, M. Electronic and Optical Modeling of Solar Cell Compound CuXY<sub>2</sub> (X= In, Ga, Al; Y= S, Se, Te): First-Principles Study via Tran-Blaha-Modified Becke-Johnson Exchange Potential Approach. *J Mater Sci***2015**, 50, 1710–1717. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8732-z>
- [113] Yang, C.; Qin, M.; Wang, Y.; Wan, D.; Huang, F.; Lin, J. Observation of an Intermediate Band in Sn-Doped Chalcopyrites with Wide-Spectrum Solar Response. *Sci Rep***2013**, 3 (1), 1286. <https://doi.org/10.1038/srep01286>
- [114] Peng, C.-H.; Hwang, C.-C. A Novel Method for Preparation of Zn-Doped CuInS<sub>2</sub> Solar Cells and Their Photovoltaic Performance. *The Scientific World Journal***2013**, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/798713>
- [115] Wang, T.; Li, X.; Li, W.; Huang, L.; Ma, C.; Cheng, Y.; Cui, J.; Luo, H.; Zhong, G.; Yang, C. Transition Metals Doped CuAlSe<sub>2</sub> for Promising Intermediate Band Materials. *Mater Res Express***2016**, 3 (4), 045905. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/4/045905>
- [117] Hohenberg, P.; Kohn, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys. Rev***1964**, 136 (1964), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [118] Sham, L. J.; Kohn, W. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Physical Review***1966**, 145 (2), 561. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.561>
- [119] Perdew, J. P.; Wang, Y. Pair-Distribution Function and Its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron Gas. *Phys Rev B***1992**, 46 (20), 12947. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.12947>
- [120] Jansen, H. J. F.; Freeman, A. J. Total-Energy Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave Method for Bulk Solids: Electronic and Structural Properties of Tungsten. *Phys Rev B***1984**, 30 (2), 561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.561>
- [121] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculations Crystal Properties. *Austria, Karlheinz Schwarz, TechnUniversitt Wien***2001**.
- [122] Madsen, G. K. H.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Sjöstedt, E.; Nordström, L. Efficient Linearization of the Augmented Plane-Wave Method. *Phys Rev B***2001**, 64 (19), 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134>
- [123] Shay, J. L.; Wernick, J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications: International Series of Monographs in the Science of the Solid State*; Elsevier, **1975**. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02602-3>
- [124] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [125] Jaffe, J. E.; Zunger, A. Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAl<sub>s</sub>2, CuGa<sub>s</sub>2, CuIn<sub>s</sub>2, CuAl<sub>s</sub>Se<sub>2</sub>, CuGa<sub>s</sub>Se<sub>2</sub>, and CuIn<sub>s</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys Rev B***1983**, 28 (10), 5822. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>
- [126] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [127] Schwarz, K.; Blaha, P.; Madsen, G. K. H. Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences. *ComputPhys Commun***2002**, 147 (1–2), 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0)
- [128] Koller, D.; Tran, F.; Blaha, P. Merits and Limits of the Modified Becke-Johnson Exchange Potential. *Phys Rev B***2011**, 83 (19), 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>
- [129] Jiang, H. Band Gaps from the Tran-Blaha Modified Becke-Johnson Approach: A Systematic Investigation. *J Chem Phys***2013**, 138 (13). <https://doi.org/10.1063/1.4798706>
- [130] Guo, S.-D.; Liu, B.-G. Improved Half-Metallic Ferromagnetism of Transition-Metal Pnictides and Chalcogenides Calculated with a Modified Becke-Johnson Exchange Potential. *Europhys Lett***2011**, 93 (4), 47006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/93/47006>

