



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: **Physique Energétique et Matériaux**

Par :

**M<sup>elle</sup> DERGAL Malika**

Sur le thème

---

## **Étude ab initio du dopage aux métaux de transition des matériaux photovoltaïques $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$**

---

Soutenue publiquement le / /2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENOUAZ Tayeb	Professeur	Univ. Tlemcen	<b>Président du jury</b>
Mme FARAOUN Houda Imane	Professeur	Univ. Tlemcen	<b>Directeur de thèse</b>
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Univ. Tlemcen	<b>Examineur</b>
Mr BENZAIER Abdelnour	Professeur	Univ. SBA	<b>Examineur</b>
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Univ. Saïda	<b>Examineur</b>

*UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Photovoltaïque : principes et matériaux</b>	<b>5</b>
1.1 Brève historique . . . . .	5
1.1.1 Propriétés de l'éclairement solaire à la surface terrestre . . . . .	5
1.1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque . . . . .	7
1.2 Matériaux photovoltaïques . . . . .	9
1.2.1 Silicium (Si) . . . . .	9
1.2.2 Arséniure de gallium (GaAs) . . . . .	10
1.2.3 Tellure de cadmium (CdTe) . . . . .	10
1.2.4 Diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) . . . . .	11
1.3 Problématique du coût et des performances . . . . .	12
1.4 Concept de la cellule solaire à bande intermédiaire . . . . .	17
1.4.1 Historique . . . . .	17
1.4.2 Principe . . . . .	18
1.5 Matériaux à bandes intermédiaires . . . . .	19
1.5.1 Boîtes quantiques . . . . .	19
1.5.2 Matériaux massifs . . . . .	20
1.5.2.1 Alliages III-V et II-VI peu dopés . . . . .	21
1.5.2.2 Semiconducteurs magnétiques dilués . . . . .	21

<b>2</b>	<b>Généralités sur les composés <math>\text{CuInSe}_2</math> et <math>\text{CuGaSe}_2</math></b>	<b>25</b>
2.1	Introduction . . . . .	25
2.2	Structures et Propriétés . . . . .	25
2.2.1	Historique . . . . .	26
2.2.2	Structures . . . . .	26
2.2.2.1	Diagramme de phase . . . . .	26
2.2.2.2	Structure cristalline . . . . .	29
2.2.3	Propriétés physiques . . . . .	30
2.2.3.1	Structure des bandes d'énergie . . . . .	30
2.2.3.2	Propriétés optiques . . . . .	31
2.3	Applications photovoltaïques . . . . .	33
2.3.1	Vers de nouvelles cellules solaires . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Calcul ab initio</b>	<b>37</b>
3.1	Résolution de l'équation du Schrödinger . . . . .	37
3.1.1	Approximation adiabatique . . . . .	37
3.1.2	Approximation des électrons indépendants . . . . .	38
3.1.2.1	Approximation de Hartree . . . . .	38
3.1.2.2	Approximation de Hartree-Fock . . . . .	39
3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	40
3.2.1	Théorèmes d'Hohenberg-Kohn . . . . .	40
3.2.2	Approche de Kohn-Sham . . . . .	42
3.2.3	Approximation de la Densité Locale (LDA) . . . . .	44
3.2.4	Approximation de la Densité Locale (LSDA) . . . . .	45
3.2.5	Approximation du Gradient généralisé (GGA) . . . . .	46
3.2.6	Fonctionnelles meta-GGA . . . . .	46
3.2.7	Fonctionnelles hybrides . . . . .	47
3.3	Théorème de Bloch et les ondes planes . . . . .	48
3.4	Pseudopotentiels . . . . .	49
3.4.1	Méthode PAW (Projector Augmented Wave) . . . . .	51
3.5	Propriétés optiques . . . . .	52
3.5.1	Constante diélectrique statique . . . . .	54
3.5.2	Transition directe inter-bande . . . . .	54
3.5.3	Transition indirecte inter-bande . . . . .	54
3.6	Code de calcul VASP . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>57</b>
4.1	Structure des matériaux chalcopyrites . . . . .	57
4.2	Étude des $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ purs . . . . .	59
4.2.1	Détails de calcul . . . . .	59

4.2.2	Propriétés structurales . . . . .	60
4.2.3	Propriétés électroniques . . . . .	62
4.3	Étude des chalcopyrites CuInSe <sub>2</sub> et CuGaSe <sub>2</sub> substitués métaux de transition 3d . . . . .	64
4.3.1	Enthalpies de formation . . . . .	66
4.3.2	CuInSe <sub>2</sub> substitué métaux de transition 3d . . . . .	66
4.3.2.1	Détails de calcul . . . . .	66
4.3.2.2	Enthalpies de formation . . . . .	68
4.3.2.3	Propriétés structurales . . . . .	69
4.3.2.4	Propriétés électroniques . . . . .	69
4.3.2.5	Propriétés magnétiques . . . . .	75
4.3.2.6	propriétés optiques . . . . .	75
4.3.3	CuGaSe <sub>2</sub> substitué métaux de transition 3d . . . . .	76
4.3.3.1	Détail de calcul . . . . .	77
4.3.3.2	Enthalpies de formation . . . . .	78
4.3.3.3	Propriétés structurales . . . . .	78
4.3.3.4	Propriétés électroniques . . . . .	79
4.3.3.5	Propriétés magnétiques . . . . .	86
4.3.3.6	Propriétés optiques . . . . .	86
	<b>Conclusion générale</b>	<b>89</b>
	<b>Annexes</b>	<b>93</b>
	<b>A Mécanismes de recombinaison</b>	<b>95</b>
A.1	Recombinaisons radiatives . . . . .	95
A.2	Recombinaisons Shockley Read Hall (SRH) . . . . .	95
A.3	Recombinaisons Auger . . . . .	95
	<b>B Électronégativité</b>	<b>97</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>99</b>



# Table des figures

1.1.1 Répartition spectrale de l'éclairement solaire dans les conditions $AM_0$ et $AM_{1.5}$ . . . . .	6
1.1.2 Trajet optique de rayonnement solaire. . . . .	7
1.1.3 Structure de base d'une cellule photovoltaïque en silicium (Si) cristallin. . . . .	8
1.1.4 Jonction p-n, création d'une zone de charge d'espace. . . . .	8
1.2.1 Différentes qualités du silicium : a) Silicium monocristallin, b) Silicium polycristallin et c) Silicium amorphe. . . . .	10
1.2.2 Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule [133]. . . . .	12
1.2.3 Évolution des records de rendement de conversion énergétique des cellules photovoltaïques suivant le type de technologies. . . . .	13
1.3.1 Répartition des 3 générations de cellules solaires en fonction de leur coût et de leur rendement (comparé à la limite de Shockley-Queisser) [44]. . . . .	16
1.3.2 Identification des procédés de pertes dans des cellules simples jonction p-n. . . . .	17
1.4.1 Schéma des transitions optiques dans la cellule solaire à bande intermédiaire. . . . .	18
1.5.1 Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques. . . . .	20
1.5.2 Schéma de densité d'état d'un DMS (spin up, spin down) optimal pour la conversion photovoltaïque [111]. . . . .	23
1.5.3 Schéma des transitions dans une IBSC à base de DMS. . . . .	23
2.2.1 Diagramme de phase pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ (à gauche) et diagramme ternaire Cu-In-Se (à droite) [24]. . . . .	28
2.2.2 Diagramme de phase pseudo-binaire $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ [103] et diagramme ternaire Cu-Ga-Se [60]. . . . .	29
2.2.3 Structure cristalline du ZnSe et du $CuInSe_2$ . . . . .	30
2.2.4 Structure de bande d'un composé ternaire (Cu – III – VI <sub>2</sub> ) de structure chalcopyrite. . . . .	31
2.2.5 Coefficients d'absorption du $CuInSe_2$ et d'autres matériaux semiconducteurs [65] (à gauche). Coefficients d'absorption des composés $CuInSe_2$ , $CuGaSe_2$ et $CuInS_2$ (à droite) [122]. . . . .	32

2.3.1	Empilement typique des couches minces permettant la formation d'une cellule photovoltaïque à base du CuInSe <sub>2</sub> ou CuGaSe <sub>2</sub> . . . . .	34
3.4.1	Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons ( $\Psi(r)$ ) et du potentiel de cœur ( $V(r)$ ) par une pseudofonction d'onde ( $\Psi_{pseudo}(r)$ ) et un pseudopotentiel ( $V_{pseudo}(r)$ ), respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation, permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles. . . . .	50
3.5.1	Transitions directe (a) et indirecte (b) de bande. . . . .	55
3.6.1	Organigramme simplifié du programme VASP. . . . .	56
4.1.1	Cellules unitaire primitive (à gauche) et conventionnelle (à droite) de la structure chalcopyrite. . . . .	58
4.1.2	Schéma des structures cristallines zinc-blende (à gauche) et chalcopyrite (à droite). . . . .	58
4.2.1	Densités d'états électroniques totales et partielles des composés CuInSe <sub>2</sub> (à gauche) et CuGaSe <sub>2</sub> (à droite) purs calculées par HSE06. . . . .	62
4.2.2	Densités d'états électroniques projetées du a) CuInSe <sub>2</sub> et b) CuGaSe <sub>2</sub> purs calculées par HSE06. . . . .	63
4.2.3	Contours des densités de charge électroniques des composés CuInSe <sub>2</sub> et CuGaSe <sub>2</sub> dans le plan (110). . . . .	64
4.3.1	Représentation schématique de l'éclatement des orbitales d de l'ion de métal de transition dans un champ cristallin tétraédrique. . . . .	65
4.3.2	Représentation schématique des ions substituants et leurs configurations haut spin. . . . .	65
4.3.3	Modèles de la cellule du CuIn <sub>0.75</sub> M <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> considéré dans le présent travail. . . . .	67
4.3.4	Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées des systèmes CuIn <sub>0.75</sub> M <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) obtenues par PBEsol. . . . .	70
4.3.5	Densités d'états électroniques totale et partielle du CuIn <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> obtenues par HSE06. . . . .	71
4.3.6	Densités d'états projetées des systèmes CuIn <sub>0.75</sub> M <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). . . . .	73
4.3.7	Contour des densités de charge électroniques des systèmes CuIn <sub>0.75</sub> M <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). . . . .	74
4.3.8	Coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) du CuInSe <sub>2</sub> et du CuIn <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> en fonction de l'énergie des photons. . . . .	76
4.3.9	Modèles de la cellule du CuGa <sub>0.75</sub> M <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub> considérés dans le présent travail. . . . .	77

---

4.3.10	Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées du $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou $\text{Zn}$ ) obtenues par PBEsol et du $\text{CuGaSe}_2(\text{a})$ obtenue par HSE06. . . . .	80
4.3.11	Densités d'états électroniques totales et partielles du $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$ obtenues par HSE06. . . . .	81
4.3.12	Modèles de la cellule de 32 atomes du $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Ti}$ ou $\text{Cr}$ ) utilisés. . . . .	82
4.3.13	Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées du obtenues avec $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Ti}$ et $\text{Cr}$ ) obtenues par SCAN. . . . .	82
4.3.14	Densités projetées des alliages $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou $\text{Zn}$ ) obtenues par PBEsol. . . . .	84
4.3.15	Contours des densités de charge électroniques des alliages $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou $\text{Zn}$ ) obtenus par PBEsol. . . . .	85
4.3.16	Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (à gauche) et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (à droite) de la fonction diélectrique du $\text{CuGaSe}_2$ calculées par HSE06 et des systèmes $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ ( $\text{M} = \text{Ti}$ et $\text{Cr}$ ) calculées par SCAN. . . . .	87
4.3.17	Coefficients d'absorption des $\text{CuGaSe}_2$ , $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$ et $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$ en fonction de l'énergie des photons. . . . .	88
A.1	Mécanismes de recombinaison des porteurs dans les semiconducteurs. . . . .	96
B.1	Évolution de l'électronégativité des éléments selon l'échelle de Pauling. . . . .	98



# Liste des tableaux

2.1	Paramètres de maille des ternaires chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ . . . . .	29
4.1	Coordonnées cartésiennes (x, y, z) des sites atomiques de la structure chalcopyrite. Les lettres Wyckoff (WL) indiquent le niveau de symétrie en accord avec le groupe spatial. . . . .	59
4.2	Paramètres structuraux des chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ ( $\overline{142}d - D_{2d}^{12} - 122$ ) pur. . . . .	61
4.3	Configurations électroniques de base des ions (triplement ionisés). . . . .	65
4.4	Énergies totales par atome de la phase de l'élément pur calculées par PBEsol. . . . .	66
4.5	Différentes caractéristiques des pseudopotentiels utilisés. . . . .	67
4.6	k point utilisé pour chaque système. . . . .	68
4.7	Énergies de formation des systèmes substitués métaux de transition 3d calculées par PBEsol. . . . .	68
4.8	Paramètres structuraux calculés en utilisant PBEsol pour les systèmes $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). . . . .	69
4.9	Moments magnétiques totaux ( $M_{\text{tot}}$ ) et locaux calculés en unité de ( $\mu\text{B}$ ) pour les systèmes $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni ). . . . .	75
4.10	k point utilisé pour chaque système. . . . .	78
4.11	Énergies de formation des systèmes substitués métaux de transition 3d. . . . .	78
4.12	Paramètres structuraux calculés pour les systèmes $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). . . . .	79
4.13	Moments magnétiques totaux ( $M_{\text{tot}}$ ) et locaux calculés en unité de ( $\mu\text{B}$ ) pour les systèmes $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni ). . . . .	86
4.14	Indices diélectriques statiques des systèmes $\text{CuGaSe}_2$ , $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$ (M = Ti ou Cr). . . . .	87



# Remerciements

Cette thèse est une expérience scientifique fort enrichissante, que je viens d'acquérir au sein de la division d'Études et Prédiction des Matériaux (DEPM) de l'Unité de Recherche des Matériaux et des Énergies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Madame le professeur Houda Imane Faraoun, qui m'a encadré tout au long de ces années. Dès le commencement, elle a su m'orienter et me guider, tout en me laissant arpenter le chemin de mon choix. Elle m'a fait acquérir une grande autonomie, une rigueur solide mais aussi une souplesse de travail. Le tout sera réutilisé dans la suite de mes aventures avec la plus grande considération. Je la remercie pour tout ce qu'elle m'a apporté d'un point de vue scientifique mais également pour son côté très « humain ».