- [131] Fan, S. W.; Ding, L. J.; Wang, Z. L.; Yao, K. L. Half-Metallic Ferromagnetism in WurtziteScM (M= C, Si, Ge, and Sn): Ab Initio Calculations. *Appl Phys Lett* **2013**, *102* (2). <https://doi.org/10.1063/1.4775680>
- [132] Yalcin, B. G. Structural, Mechanical and Thermodynamic Properties of N-Dope BBi Compound under Pressure. *Applied Physics A* **2016**, *122*, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0003-1>
- [133] Bagci, S.; Yalcin, B. G. Structural, Mechanical, Electronic and Optical Properties of BBi, BP and Their Ternary Alloys BBi1–XPx. *J Phys D Appl Phys* **2015**, *48* (47), 475304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/47/475304>
- [134] Yalcin, B. G. Band Gap Characterization of Ternary BBi1–XNx (0 ≤ X ≤ 1) Alloys Using Modified Becke–Johnson (MBJ) Potential. *Physica B Condens Matter* **2015**, *462*, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.021>
- [139] Becke, A. D.; Johnson, E. R. A Simple Effective Potential for Exchange. *J Chem Phys* **2006**, *124* (22). <https://doi.org/10.1063/1.2213970>
- [136] Becke, A. D.; Roussel, M. R. Exchange Holes in Inhomogeneous Systems: A Coordinate-Space Model. *Phys Rev A (Coll Park)* **1989**, *39* (8), 3761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>
- [137] Bouhani-Benziane, H., Sahnoun, O., Sahnoun, M., Driz, M., & Daul, C. (2015). Magnetic exchange interactions in Mn doped ZnSnAs<sub>2</sub> chalcopyrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *396*, 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.025>
- [138] Maeda, T., & Wada, T. (2005). First-principles calculation of defect formation energy in chalcopyrite-type CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> and CuAlSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *66*(11), 1924–1927. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.067>
- [139] Zhao, S., Zhang, Y., & Weber, W. J. (2022). Engineering defect energy landscape of CoCrFeNi high-entropy alloys by the introduction of additional dopants. *Journal of Nuclear Materials*, *561*, 153573. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153573>
- [140] Christine L. Bailey, Leandro Liborio, Giuseppe Mallia, Stanko Tomić, and Nicholas M. Harrison (2010). Defect physics of CuGaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* *81*, 205214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205214>
- [141] Anagaw, M. Y., & Hailemariam, S. M. (2020). The Effect of Manganese (Mn) Substitutional Doping on Structural, Electronic and Magnetic Properties of Pristine Hexagonal Graphene: Using Spin Polarized Density Functional Theory. *Journal of Atomic, Molecular, Condensate and Nano Physics*, *7*(2), 95–105. <https://doi.org/10.26713/jamcnp.v7i2.1422>
- [142] Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations. *Phys Rev B* **1994**, *49* (23), 16223. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
- [143] Ambrosch-Draxl, C.; Sofo, J. O. Linear Optical Properties of Solids within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Comput Phys Commun* **2006**, *175* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>
- [144] Christine L. Bailey, Leandro Liborio, Giuseppe Mallia, Stanko Tomić, and Nicholas M. Harrison (2010). Defect physics of CuGaS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* *81*, 205214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205214>
- [145] Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1944**, *30* (9), 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [146] Abdellaoui, A.; Ghaffour, M.; Bouslama, M.; Benalia, S.; Ouerdane, A.; Abidri, B.; Monteil, Y. Structural Phase Transition, Elastic Properties and Electronic Properties of Chalcopyrite CuAlX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te). *J Alloys Compd* **2009**, *487* (1–2), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.141>
- [147] Teruo Teranishi, Katsuaki Sato, and Ken'ichi Kondo. Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>. I. Absorption Spectra of CuFeS<sub>2</sub> and Fe-Doped CuAlS<sub>2</sub> and CuGaS<sub>2</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.* *36*, pp. 1618–1624 (1974). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.36.1618>
- [148] Del Sole, R.; Girlanda, R. Optical Properties of Semiconductors within the Independent-Quasiparticle Approximation. *Phys Rev B* **1993**, *48* (16), 11789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11789>
- [149] Jayalakshmi, V.; Davapriya, S.; Murugan, R.; Palanivel, B. Electronic Structure and Structural Phase Stability of CuAlX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) under Pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67* (4), 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.08.092>
- [150] Parlak, C.; Eryiğit, R. Ab Initio Pressure-Dependent Vibrational and Dielectric Properties of Chalcopyrite Cu Al S 2. *Phys Rev B* **2004**, *70* (7), 075210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.075210>
- [151] Choi, M., Choi, H., Ahn, J., & Kim, Y. T. (2019). Understanding of relationship between dopant and substitutional site to develop novel phase-change materials based on In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, *58*(SB), SB02. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/aafa6a>
- [152] Adachi, S. *Optical Properties, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, Chichester, UK 2005. <https://doi.org/10.1002/0470090340>
- [153] Adachi, S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*; John Wiley & Sons, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470744383>
- [154] Fox, M. *Optical Properties of Solids*. American Association of Physics Teachers 2002. <https://doi.org/10.1119/1.1691372>

## Références

---

- [155] Zhu, H.; Liu, Y.; Li, D.; Kang, K. Structural, Electronic, and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{XSnS}_4$  (X= Be, Mg, Ca, Cd, Hg) Semiconductors: First-Principles Calculations. *Applied Physics A* **2023**, *129* (8), 539. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06816-6>
- [156] J. Damisa, B. Olofinjana and al “Morphology and optical properties of  $\text{CuAlS}_2$  crystals prepared using the solid-phase Al and S precursors” *RUHUNA JOURNAL OF SCIENCE* Vol 11 (1): 71-82, June 2020 eISSN: 2536-8400, Faculty of Science DOI: <http://doi.org/10.4038/rjs.v11i1.88>
- [157] KUMAR V., SINHA Anita and al, “Refractive Index and Electronic Polarizability of Ternary Chalcopyrite Semiconductors” *Chinese Physics Letters*, Vol. 32, No. 12 (2015) 127701 <http://doi.org/10.1088/0256-307X/32/12/127701>