Je voudrais remercier aussi les membres du jury, Professeur Tayeb BENOUAZ en tant que président, Professeur Abdelnour BENZAIK de l'Université Djilali Liabes de Sidi Belabbes, Professeur Boumèdiene LASRI de l'Université de Saïda et Professeur Abdelkrim MERAD de l'Université de Tlemcen en tant que examinateurs. Je vous exprime ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de faire partie de mon jury et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

De nombreuses personnes m'ont été d'une grande aide au cours de ma thèse. Je pense au Professeur Ghouti Merad, notre Chef de division, c'est une fois de plus pour moi l'occasion de lui témoigner ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et pour sa disponibilité et son écoute.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur bonne humeur et leur sympathie, Ammaria, Fatiha, Aouatef, Amina, Ouahiba, Mohammed, Karim, Hayet, Benali (merci pour la cafetière c'était très serviable!!), Souheyr, Soumia, Ouafaa, Ibrahim, Oussama et Houcine.

Un grand merci pour mon amie la plus proche Wassila depuis mon arrivée en URMER il y a presque 13 ans et sans oublier Samiha et Asma Dergal, Asma bouyelfane, Asma Abderrahim et Yasser.

Je tiens à remercier très vivement mes amies et mes voisines Aicha, Fatima, Khawla, Lamia, Khadidja sans oublier Messieurs Senoussaoui Ahmed qui m'a toujours traité comme sa fille.

Mes plus sincères remerciements vont à ma mère qui a toujours été à mes côtés et

## *Remerciements*

---

m'a toujours soutenu et ne m'a jamais oublié dans ses prières et aux membres de ma famille Mohammed, Mustapha, Fatiha, Karima, Safaa et Ilyes pour leur soutien et leurs encouragements constants durant ces années. Leur présence de tous les instants a été pour moi un atout indispensable pour mener à bien ce travail.

Et maintenant Maman, promis, les études c'est fini, je travaille !

*“ Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon père. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde! ”*

“ Comment la graine peut-elle croire qu'il y a un énorme arbre caché à l'intérieur? Ce que vous cherchez existe en vous!”

---

Shams ed Dîn Tabrizi

# Liste des abréviations

AM :	Air Mass
BC :	Bande de Conduction
BCT :	Body-Centred Tetragonal
B3LYP :	Becke - 3 parametres - Lee, Yang, Parr
BV :	Bande de Valence
CGSe :	CuGaSe <sub>2</sub>
CISE :	CuInSe <sub>2</sub>
CZ :	Czochralski
DFPT :	Density Functional Perturbation Theory
DFT :	Density Functional Theory
DL :	Deep Level
DMS :	Dilute Magnetic Semiconductors
FM :	Ferromagnétique
FZ :	Float Zone
GGA :	Generalized Gradient Approximation
HF :	Hartree Fock
HMA :	Highly Mismatched Alloy
HSE :	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
HT :	High Temperature
IB :	Intermediate Band
IBSC :	Intermediate Band Solar Cell
LAPW :	Linear Augmented Plane Waves
LDA :	Local Density Approximation
LR :	Long Range
MBJ :	Modified Becke Johnson
MEB :	Méicroscope Electronique à Balayage
mPW :	Modified Perdew-Wang
ODC :	Ordred Defect Compound
PAW :	Projector Augmented Wave
PBE :	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBEsol :	Perdew, Burke and Ernzerhof for solids

PDOS :	Projected Density Of State
PW :	Perdew-Wang
QD :	Quantum Dots
RT :	Room Temperature
RTPSS :	Revised Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
SCAN :	Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional
SLG :	Soda-Lime Glass
SR :	Short Range
SRH :	Shockley-Read-Hall
TCO :	Transparent Conducting Oxide
TDOS :	Total Density Of State
TM :	Transition Metal
TPSS :	Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
VASP :	Vienna Ab initio Simulation Package
VESTA :	Visualization of Electronic and STructural Analysis
ZCE :	Zone de Charge d'Espace

# Introduction générale

Les énergies renouvelables ont un rôle à jouer face au futur déficit énergétique causé par l'épuisement des ressources énergétiques naturelles disponibles sur la planète d'un part et l'augmentation importante de la consommation énergétique mondiale d'un autre part. Ces dernières sont abondantes et ne dégagent pas les gaz à effet de serre. L'énergie photovoltaïque présente toutes les caractéristiques nécessaires pour être un bon candidat à cette alternance énergétique, ainsi que sur le plan écologique, à condition qu'on diminue ses coûts de production pour être compétitif. Cela nécessite des connaissances précises sur les matériaux de cellules solaires et les phénomènes quantiques en eux.

Bien que de nombreux développements aient eu lieu dans le domaine de l'énergie solaire depuis les années 1950, cette énergie n'est pas encore exploitée au mieux de ses capacités. Cela s'explique notamment par deux raisons, qui en font les axes de recherche principaux autour desquels s'articule la recherche dans le domaine du photovoltaïque. Tout d'abord, les rendements de conversion obtenus sont limités par des phénomènes physiques intrinsèques aux matériaux utilisés. La physique des cellules solaires conventionnelles présente une limitation thermodynamique fondamentale pour le rendement. C'est ce que l'on appelle la limite d'équilibre détaillée de Shockley-Quiesser.

La réponse immédiate à ce problème était le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures de cellules solaires pour atteindre des rendements plus importants et imposer ainsi la place du photovoltaïque parmi le futur des énergies. Cependant, de nouvelles cellules solaires émergent telles que les cellules solaires organiques et IBSCs (Intermediate Band Solar Cells), qui sont le sujet de cette thèse. Le principe des IBSCs est de capturer la plus grande fraction du spectre solaire incident via une bande étroite d'états électroniques dans la bande interdite des semiconducteurs. Les IBSCs ont le potentiel de dépasser de manière significative le rendement des cellules solaires classiques à un seul gap (63,2 % vs 40,7 %). Récemment, des recherches intenses ont été consacrées pour identifier des matériaux candidats appropriés pour l'IBSCs. À ce jour, la plupart des recherches ont été concentrées sur deux familles différentes : l'approche IB par boîtes quantiques (QD : Quantum Dots) et par matériaux massifs. L'avantage des matériaux massifs par rapport aux boîtes quantiques réside dans le fait que leurs coefficients d'absorption optique peuvent avoir un ordre de grandeur plus important. La création de la bande intermédiaire dans les matériaux massifs est basée

principalement sur le taux de défauts dans le matériau. Il est plus aisé de disperser des atomes dans un matériau massif que dans des boîtes quantiques.

La question principale abordée dans cette thèse est le développement d'IBSC à base du diselinure de cuivre indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) et du diselinure de cuivre gallium ( $\text{CuGaSe}_2$ ) substitués métaux de transition comme matériau massif de bande intermédiaire. Cela nécessite des connaissances précises sur les matériaux de cellules solaires et les phénomènes quantiques relatifs. Puisque la plupart des systèmes quantiques sont très difficiles à analyser même avec des techniques expérimentales, la physique quantique computationnelle peut fournir des informations significatives. Elle offre des outils tels que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs *ab initio* car elle permet la possibilité de calculer efficacement les phénomènes quantiques même dans des systèmes complexes. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une excellente précision comparée à la méthode de Hartree-Fock. La DFT présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cependant, l'objectif de cette thèse est de réaliser une étude théorique *ab-initio* systématique de l'effet de l'atome du métal de transition 3d ( $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) substituant un atome d'indium (In) dans le  $\text{CuInSe}_2$  ou un atome de gallium (Ga) dans le  $\text{CuGaSe}_2$  et si possible d'obtenir une bande intermédiaire par cette substitution.

Afin de traiter au mieux cette question, le présent manuscrit est articulé autour de quatre parties principales :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les principes de base de fonctionnement des cellules solaires et sur les trois générations de cellules solaires, en mettant l'accent sur les approches de la troisième génération, d'où le concept des IBSCs est introduit.

Le second chapitre s'attachera à décrire l'état de l'art des composés étudiés au cours de ce travail, le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ , en particulier, leurs propriétés structurales telles que le diagramme de phase, la structure cristalline, les propriétés électroniques et optiques. L'accent sera placé sur leurs applications photovoltaïques.

Le troisième chapitre vise à expliquer le schéma théorique et le principe des techniques de calcul que nous avons utilisées au cours de cette thèse. Il est principalement consacré aux fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est le principal instrument de la présente étude, et l'implémentation numérique de celle-ci dans le code VASP. Une attention particulière est accordée à l'étude des propriétés électroniques, magnétiques et optiques.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats de nos investigations obtenues par utilisation conjointe de la DFT, concernant l'étude de l'effet de l'atome du métal de tran-

---

sition M 3d (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) substituant un atome d'In dans le CuInSe<sub>2</sub> ou un atome de Ga dans le CuGaSe<sub>2</sub> et si une telle substitution peut générer une bande intermédiaire. Notre enquête se concentrera principalement sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques. Finalement, en conclusion, le bilan de notre étude sera tiré, et les perspectives seront présentées.



# Chapitre 1

## Photovoltaïque : principes et matériaux

### 1.1 Brève historique

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons d'un matériau lorsqu'il est éclairé. Edmond Becquerel a été l'un des premiers à observer cet effet à une interface liquide solide en 1839 [14]. Lorsqu'une pile formée de deux électrodes, l'une de platine et l'autre de cuivre oxydé, plongées dans une solution électrolytique acide est soumise au rayonnement solaire, on s'aperçoit que ses propriétés électriques sont modifiées. Le 1<sup>er</sup> Mars 1905 Albert Einstein a publié ses résultats qui expliquent le phénomène. En 1954, C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince ont créé la cellule en silicium avec une jonction p-n. C'était une des étapes décisives qui a amélioré le rendement jusqu'à 6 % [118]. Puis en 1959, les Américains ont lancé un satellite « Vanguard » [33] qui a été alimenté par des piles photovoltaïques. Le choc pétrolier des années 70 premièrement puis les considérations environnementales par la suite ont permis de mûrir le secteur photovoltaïque rapidement et de le rendre de nos jours une solution énergétique viable. Il faut noter qu'actuellement le rendement d'une cellule en silicium monocristallin est de 25,6 % et 21,7 % [45] pour une cellule à base de CIGS.

#### 1.1.1 Propriétés de l'éclairement solaire à la surface terrestre

La source lumineuse exploitée ici est le soleil dont l'énergie libérée dans les profondeurs de celui-ci rayonne dans l'espace sous forme de lumière et de chaleur principalement. Le spectre solaire peut être approximé au spectre d'émission d'un corps noir de température 5 900 K (Figure 1.1.1) avec un pic d'émission principal autour de  $\lambda = 500$  nm. Le soleil émet donc un spectre dont les longueurs d'onde allant de 290 jusqu'à 2770 nm comprenant les rayons ultraviolets, les couleurs de l'arc-en-ciel et les rayons infrarouges.

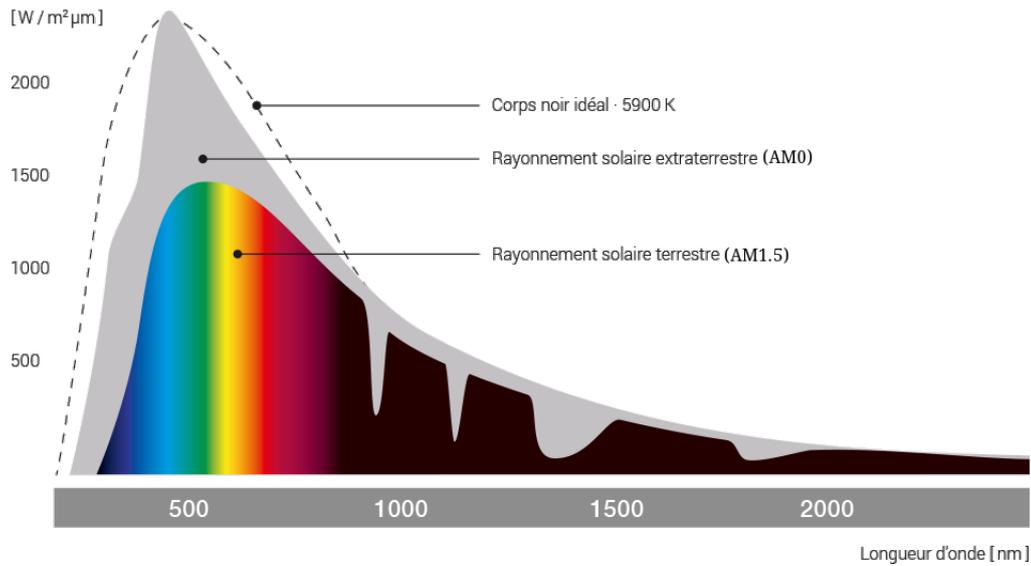


FIGURE 1.1.1 : Répartition spectrale de l'éclairement solaire dans les conditions  $AM_0$  et  $AM_{1.5}$ .

Comme l'atmosphère terrestre joue le rôle de filtre, la traversée de celui-ci conduit à une baisse globale de l'irradiance. Outre l'absorption dans les différentes couches de l'atmosphère, la latitude du lieu d'observation, les conditions climatiques (saison, temps) et aussi les gaz présents dans l'atmosphère (l'ozone  $O_3$ , le dioxyde de carbone  $CO_2$  et la vapeur d'eau  $H_2O$ ) constituent des obstacles limitant la diffusion de la lumière.

La notion de « Air Mass » (masse atmosphérique) a été définie pour pouvoir caractériser correctement le spectre solaire n'importe où sur Terre et encore pour comparer les performances des cellules photovoltaïques. Dans ce contexte, il est possible d'harmoniser les résultats obtenus dans les laboratoires. AM quantifie la puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle  $\theta$  du soleil par rapport au zénith. Elle se définit par l'expression :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.1.1)$$

Pour évaluer les rendements de conversion des cellules solaires, on utilise principalement les spectres solaires  $AM_0$  et  $AM_{1.5}$  illustrés dans la Figure 1.1.2. Par définition,  $AM_0$  correspond à la puissance du soleil dans l'espace (hors atmosphère) et est destiné pour évaluer les performances des cellules solaires pour applications spatiales. Le spectre solaire  $AM_{1.5}$  représente le spectre solaire sur terre à une altitude de 0 m en plein soleil et avec un angle zénithal  $\theta$  de  $48,2^\circ$  (cette valeur de  $\theta$  donnant  $AM = 1.5$ ). Le rendement de conversion d'une cellule pour application terrestre est défini à  $25^\circ C$  et avec un spectre solaire  $AM_{1.5}$  dont la puissance incidente est de  $1\ 000\ W/m^2$ .

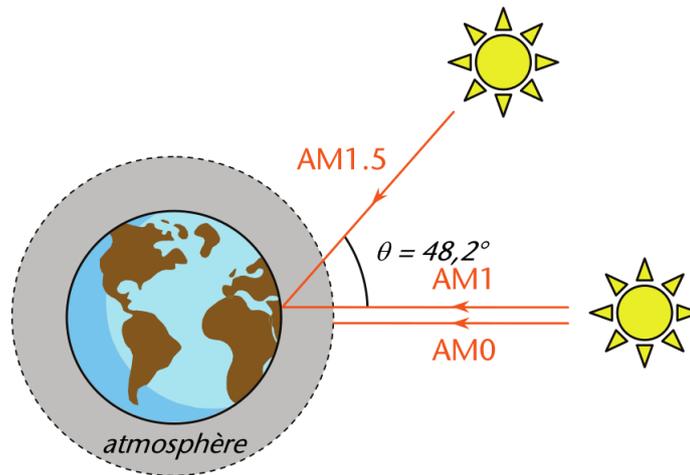


FIGURE 1.1.2 : Trajet optique de rayonnement solaire.

### 1.1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le principe de fonctionnement des cellules solaires (voir Figure 1.1.3) est basé sur l'effet photovoltaïque. Cet effet est la faculté de certains matériaux de transformer directement l'énergie des photons en énergie électrique. Les trois étapes clés de cette conversion d'énergie sont : l'absorption du rayonnement solaire, la séparation et la collecte des charges photo-générées.

Lorsque une cellule solaire est illuminée, les photons possédant une énergie supérieure ou égale à la bande interdite ( $E_g$ ) d'un matériau semiconducteur, vont être absorbés. Par conséquent un électron est arraché à un atome situé dans la bande de valence. Cet électron aura ainsi l'énergie nécessaire pour occuper un état libre de la bande de conduction. Cette interaction implique aussi la création d'un trou dans la bande de valence. À cause de la nécessité de dissiper l'énergie excédentaire liée à la création de la paire électron libre/trou, le trou positif créé va rapidement se recombiner avec un électron libre du réseau si aucune précaution spécifique n'est prise. Un dispositif photovoltaïque a pour but de limiter au maximum cette recombinaison et de récupérer les électrons arrachés pour produire du courant.

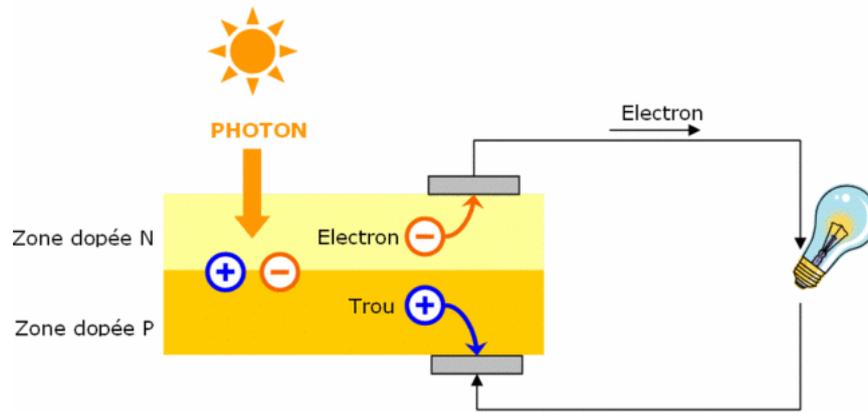


FIGURE 1.1.3 : Structure de base d'une cellule photovoltaïque en silicium (Si) cristallin.

Au sein de la cellule solaire, comme illustré dans la Figure 1.1.4, on utilise souvent une jonction p-n qui est un semiconducteur de type n (excédentaire en électrons libres) et un semiconducteur de type p (excédentaire en trous positifs) placés en contact. Par diffusion et recombinaison des charges à l'interface de la jonction p-n, il se crée une zone dépourvue de charges mobiles dite zone de charge d'espace (ZCE) où règne un champ électrique intense. Ce champ électrique permet de séparer efficacement les électrons arrachés par les photons incidents et les trous positifs créés. Les porteurs photo-générés dans la ZCE diffusent hors de celle-ci et sont collectés au niveau des contacts externes afin de participer à la génération du courant photo-induit.

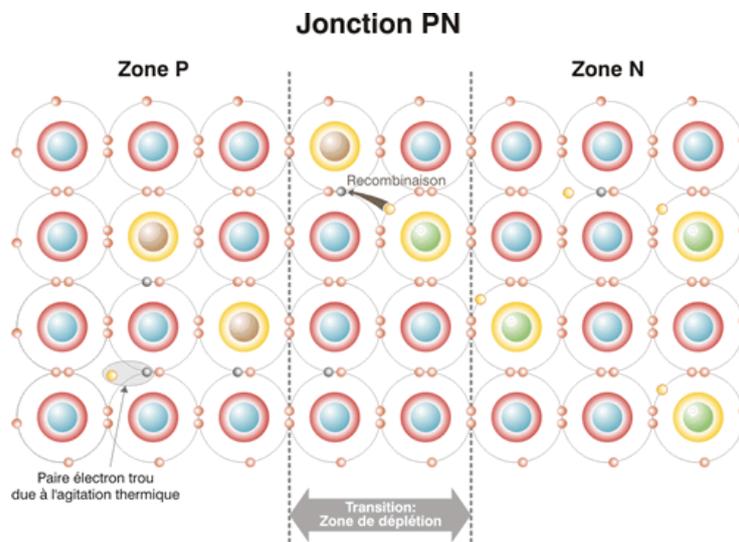


FIGURE 1.1.4 : Jonction p-n, création d'une zone de charge d'espace.

La séparation des paires électrons-trous est en général réalisée dans les cellules photovoltaïques par la création d'une barrière de potentiel dans le semiconducteur. Les types de barrières les plus communes sont l'homo-jonction (jonction p-n dans le même semiconducteur), hétéro-jonction (jonction p-n entre deux matériaux différents) et barrières Schottky (métal-semiconducteur).

Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région où ils sont créés :

- Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photo-courant de génération.

## 1.2 Matériaux photovoltaïques

### 1.2.1 Silicium (Si)

Dès les années 50, la technologie à base de silicium (Si) a connu un développement très important grâce au savoir-faire et à la maîtrise des procédés industriels issus du monde de la microélectronique.

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques. On l'obtient par réduction à partir de silice, composé le plus abondant dans la croûte terrestre et notamment dans le sable ou le quartz.

Le silicium peut être utilisé sous différentes qualités : monocristallin, multi-cristallin et amorphe (Figure 1.2.1 (a), (b) et (c)). Le monocristallin (sc-Si) est obtenu par deux méthodes, le tirage CZ (Czochralski) et FZ (Float Zone) qui nous permet d'obtenir du silicium monocristallin de qualité microélectronique. Bien que l'approvisionnement en matière première pour cette filière soit quasiment illimité, les procédés de fabrication et de purification du silicium, qui ont lieu sous un vide très poussé et à haute température, sont énergétiquement très coûteux. Le multi-cristallin (mc-Si) est produit par des techniques de croissance qui permettent d'assurer une structure colonnaire avec de gros cristaux, il offre un rendement intéressant (21,9 %) [45] pour des coûts de fabrication modérés. Bien que l'amorphe (a-Si) présente beaucoup d'avantages particulièrement, sa capacité d'absorption, son bon fonctionnement sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, sa facilité à être déposé sur les grandes surfaces, sa faible consommation d'énergie et son coût proportionnellement plus économique, il a un rendement faible par rapport à celui des filières cristallines (10,2 %) [45].

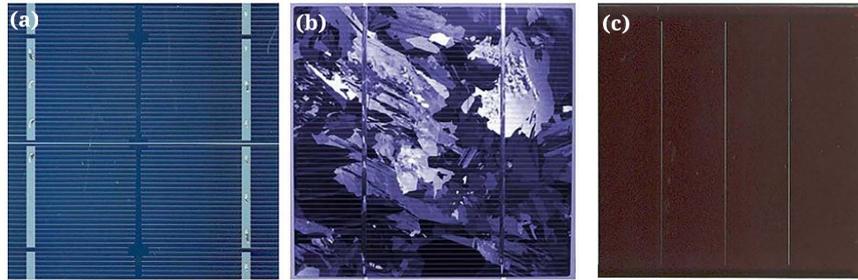


FIGURE 1.2.1 : Différentes qualités du silicium : a) Silicium monocristallin, b) Silicium polycristallin et c) Silicium amorphe.

### 1.2.2 Arséniure de gallium (GaAs)

Une alternative au silicium consiste à considérer les éléments des colonnes du tableau périodique voisines à celle du silicium, les colonnes III et V. Parmi les combinaisons des matériaux possibles entre les colonnes III et V du tableau périodique, la plus utilisée dans les cellules solaires est l'arséniure de gallium (GaAs) avec une bande interdite directe de 1,42 eV. Comparé au silicium, il possède un coefficient d'absorption très important [42], une mobilité électronique élevée [21], une bonne résistance à la radiation solaire lui permet d'être utilisé dans l'industrie spatiale, ainsi qu'une forte stabilité à température élevée.

En 1962, Gobat et al ont développé des cellules à base d'arséniure de gallium avec des rendements déjà intéressants de 11 % [40]. Aujourd'hui, les rendements des cellules à base de GaAs (29,3 %) [45] sont parmi les meilleurs rendements. En effet, leur pureté doit être maximale pour éviter la présence de défauts qui font chuter drastiquement les rendements. Leurs résistances mécaniques sont également moindres par rapport à celle du silicium. Cependant, le GaAs possède un coût de production notamment élevé.

### 1.2.3 Tellure de cadmium (CdTe)

Parallèlement aux travaux réalisés sur le silicium dans les années 50, l'idée de réaliser des composés II-VI en couches minces conduisait aux premières hétéro-jonctions de type CdS/Cu<sub>2</sub>S ou CdTe/Cu<sub>2</sub>Te. Le tellure de cadmium (CdTe) est un semiconducteur appartenant aux colonnes II-VI avec un gap direct de 1,5 eV donc un matériau convenable pour l'application photovoltaïque [102]. Ce matériau est couramment couplé avec le sulfure de cadmium (CdS) et absorbe fortement la lumière. Il permet la fabrication des dispositifs photovoltaïques en couches minces avec des performances remarquables d'un rendement de l'ordre de 21 % [45]. Plusieurs dopages permettent l'élaboration d'homo-jonctions en couches minces de CdTe mais c'est finalement l'association CdS/CdTe qui a démontré la plus grande stabilité physico-chimique [86]. Bien que les derniers résultats soient très encourageants, il a connu des difficultés ralentis-

sant sa production telles que la toxicité du cadmium (Cd) qui lui rend relativement inapproprié à une application à grande échelle, sa sensibilité à l'humidité et la rareté du tellure (et donc le prix!). Toutefois, son fort coefficient d'absorption ainsi que son gap direct en font une technologie parfaitement adaptée à la conversion photovoltaïque du spectre solaire.

#### 1.2.4 Diséleniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS)

Le composé, à base de cuivre (Cu), de gallium (Ga), d'indium (In) et de sélénium (Se), de formule générale  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  (avec  $x$  compris entre 0 et 1), noté CIGS, est un semiconducteur à bande interdite directe, dont la largeur varie entre 1,04 eV (CIS) et 1,68 eV (CGS) [65]. Cette filière possède certaines caractéristiques exceptionnelles telles que : le coefficient d'absorption (qui dépasse  $10^5 \text{cm}^{-1}$  pour un gap de 1,5 eV [134]) qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV [106], ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liée aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle. Les dispositifs photovoltaïques à base de CIGS ont une structure dite en « couches minces ». Il s'agit d'un empilement de plusieurs films, d'épaisseurs pouvant aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. La structure « standard » d'une cellule solaire à base de CIGS est présentée sur la Figure 1.2.2. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelques centaines de nm à  $1\mu\text{m}$ ). Sur ce substrat est déposée une couche de 1,5 à 2,5  $\mu\text{m}$  de  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ . Il s'agit du semiconducteur de type p, appelé absorbeur, dans lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Cet absorbeur est recouvert d'un semiconducteur de type n, une couche de 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), qui assure la formation de la jonction p-n. La couche fenêtre est constituée d'une couche de 80 nm d'oxyde de zinc intrinsèque (noté ZnO (i)) et d'une couche de 400 nm d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté ZnO :Al).

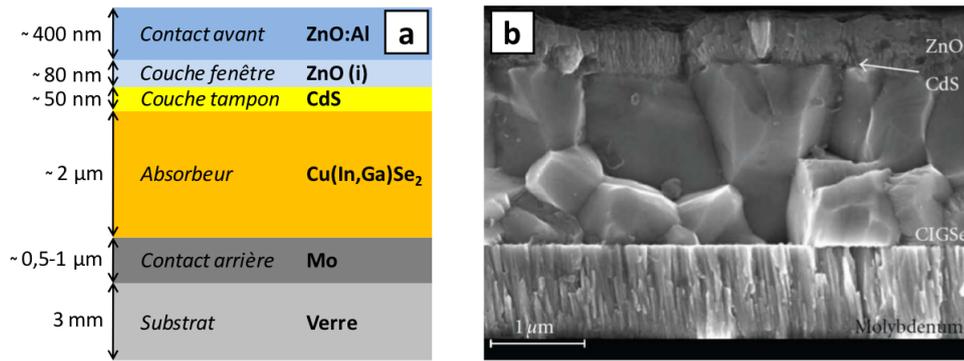


FIGURE 1.2.2 : Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule [133].

Malgré leur nature polycristalline, les cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) ont atteint étonnamment un rendement de conversion élevé qui s'approche de 21,7 % [45] au laboratoire pour un ensoleillement AM1.5. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du  $\text{CuInSe}_2$  par l'utilisation d'alliages du type  $\text{CuInSe}_2$  et du  $\text{CuGaSe}_2$  (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des énergies de gap de 1,04 eV et de 1,67 eV [86], respectivement. En plus Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire ( $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ) et ses nombreuses variantes n'a pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement.

Toutes ces technologies possèdent chacune ses propres avantages et inconvénients mais la plus prometteuse d'entre elles et la plus avancée en termes de production industrielle est sans nul doute la technologie en couches minces à base de matériau chalcopyrite CIGS en raison de ses diverses propriétés optiques (gap direct, coefficient d'absorption élevé et possibilité d'ingénierie de bande interdite), électriques et structurales (conductivité modulable par la composition chimique). La Figure 1.2.3 montre l'évolution des records de rendement des différents types de technologies photovoltaïques au cours des années.

### 1.3 Problématique du coût et des performances

Au cours des cinquante dernières années dans le domaine du photovoltaïque, des efforts ayant eu lieu pour rendre le coût du photovoltaïque compétitif par rapport à celui des autres méthodes de production d'énergie. Cependant, il est aujourd'hui possible de classer les différentes cellules solaires réalisées chronologiquement en fonction des matériaux utilisés, des épaisseurs déposées ou encore de leurs rendements théoriques. Historiquement, il existe trois générations de cellules photovoltaïques :

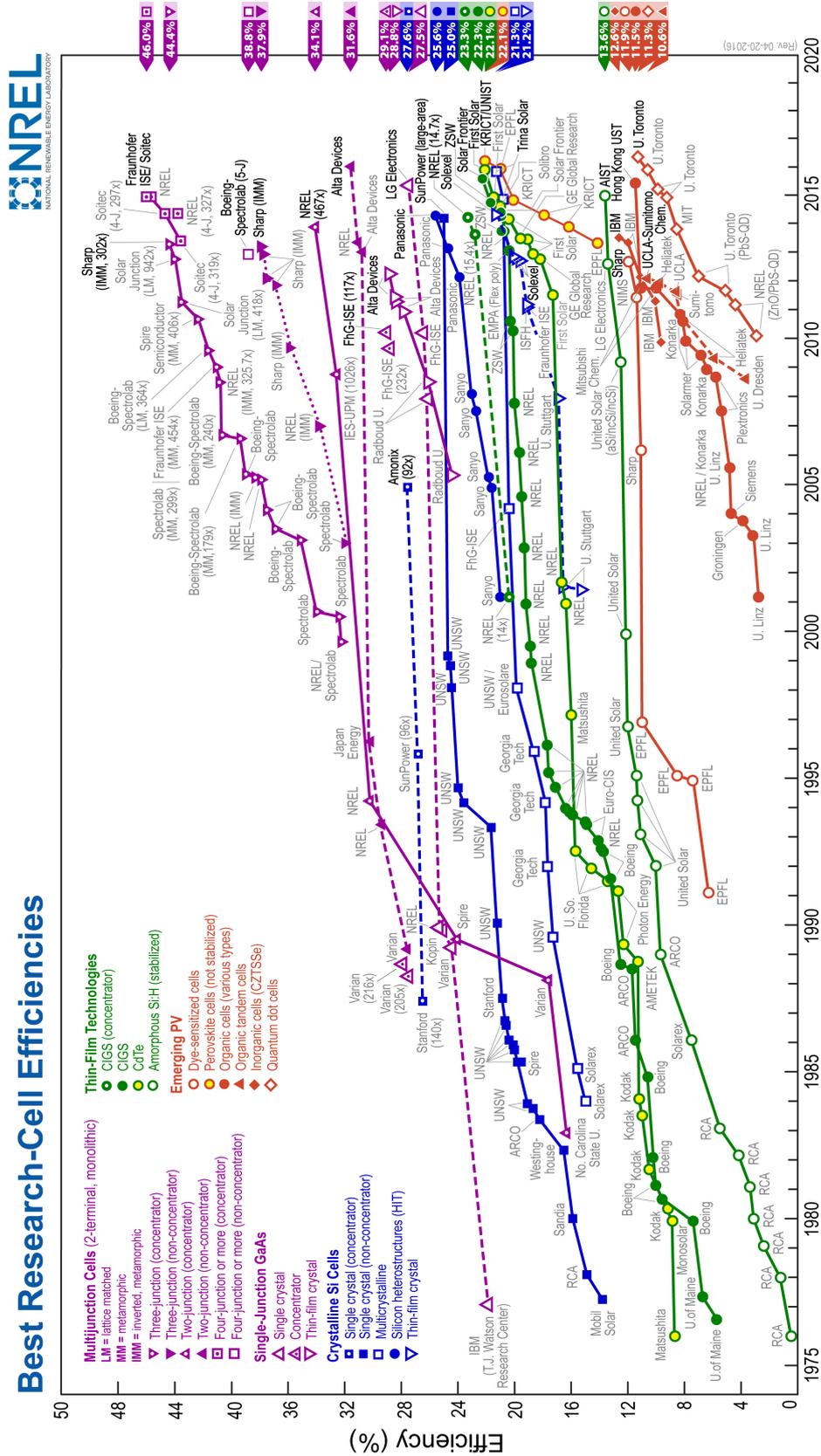


FIGURE 1.2.3 : Évolution des records de rendement de conversion énergétique des cellules photovoltaïques suivant le type de technologies.

- **I<sup>ère</sup> génération** : Le silicium cristallin forme la première génération de cellules photovoltaïques. Née au début des années 50, Cette technologie utilise des wafers en silicium cristallin (mono ou multi-cristallin) avec des épaisseurs allant de 180 à 200  $\mu\text{m}$  [8]. La première cellule solaire a été réalisée en 1954 dans les laboratoires Bell par Chapin et al. elle atteignait un rendement de 6 % et était destinée à l'industrie spatiale [26]. Malgré le gap indirect du silicium de 1,12 eV peu adapté à la conversion photovoltaïque du spectre solaire [86], ces cellules représentent encore une part importante du marché PV et se maintiennent grâce à la disponibilité du silicium, à la maîtrise des procédés de fabrication et à l'automatisation des étapes. Avec des rendements de 27,6 % [45] sur cellule et de 20,5 % [45] sur module, le silicium monocristallin reste un matériau intéressant bien qu'il soit parmi les plus énergivores en termes de production (grande pureté des matériaux nécessaire). L'utilisation des résidus de découpe du silicium monocristallin a pour but de diminuer les coûts de production. C'est la technologie à base du silicium polycristallin. Ce dernier est l'ensemble de petits cristaux formant un réseau cristallin avec des déformations et des dislocations. Cependant, le taux de recombinaison est plus important que celui du silicium monocristallin. Malgré ça, le rendement est de 22,3 % [45] pour les cellules, ce qui est intéressant. La technologie photovoltaïque basée sur le silicium reste aujourd'hui prédominante sur le marché et les coûts de production de l'énergie solaire diminuent fortement depuis de nombreuses années grâce aux politiques de soutien et aux avancées de la technologie.
- **II<sup>ème</sup> génération** : Afin de réduire les coûts de production, une II<sup>ème</sup> génération de cellules solaires a vu le jour dans les années 80's. Cette génération se distingue de la précédente par l'utilisation d'absorbeurs en couches minces dont les épaisseurs utilisées ont été divisées par 100 (passage de couche de silicium de 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les cellules de I<sup>ère</sup> génération à une couche de matériau de 1 à 2  $\mu\text{m}$  voire moins). Cette diminution des épaisseurs permet, en premier lieu, une réduction importante du coût de la cellule en diminuant la quantité de matériau nécessaire. Elle permet aussi le dépôt sur des substrats non cristallins et de larges surfaces [43], tels que des verres et des feuilles métalliques ou encore des plastiques qui sont un ou deux fois moins chers que des substrats monocristallins. Elle autorise également l'utilisation des cellules solaires pour lesquelles la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires est faible, typiquement les cellules organiques ou le silicium polycristallin. Les autres matériaux utilisés pour la fabrication de cellules solaires en couches minces sont le a-Si :H avec des rendements stabilisés limités à environ 10 % (en raison de l'effet Staebler-Wronski), le CIGS qui possède le record de rendement des cellules en couches minces avec 21,7 % [45] et enfin le CdTe avec un rendement de 21 % [45] qui doit néanmoins faire face à la réticence du public vis-à-vis de la toxicité du cadmium et à la disponibilité du tellure qui

pourrait être critique [154]. Le principe de la conversion photovoltaïque dans les « structures couches minces » dites de seconde génération est sensiblement le même que celui observé dans les cellules en silicium cristallin, à ceci près que les jonctions p-n sont presque toujours formées par la mise en contact de matériaux de natures chimiques différentes. Par ailleurs, la connexion en série et parallèle des cellules pour la formation du module photovoltaïque est réalisée directement par interconnexions monolithiques, soit par gravure laser ou mécanique, soit par attaque chimique. Bien que plus compétitives financièrement, grâce à la limitation de la quantité de matériau déposé (notamment en utilisant des méthodes comme la pulvérisation ou l'évaporation), les cellules de seconde génération présentent néanmoins un inconvénient en lien avec leur durée de vie, plus limitée que celles des cellules de I<sup>ère</sup> génération ainsi que la vitesse de dépôt modérée des couches.

- **III<sup>ème</sup> génération** : Ce terme désigne l'ensemble des cellules solaires qui utilisent des concepts permettant d'amener le rendement de conversion au-delà de la limite de Shockley-Queisser afin de l'approcher de la limite thermodynamique qui est d'environ 85 %. Shockley et Queisser en 1961 [132] ont montré que le rendement des cellules à simple jonction p-n est limité à 31 %. La III<sup>ème</sup> génération consiste alors à combiner le fort rendement de conversion et le coût modéré en intégrant des différentes stratégies dans des cellules en couches minces (Figure 1.3.1). Les cellules photovoltaïques de III<sup>ème</sup> génération visent à absorber plus d'énergie solaire en réduisant ou en éliminant les effets de perte d'énergie. Cependant, elles sont associées à de nouveaux concepts en rupture technologique avec ce qui se faisait précédemment. À titre d'exemple de ces concepts on peut citer les cellules organiques (à polymères), l'up et la down-conversion ou encore les cellules à porteurs chauds, les cellules tandem ou multi-jonctions ou à bande intermédiaire ..., etc..[27].

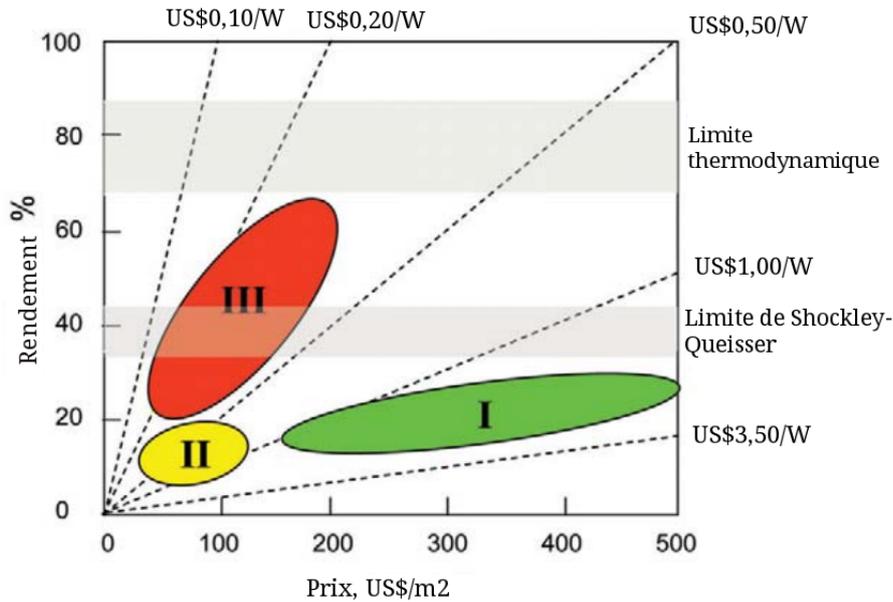


FIGURE 1.3.1 : Répartition des 3 générations de cellules solaires en fonction de leur coût et de leur rendement (comparé à la limite de Shockley-Queisser) [44].

Il existe en effet au sein d'une cellule à simple jonction p-n, cinq procédés de perte (voir Figure 1.3.2) :

- Les photons arrivant avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite du matériau ne sont pas absorbés (1) ;
- Les photons arrivant avec une énergie très supérieure à celle de la bande interdite sont absorbés mais subissent par la suite une relaxation par production de phonon (donc avec une libération de chaleur) soit sur la bande de conduction du semiconducteur, soit sur la bande de valence (2). Ce phénomène est appelé thermalisation ;
- Des pertes aux niveaux des jonctions (3) et des contacts (4) peuvent également être observées ;
- Des recombinaisons radiatives (5) entraînent l'émission de photons d'énergie égale à la bande interdite du matériau.

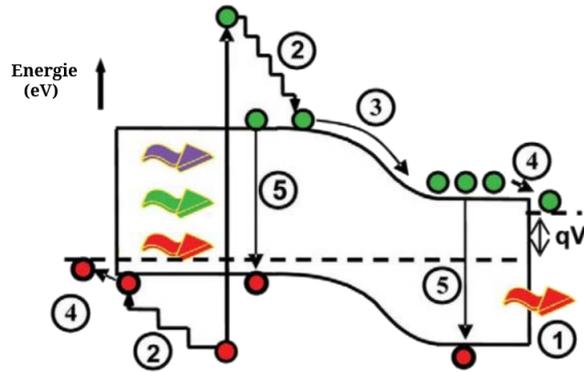


FIGURE 1.3.2 : Identification des procédés de pertes dans des cellules simples jonction p-n.

Nelson a résumé en 2003 [108] trois approches différentes pour réduire ces pertes (détaillées par la suite) :

- La capture des porteurs avant la thermalisation, qui est à l'origine du concept des cellules à porteurs chauds ;
- La multiplication de la génération d'excitons, générant des cellules à conversion de photons ou à multi-génération d'excitons ;
- L'augmentation du nombre de niveaux d'énergie, avec des cellules à multi-jonction ou à bande intermédiaire.

## 1.4 Concept de la cellule solaire à bande intermédiaire

### 1.4.1 Historique

L'utilisation de cellule solaire à bande intermédiaire (notée *intermediate band solar cell* : IBSC) peut apporter une rupture technologique attrayante par rapport à la cellule de Grätzel. Ce concept a été d'abord proposé par M. Wolf en 1960 [155], le premier qui a montré la possibilité d'utiliser les niveaux d'énergie dans la bande interdite pour obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus avec une simple jonction p-n. Par la suite, Schokley et Queisser ont conclu que les états défauts dans la bande interdite agissant comme des centres de recombinaison non radiatifs sont improbables pour améliorer le rendement de conversion globale [132]. D'une manière expérimentale, le courant de court-circuit amélioré a été observé dans une cellule solaire à base de silicium en 1970 par Guttler et Queisser [48] mais pas d'amélioration globale du rendement. Cependant, le concept de cellules à bande intermédiaire a été développé par Luque et Martí en 1997 [87] et permet principalement de pallier les pertes par non-absorption des photons mais également les pertes dues à la thermalisation.

## 1.4.2 Principe

En effet, l'apparition d'une bande intermédiaire située entre la bande de valence et la bande de conduction du semiconducteur (Figure 1.4.1) permet d'ajouter à la traditionnelle transition bande de valence/bande de conduction (notée par la suite BV/BC) : l'absorption de photons d'énergie correspondant aux transitions bande de valence/bande intermédiaire (BV/IB) et bande intermédiaire/bande de conduction (IB/BC). L'absorption du photon  $h\nu_3$  excite un électron de la bande de valence vers la bande intermédiaire tandis que l'absorption  $h\nu_2$  injecte un électron de la bande intermédiaire à la bande de conduction. Par conséquent, les photons sous-gap sont absorbés, et la paire électron-trou ainsi formée possède une énergie plus élevée que l'énergie de la bande interdite. Le résultat est une augmentation de courant de sortie sans diminuer l'énergie de gap. D'autre part, pour que le système fonctionne, il faut que la bande intermédiaire soit partiellement remplie. Si la bande est pleine, l'absorption entre la bande de valence et la bande intermédiaire est impossible car les électrons ne peuvent être acceptés sur cette bande. De même si la bande intermédiaire est vide la transition entre cette bande et la bande de conduction est impossible.

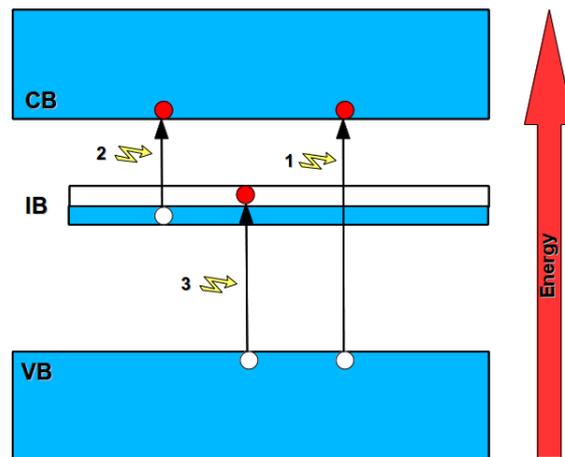


FIGURE 1.4.1 : Schéma des transitions optiques dans la cellule solaire à bande intermédiaire.

Dans une IBSC, la bande intermédiaire (IB) implique deux principes de fonctionnement fondamentaux :

1. La génération d'un courant supplémentaire (I) grâce à l'exploitation des photons de sous-bandes, qui sont par ailleurs inaccessibles pour la conversion de photocourants, dans les processus d'absorption en deux étapes à travers la bande intermédiaire (IB).
2. La préservation de la tension de sortie ( $V$ ) de la cellule, c'est-à-dire que la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) de l'IBSC est exclusivement limitée par son partage de bande fondamentale,  $E_g$  et non pas par l'un des écarts délimités par l'IB.

Contrairement aux cellules à jonction multiple, la cellule solaire à IB permet d'extraire le photo-courant uniquement par une seule jonction p-n, ce qui simplifie grandement l'architecture du périphérique. Les études théoriques [156, 67, 68, 20, 87] ont prédit qu'un rendement de conversion globale supérieure à la limite de Shockley-Queisser est réalisable en une seule jonction avec un niveau d'impureté ou une bande intermédiaire. Le rendement maximal peut atteindre 63 % selon les conditions suivantes [20, 87] :

- Recombinaison non radiative négligeable pour les transitions bande-à-bande.
- Transport idéal des porteurs.
- Une énergie de gap optimale pour le matériau hôte égale à 1,9 eV et une position des états de la bande intermédiaire d'environ 0,7 eV des bandes.

Les absorbeurs dont l'énergie de gap est supérieure à 1,14 eV peuvent, en principe, être candidats à contenir une bande intermédiaire [28].

## 1.5 Matériaux à bandes intermédiaires

Ces matériaux offrent la possibilité de réaliser un dispositif analogue à une multi-jonction mais avec la simplicité de l'élaboration d'une simple jonction. Récemment, des recherches intenses ont été consacrées pour identifier des matériaux candidats appropriés pour l'IB. À ce jour, la plupart des recherches ont été concentrées sur deux familles différentes : l'approche IB par boîtes quantiques (QD : Quantum Dots) et par matériaux massifs. Néanmoins, d'autres configurations intéressantes ont été proposées, comme l'approche moléculaire [34] qui sort du cadre de ce travail.

### 1.5.1 Boîtes quantiques

Afin de réaliser des cellules à bande intermédiaire, Martí et al ont proposé en 1999 [95] d'introduire un ensemble de boîtes quantiques périodiquement espacés, puisqu'une boîte quantique isolé est capable de créer un niveau discret d'énergie à la fois pour les électrons et pour les trous [30]. La création de la bande intermédiaire impose quelques conditions. Le premier matériau présente la valeur de bande interdite la plus faible et constitue l'îlot central de la boîte quantique (avec un diamètre de 5 à 15 nm). Le second semiconducteur, dit matériau barrière, vient entourer l'îlot central. Dans le cas des boîtes quantiques pour les cellules à bande intermédiaire, il est nécessaire que le matériau barrière soit dopé n, afin que la bande intermédiaire ne soit que partiellement remplie [97].

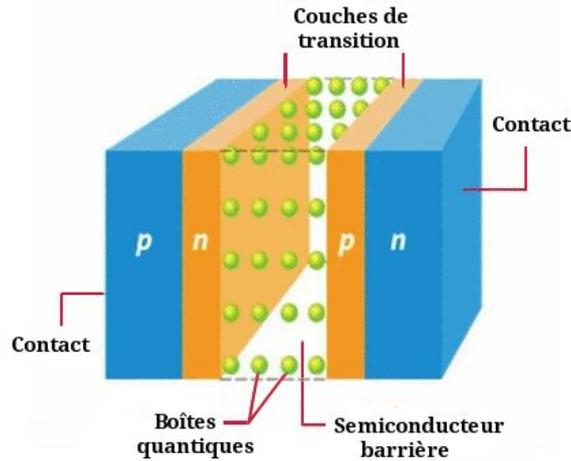


FIGURE 1.5.1 : Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques.

Les structures à boîtes quantiques sont les plus étudiées pour réaliser une bande intermédiaire. Selon la théorie des bandes intermédiaires, une bande intermédiaire proche de 0,7 eV des bords de la bande est préférée pour un rendement élevé. La hauteur de la barrière requise est très difficile à atteindre dans le système InGaAs/GaAsP en raison du problème de séparation de phase. Alternativement, des boîtes quantiques tels que InAs/GaAs, InN/InGaN ont été proposés. Ils ont montré une absorption améliorée par des processus multi-photons.

La cellule à boîtes quantiques  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{GaAs}$  [9] a montré un courant de court-circuit ( $j_{sc}$ ) amélioré avec un rendement global 110 % plus élevé que celui de la cellule de référence utilisant le  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  comme absorbeur. Après deux décennies de développement, le rendement d'une seule cellule de jonction basée sur des boîtes quantiques multiples InGaAs/GaAsP équilibrés en tension avec une position IB d'environ 0,1 eV en dessous de la CB a atteint 28 % sous 500 soleils [79]. Neil S. Beattie et al. ont démontré que seule l'inclusion d'un réseau de boîtes quantiques conçu de manière appropriée dans une cellule solaire à base de InAs/GaAs a le potentiel d'atteindre un rendement de 18,3 % sous une concentration de 5 soleils [10].

## 1.5.2 Matériaux massifs

À côté des boîtes quantiques, l'autre grand groupe de matériaux IB est celui basé sur les semiconducteurs en massif. Plusieurs lignes de recherche ont été proposées dans ce sens, qui sont, dans la plupart des cas, basées sur l'introduction des atomes d'impuretés appropriés. Différents systèmes contenant ces impuretés ont été étudiés théoriquement [88, 90]. La condition commune pour ces impuretés pour former une IB est une concentration de ces impuretés suffisamment élevée.

L'avantage des matériaux massifs par rapport aux boîtes quantiques réside dans le fait que leurs coefficients d'absorption optique peuvent avoir un ordre de grandeur plus

important. La création de la bande intermédiaire dans les matériaux massifs est basée principalement sur le taux de défauts dans le matériau. Il est plus aisé de disperser des atomes dans un matériau massif que des plots quantiques (maximum de dispersion de 10 %) [88]. Deux familles de matériaux massifs de synthèse ressortent.

### 1.5.2.1 Alliages III-V et II-VI peu dopés

Les alliages hautement désaccordés (*highly mismatched alloy* en anglais, noté par la suite HMA) sont une classe de semiconducteurs contenant des éléments iso-électroniques avec de très grandes différences en termes de taille d'atome, d'ionicté et d'électronégativité. Ces alliages se réfèrent principalement aux semiconducteurs en nitrure dilué III-V et des semiconducteurs d'oxygène II-VI dilués. Il est possible de doper des matériaux III-V ou II-VI en remplaçant une petite quantité des anions V ou VI par soit de l'azote, soit de l'oxygène, par exemple, Ga(N, As) dans lequel les ions N remplacent les sites As ainsi que les alliages Zn(Te, O) dans lesquels les ions O substituent les sites Te.

En raison de la grande différence d'électronégativité entre les atomes d'azote avec d'autres atomes du groupe V dans les matériaux hôtes III-V, des états profonds peuvent se former lorsque les atomes d'azote remplacent les atomes du groupe V. La même chose pour l'oxygène dans les semiconducteurs II-VI. Walukiewicz et son équipe ont développé le modèle d'anti-croisement de bandes [127, 151] (*band anti-crossing model*) qui, une fois appliqué aux HMAs, prédit l'apparition d'une mince bande d'absorption dans la bande interdite du matériau, placée sous la bande de conduction. En raison de leurs propriétés électro-optiques très inhabituelles, les HMAs ont attirés l'attention pour une variété d'applications, telles que les dispositifs opto-électroniques à grande longueur d'onde [72, 71], des cellules solaires en tandem à haut rendement [38, 78] et à bande intermédiaire [83, 5, 84].

Bien que, la plupart du travail a été initialement concentré sur les HMAs à base de GaAs, des modifications similaires sont observées au niveau de la structure de bande électronique dans d'autres nitrures dilués du groupe III-V comme  $\text{InN}_x\text{P}_{1-x}$ ,  $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ ,  $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$  [159, 128, 61]. De même, des HMAs à base de groupe II-VI ont été étudiés y compris des oxydes dilués, comme  $\text{ZnO}_x\text{Se}_{1-x}$  [126] et  $\text{ZnO}_x\text{Te}_{1-x}$  [160, 139] où un petit pourcentage de Se métallique ou Te est remplacé par O électronégatif, ou  $\text{ZnSe}_x\text{O}_{1-x}$  [100] ou  $\text{ZnTe}_x\text{O}_{1-x}$  [141] dans lesquels une fraction d'atomes d'oxygène est remplacée par Se ou Te, respectivement .

### 1.5.2.2 Semiconducteurs magnétiques dilués

Toujours dans le but de créer la bande intermédiaire dans une IBSC, autres systèmes apparus plus récemment, tels que III-V, II-VI et chalcopyrite alliés avec des métaux de transition, qui peuvent également conférer de nouvelles propriétés aux semiconduc-

teurs, ont été proposés. Il s'agit de composés semiconducteurs ferromagnétiques, qui pourraient présenter des durées de vies des états intermédiaires élevées, à cause des règles de sélection sur le spin pouvant ralentir certains processus de recombinaison. Ces composés sont prometteurs pour la spintronique, surtout depuis certains ont été trouvés pour devenir ferromagnétiques à température ambiante [31]. Ces dispositifs ont montré plusieurs indicateurs du fonctionnement réel de l'IBSC, bien qu'ils n'aient pas encore atteint le rendement optimal. Néanmoins, cela semble probable prochainement si elles fonctionnent sous concentration [27].

Afin de trouver des matériaux convenables au concept de l'IB, toute la recherche de nouveaux composés a été basée sur les modifications des semiconducteurs connus développés pour les applications opto-électroniques. Ainsi, tous les composés technologiquement appropriés pour ce concept (IBSCs) sont tétraédriquement liés, dérivés de la structure diamant et sont caractérisés par une haute mobilité des porteurs de charge, par la possibilité de contrôler le niveau du dopage et par une longue durée de vie des porteurs [110]. Dans ces composés, le VB a un caractère anionique dérivé des orbitales p, le CB dérive principalement des états s des cations. Pour des raisons de symétrie, et en raison de leur extension, les impuretés avec des niveaux ouverts des états d (métaux de transition) favorisent la création des bandes étroites avec un caractère non-liant, et donc ces niveaux seront au milieu du gap.

Les longues durées de vie des états excités dans l'IB sont importantes dans la conversion photovoltaïque car elles améliorent la chance que les porteurs photo-générés atteignent la CB. Le cas des molécules organiques représente un bon exemple de la longue durée de vie [34] grâce à des règles de sélection de spin qui permettent le ralentissement de certains processus de recombinaison [120]. Récemment, Olssen et al. [111] et Raulot et al. [120] ont proposé d'utiliser les DMS (Dilute Magnetic Semiconductors) ferromagnétiques pour imiter les états de triplet dans les semiconducteurs inorganiques massifs pour la conversion photovoltaïque.

Dans ces composés, la dégénérescence de spin des bandes est levée, ouvrant la voie à des configurations favorables au fonctionnement des dispositifs IB (voir Figure 1.5.2) où la recombinaison par IB est supprimée par des règles de sélection de spin ou par une faible occupation des états impliqués dans la recombinaison autorisée.

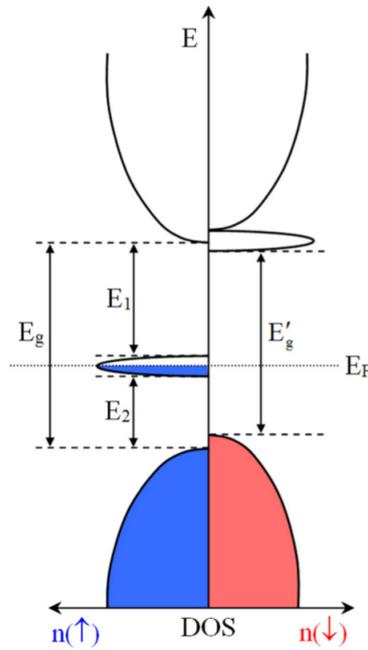


FIGURE 1.5.2 : Schéma de densité d'état d'un DMS (spin up, spin down) optimal pour la conversion photovoltaïque [111].

Lever la dégénérescence du haut de la VB pour permettre une polarisation efficace de spin est une caractéristique naturellement présente dans les ternaires I – III – VI<sub>2</sub> [36, 66] et pourrait également donner des composés potentiellement intéressants [62, 63], correspondants presque à l'idéal structure de bande (Figure 1.5.3).

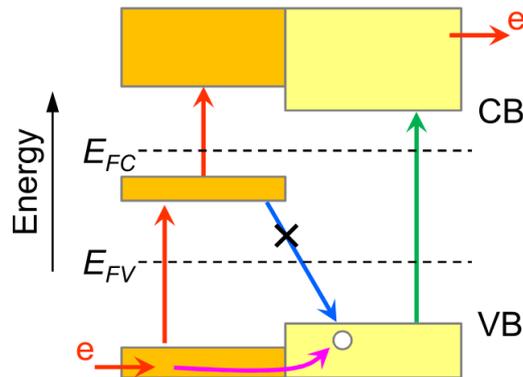


FIGURE 1.5.3 : Schéma des transitions dans une IBSC à base de DMS.

L'idée d'utiliser l'approche impureté pour étudier la possibilité d'une absorption de photons sous-gap vient des années 60. Wolf a introduit le concept de cellule solaire à multi-transitions en 1960 dans le but d'améliorer la performance des cellules solaires [155]. Une année après, en se basant sur les propositions de Wolf, Grimmeiss a fabriqué et testé une cellule solaire à base d'impureté DL (Deep Level) mais il a eu des résultats négatifs [46]. Le concept de l'IBSC a été présenté en 1997 avec des analyses théoriques

des possibles matériaux candidats pour l'IB. Dans ce contexte, quelques matériaux dopés avec des métaux de transition ont été proposés, par exemple, GaAs substitué Ti ou GaP [149], et avec d'autres impuretés telles que Sc, V ou Cr. Un axe de recherche expérimental a été proposé en utilisant le réacteur MBE afin d'insérer une haute concentration de Ti dans la matrice du GaAs [81, 96]. Les thiospinels-In comme  $\text{In}_2\text{S}_3$  avec une haute concentration de Vanadium a été aussi proposé [85]. Les alliages à base de InGaN ont été présentés comme possibles matériaux candidats pour l'IB [98], puisqu'ils présentent une exceptionnelle haute solubilité pour quelques métaux de transition. On peut citer aussi le cas du  $\text{SnS}_2$  dopé V [150]. Les IBSCs à base des matériaux à couches minces, tels que le  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$ ; qui ont aussi la possibilité d'être dopés aux métaux de transition comme Ti, V, Cr ou Mn [98, 112, 138]; ont été proposés aussi. Une ligne de recherche expérimental a commencé dans ce thème [96].

Han et al. [53] ont trouvé que  $\text{CuGaS}_2$  dopé au Fe et au Ni pourrait être un matériau potentiel pour l'application de l'IBSC. Wang et al. [152] étaient intéressés par l'étude du  $\text{CuAlS}_2$  dopé aux métaux de transition. Ils ont montré que le  $\text{CuAlS}_2$  dopé au Ti est le candidat le plus prometteur. Il convient de mentionner que les semiconducteurs  $\text{CuGaS}_2$  IB dopés Ti [91], Sn [158] et Fe [94] ont été synthétisés et que les dispositifs photovoltaïques à base de  $\text{CuGaS}_2$  dopé Fe montrent des transitions de sous-bande.

# Chapitre 2

## Généralités sur les composés $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$

### 2.1 Introduction

Ces dernières années, les composés semiconducteurs I – III – VI<sub>2</sub>, de structure uniaxiale chalcopyrite, ont trouvé un intérêt d'une importance croissante. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Ils peuvent être ajustés par la composition élémentaire pour une performance optimale du dispositif. Leur basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidats potentiels à l'usage photovoltaïque. Il a été montré que plusieurs composés ternaires chalcopyrites peuvent être obtenus à la fois p- et n-type. D'autre part, le diséléniure de cuivre et de gallium ( $\text{CuGaSe}_2$ ) est l'un des absorbeurs chalcopyrites à large gap les plus prometteurs avec une forte tension en circuit ouvert élevée dans les cellules solaires à couches minces [121].

Dans ce chapitre, parmi les composés I – III – VI<sub>2</sub> (notés ABC<sub>2</sub>), on s'intéresse plus particulièrement aux composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Leurs propriétés bien connues sont explorées. Nous décrivons brièvement l'intérêt des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  comme étant matériaux absorbants dans les cellules solaires. Nous présentons aussi la structure chalcopyrite et le diagramme de phase. Ensuite, nous entamons les propriétés optiques des deux matériaux.

### 2.2 Structures et Propriétés

Les semiconducteurs ternaires chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , appartenant au groupe I – III – VI<sub>2</sub>, ont attiré un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque de

l'énergie solaire en raison de leurs coefficients d'absorption photonique élevés ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ) [51] et une bande interdite directe avec  $E_g = 1,04$  et  $1,68$  eV [101], respectivement. De plus, ils peuvent être modulés lors de la croissance selon les deux types de conduction n ou p [82]. Néanmoins, ces propriétés sont fortement influencées par la stœchiométrie, les défauts, la structure et les conditions d'élaboration. Le meilleur record de conversion photovoltaïque obtenus pour des hétéro-jonctions à base de CuInSe<sub>2</sub> est de 22,9 % [29].

## 2.2.1 Historique

Les premiers travaux qui consistent à la caractérisation de la structure et de la croissance des composés Cu – III – VI<sub>2</sub> ont été publiés par Hahn et al en 1953 [49]. Ces travaux ont été principalement motivés par le potentiel des Cu – III – VI<sub>2</sub> dans les applications optiques non-linéaires, les émetteurs de lumière visible, et la photo-détection.

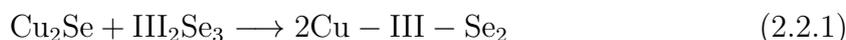
Au début des années 1970, les premiers articles sur la compréhension des composés chalcopyrites ont été réalisés par Shay et Wernick [131]. Ces articles forment une référence classique dans ce domaine. Ils se sont concentrés principalement sur les propriétés physiques et opto-électroniques de la classe générale des semiconducteurs composés I – III – VI<sub>2</sub> et II – IV – V<sub>2</sub>.

L'émergence des cellules solaires, basées sur ces matériaux, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe<sub>2</sub>/CdS par S. Wagner et coll. de Bell Téléphone en 1974 - 1975 [148]. Les structures électroniques explicites d'un certain nombre de chalcopyrites, y compris CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>, ont été calculées (pour des paramètres de réseaux expérimentaux fixes) par Jaffe et Zunger [64]. Mais, des études plus récentes s'intéressent beaucoup plus à l'investigation des propriétés des films minces chalcopyrites, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu(InAl)Se<sub>2</sub> et Cu(InGa)Se<sub>2</sub>.

## 2.2.2 Structures

### 2.2.2.1 Diagramme de phase

En se basant sur la considération que la chalcopyrite Cu – III – Se<sub>2</sub> est le produit d'une réaction chimique obéissant à la loi de Dalton entre deux binaires Cu<sub>2</sub>Se et III<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> suivant l'équation :



Le composé ainsi formé présente la molécularité et la stœchiométrie idéales. Suivant

les conditions de préparation, les couches minces de Cu – III – Se<sub>2</sub> seront observées sous différentes phases, c'est pourquoi un intérêt très important a été porté sur la détermination de ces phases. Pour cette raison, des diagrammes de phase pseudo-binaires des chalcopyrites ont été étudiés dans divers travaux [99, 143]. La probabilité d'obtenir les échantillons de Cu – III – Se<sub>2</sub> à partir des deux binaires est très forte à température ambiante car l'énergie de formation de ce composé est minimale le long de la ligne d'attache entre Cu<sub>2</sub>Se et III<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Cette phase est désignée par  $\alpha$  appartenant au système tétragonal ( $\bar{I}42d$ ). C'est elle qui possède les caractéristiques opto-électroniques requises : c'est donc cette phase qui doit être présente dans les dispositifs photovoltaïques. D'après les diagrammes de phase pseudo-binaires les composés Cu – III – Se<sub>2</sub> à température ambiante sont de structure chalcopyrite. L'observation des mélanges de la chalcopyrite avec d'autres phases ODC (Ordred Defect Compound) et des domaines monophasés à l'ambiante a été aussi reporté.

– CuInSe<sub>2</sub>

Plusieurs auteurs ont étudié les diagrammes de phases du système Cu-In-Se [24, 41, 134]. Les phases possibles peuvent être présentes lors de l'élaboration des alliages à partir du système Cu-In-Se sont indiquées dans le diagramme de phase ternaire sur la Figure 2.2.1 (à droite).

Sous la condition Se riche, des conditions normales de croissances des films de CuInSe<sub>2</sub>, les couches minces Cu-In-Se se trouvent sur ou à côté de la droite formée par les deux composés Cu<sub>2</sub>Se et In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Sur cette droite se situe le composé CuInSe<sub>2</sub> et des phases susceptibles de se produire appelés composés de défauts ordonnés ODC comme : le Cu<sub>2</sub>In<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>, CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> et CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> qui ont des structures chalcopyrites avec des défauts interstitiels [123].

Les composés intermédiaires sur la ligne Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sont décrits dans le diagramme pseudo-binaire de la Figure 2.2.1(à gauche).

La phase  $\alpha$ , représente le composé chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub>, existe pour des concentrations de cuivre comprises entre 24 % et 24,5 % jusqu'à des températures élevées d'environ 780 °C. Le composé stœchiométrique CuInSe<sub>2</sub> se trouve en réalité être un mélange des phases Cu<sub>2</sub>Se et  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> légèrement déficitaires en cuivre pour des températures  $\geq 500$  °C. De plus, nous pouvons noter que pour une composition excédentaire en cuivre au sein de l'absorbeur, les deux phases précédemment décrites coexistent. Les phases déficitaires en cuivre sont :

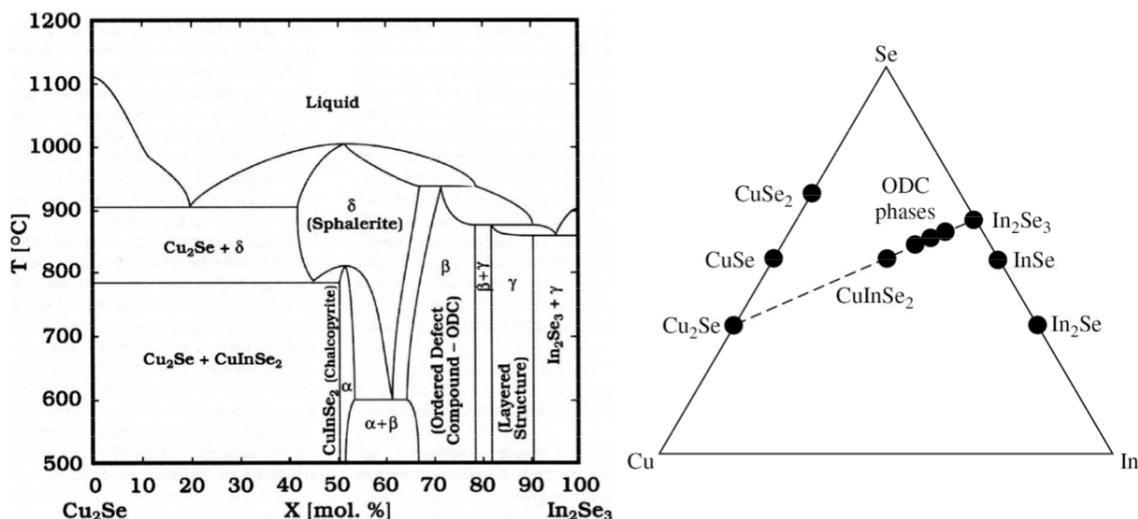


FIGURE 2.2.1 : Diagramme de phase pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  (à gauche) et diagramme ternaire  $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$  (à droite) [24].

La phase  $\beta$ -CISe ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ) est aussi appelée composé à défauts ordonnés ODC. La phase  $\gamma$ -CIS ( $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ) est une phase plus stable thermodynamiquement à haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) avec une structure sphalérite. Contrairement au  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  qui ne comprend que relativement peu de défauts, le  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  est formé à partir d'une importante concentration de lacune de cuivre. Il se réorganise dans le réseau hexagonal afin de maintenir une structure énergétiquement favorable. Et finalement, le  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

#### – $\text{CuGaSe}_2$

Des études [103] sur le diagramme de phase pseudo binaire  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , Figure 2.2.2 (à gauche), ont constaté que le  $\text{CuGaSe}_2$  de structure chalcopyrite est stable dans l'intervalle de température [800, 1150 °C]. Dans l'intervalle de 0 à 50 mol%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ; divers composés peuvent apparaître dans les systèmes ternaires du  $\text{CuGaSe}_2$ . La monophasse de  $\text{CuGaSe}_2$  s'étend de 25 at %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  jusqu'à 28 at %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

Dans le cas où les rapports atomiques  $\text{Ga}/\text{Cu}$  sont inférieurs à 1,0, des mélanges de  $\text{CuGaSe}_2 + (\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}$  sont prédits, tandis que pour  $\text{Ga}/\text{Cu}$  supérieur à 1,38, les matériaux devraient contenir des phases secondaires du type  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . À droite de la Figure 2.2.2, on présente le diagramme de phase ternaire du système  $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ .

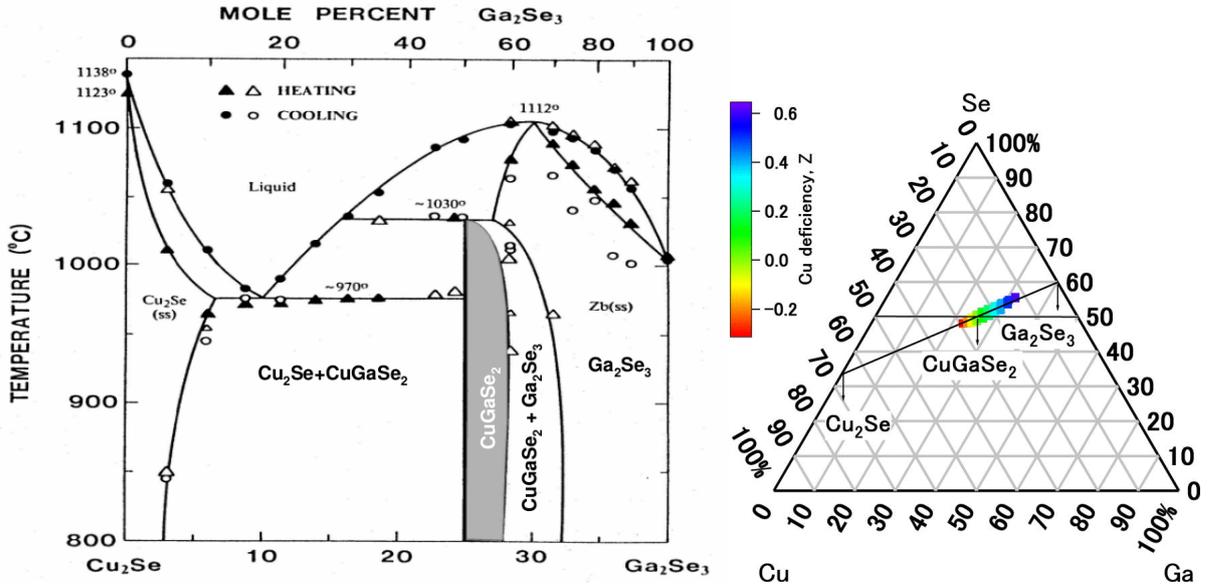


Figure 2.2.2 : Diagramme de phase pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [103] et diagramme ternaire  $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$  [60].

### 2.2.2.2 Structure cristalline

Les semiconducteurs chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  appartiennent à la famille I – III –  $\text{VI}_2$  qui se cristallise dans le groupe spatial  $\bar{I}42d$  de structure de type quadratique. Ainsi, la structure des chalcopyrites (Figure 2.2.3) qui tire son nom de la chalcopyrite minérale  $\text{CuFeS}_2$ , correspond à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée de paramètres [65] listés dans le Tableau 2.1. Par exemple le  $\text{CuGaSe}_2$  est dérivé de la structure zinc blende des composés II-VI comme le  $\text{ZnSe}$  en occupant les sites Zn alternativement avec des atomes de Ga et de Cu comme indiqué dans l'équation (2.2.2) :



La longueur de la liaison  $\text{Cu}-\text{Se}$  est de 2,43 Å et celle d' $\text{In}-\text{Se}$  est de 2,57 Å. La symétrie réduite, en raison de deux types de cations, conduit à une maille élémentaire de huit atomes dans la structure chalcopyrite comparée à une maille élémentaire de deux atomes dans la structure zinc blende.

Tableau 2.1 : Paramètres de maille des ternaires chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ .

Ternaire	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$
$\text{CuInSe}_2$	5,782	11,619	2,009
$\text{CuGaSe}_2$	5,612	11,032	1,965

Les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les

autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In/Ga) (cations). Le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In/Ga-Se [123]. La coordination tétraédrique implique que la liaison est covalente avec une hybridation  $sp^3$ , bien qu'il ait un certain caractère ionique dû aux différents types d'atomes existants.

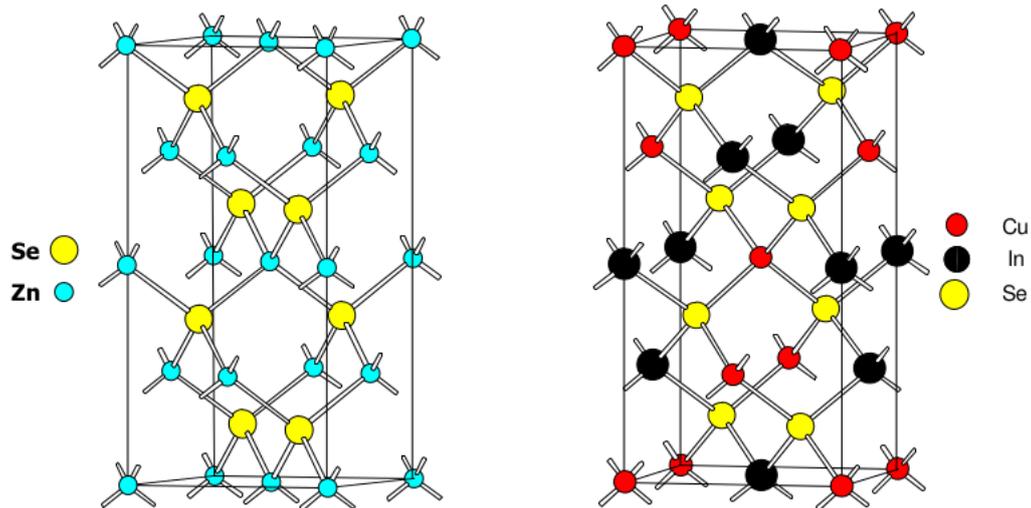


FIGURE 2.2.3 : Structure cristalline du  $\text{ZnSe}$  et du  $\text{CuInSe}_2$ .

## 2.2.3 Propriétés physiques

### 2.2.3.1 Structure des bandes d'énergie

La structure de bandes d'énergie des composés ternaires Cu – III –  $\text{VI}_2$ , tels que le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ , se caractérise par :

- Une maille élémentaire constituée de huit atomes avec moins d'éléments de symétrie par rapport aux semiconducteurs binaires II-VI de structures  $\text{ZnS}$ , avec en particulier une distorsion des tétraèdres.
- L'intervention des orbitales « d » du cuivre (Cu) dans les liaisons hybrides avec les états « s » et « p » de l'anion (Se dans le cas du  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ ).

Les théories de H. Neumann [109] et de J. L. Shay et al. [130] ont tenté de définir la structure de bandes d'énergie des composés chalcopyrites du groupe Cu – III –  $\text{VI}_2$  en se basant sur la compréhension des structures des composés binaires.

Le modèle de structure établi à partir de ces théories est présenté sur la Figure 2.2.4. Il prévoit trois transitions directes A, B et C de la bande de valence vers la bande de conduction, provenant de la triple levée de dégénérescence dans la bande de valence, due à l'action du champ cristallin ( $\Delta_{cf}$ ) et à l'interaction spin-orbite ( $\Delta_{so}$ ).

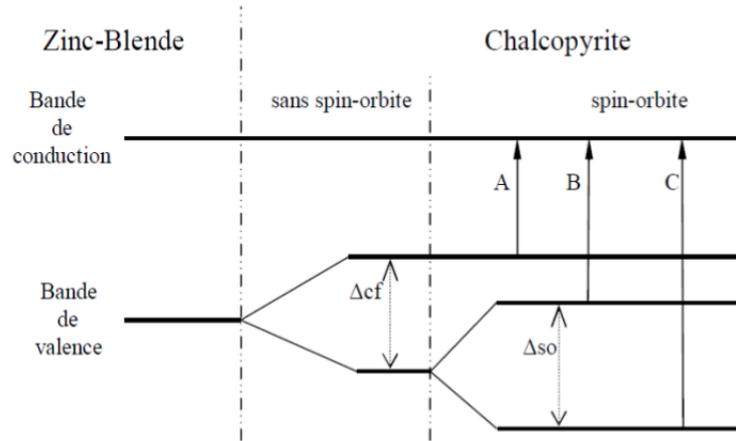


FIGURE 2.2.4 : Structure de bande d'un composé ternaire ( $\text{Cu} - \text{III} - \text{VI}_2$ ) de structure chalcopyrite.

Une étude par électro-réflectance effectuée sur le  $\text{CuInSe}_2$  avait prévu l'existence de ces trois niveaux et a donné les valeurs d'énergie de transitions A et B de l'ordre de 1,04 eV et C d'énergie 1,27 eV, ce qui correspond à un paramètre d'interaction spin-orbite  $\Delta_{\text{so}} = 0,233$  au lieu de 0,48 eV prévu en théorie. Il est bien évident que le semiconducteur  $\text{CuInSe}_2$  est à gap direct avec les extremums de bande d'énergie localisés au centre de la zone de Brillouin. Une première transition directe permise (A et B) est observée pour  $E_g$  variant de 0,98 à 1,04 eV. Une seconde transition (C) est également mise en évidence à des énergies plus élevées, entre 1,17 eV et 1,22 eV liée à la levées de dégénérescence due à l'interaction spin-orbite ( $\Delta_{\text{so}}$ ). Pour le  $\text{CuGaSe}_2$ , les valeurs trouvées des bandes interdites correspondantes aux transitions précédentes sont respectivement 1,68, 1,75 et 1,96 eV [129]. Les mêmes auteurs ont trouvé expérimentalement que  $\Delta_{\text{cf}}$  et  $\Delta_{\text{so}}$  dans ce composé sont respectivement égale à -0,09 eV et 0,23 eV. Les paramètres de la bande de valence de ces composés sont obtenus à 300 K. Les composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont donc des semiconducteurs à gap direct.

### 2.2.3.2 Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir une bande de gap optimale pour absorber la plus large gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé [19].

Les composés ternaires chalcopyrites  $\text{CuGaSe}_2$  et le  $\text{CuInSe}_2$  se distinguent par un gap direct de l'ordre de 1,04 et 1,68 eV [101], respectivement.

De ce fait, l'absorption des photons ayant une énergie proche du gap ne nécessite pas l'intervention de phonons et il en résulte un coefficient d'absorption optique  $\alpha$  élevé (comparé à un semiconducteur à gap indirect comme le silicium) dans l'infra

rouge et le visible. Ces largeurs des bandes interdites sont en bon accord avec le spectre solaire, rendant ces deux matériaux particulièrement bien adaptés à la conversion photovoltaïque.

Pour une énergie de photon  $h\nu$  donnée, le coefficient d'absorption vaut approximativement [123] :

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^{1/2}}{E} \quad (2.2.3)$$

Où  $A$  est une constante qui dépend de la densité d'état associée aux photons absorbés,  $E$  est l'énergie d'irradiation et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite.

Il est montré que les transitions directes sont le mécanisme responsable de l'absorption dans les films du  $\text{CuInSe}_2$  ou du  $\text{CuGaSe}_2$ . On constate que les couches minces chalcopyrites  $\text{Cu} - \text{III} - \text{Se}_2$  ont des meilleures propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation (température, épaisseur de la couche absorbante et la composition de la couche ( $\text{Cu}/\text{III}$ )). La Figure 2.2.5 (à gauche) compare le coefficient d'absorption optique du  $\text{CuInSe}_2$  à d'autres matériaux photovoltaïques ( $\text{CdS}$ ,  $\text{c-Si}$ ,  $\text{a-Si:H}$ ,  $\text{CdTe}$ , ...) en fonction de l'énergie des photons incidents. On remarque qu'il existe un écart important entre le Si et le  $\text{CuInSe}_2$ , ce qui montre que c'est un très bon absorbeur qui ne nécessite qu'environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur pour capter la quasi-totalité des photons d'énergies supérieures à l'énergie de gap [86]. L'absorption des photons permet la génération des paires électron-trou et donc la génération de courant électrique. La Figure 2.2.5 (à droite) représente une comparaison entre les composés ternaires  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInS}_2$ .

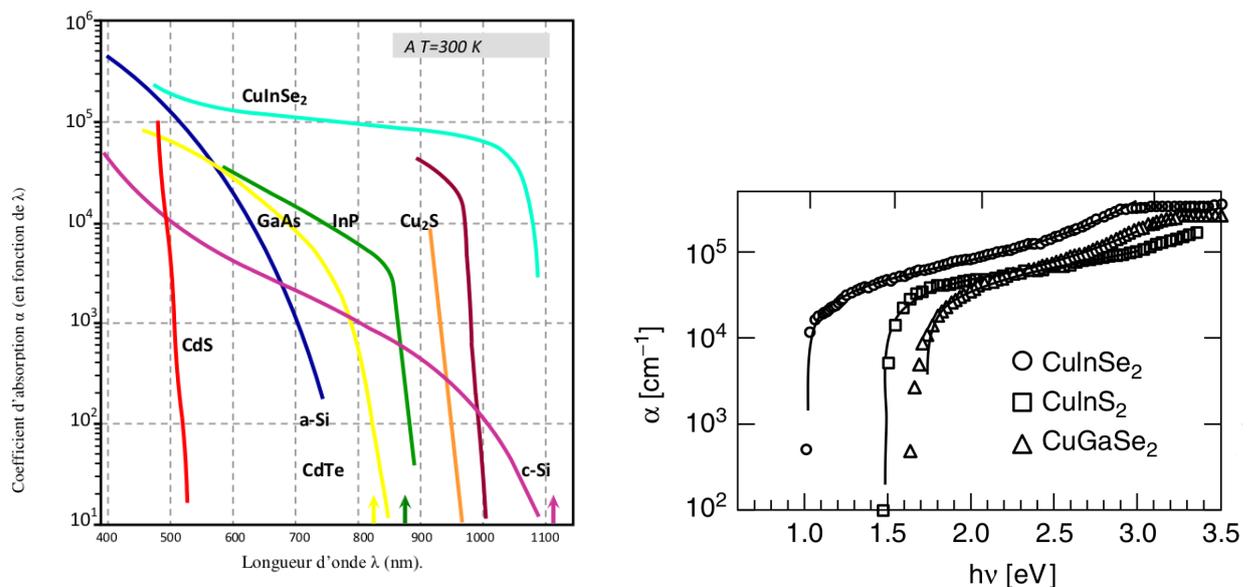


Figure 2.2.5 : Coefficients d'absorption du  $\text{CuInSe}_2$  et d'autres matériaux semiconducteurs [65] (à gauche). Coefficients d'absorption des composés  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInS}_2$  (à droite) [122].

## 2.3 Applications photovoltaïques

Actuellement, les matériaux semiconducteurs chalcopyrites I – III – VI<sub>2</sub> occupent une place très importante dans l'industrie électronique car ils présentent des possibilités d'application dans les domaines des diodes électroluminescentes ou en optique non linéaire et en particulier dans les zones photovoltaïques puisque ils permettent la production des dispositifs à couches minces les plus efficaces.

En raison de leurs coefficients d'absorption élevés, et leurs gaps à transition directe, les composés ternaires chalcopyrites CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> sont considérés comme des matériaux très prometteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces. De plus, leurs énergies de gap peuvent être encore améliorées par l'alliage permettant d'obtenir le quaternaire Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>. L'utilisation de ces composés (CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>) comme absorbeurs dans la fabrication des piles solaires a permis l'obtention des rendements de : 22,9 % [29], 11,9 % [80] et 21,7 % [45] respectivement.

Les cellules solaires basées sur ces matériaux sont également très stables, permettant ainsi de longues durées de vie opérationnelles. En principe, les rendements théoriques des cellules solaires à base du CuGaSe<sub>2</sub> devraient être proches de celles à base du CuInSe<sub>2</sub> et du Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> puisque leurs propriétés électroniques ne sont pas si éloignées. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour utiliser ce matériau dans des applications photovoltaïques.

Dans sa configuration la plus répandue, une cellule à base du CuInSe<sub>2</sub> ou du CuGaSe<sub>2</sub> (Figure 2.3.1) est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG).

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière en molybdène (Mo) qui est le pôle positif du générateur photovoltaïque. Son rôle est la collecte des charges générées dans la cellule. Son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La couche située directement au-dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur au niveau duquel la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. C'est un semiconducteur de type p qui forme la première partie de l'hétéro-jonction p-n. Son épaisseur est d'environ 1 µm à 2 µm. La couche suivante est appelée couche tampon. Son rôle est la formation de l'hétéro-jonction p-n avec le matériau absorbeur et la protection physique de ce dernier des couches suivantes lors du dépôt. L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. Ensuite c'est la couche fenêtre (Window Layer) composée d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO). Le ZnO est résistif et sert à limiter la formation des court-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du matériau absorbeur par la couche tampon [119]. Le TCO

permet à la couche fenêtre de constituer le contact avant de la cellule photovoltaïque. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO). L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. Finalement, une grille composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium est utilisée pour collecter les charges générées par le dispositif.

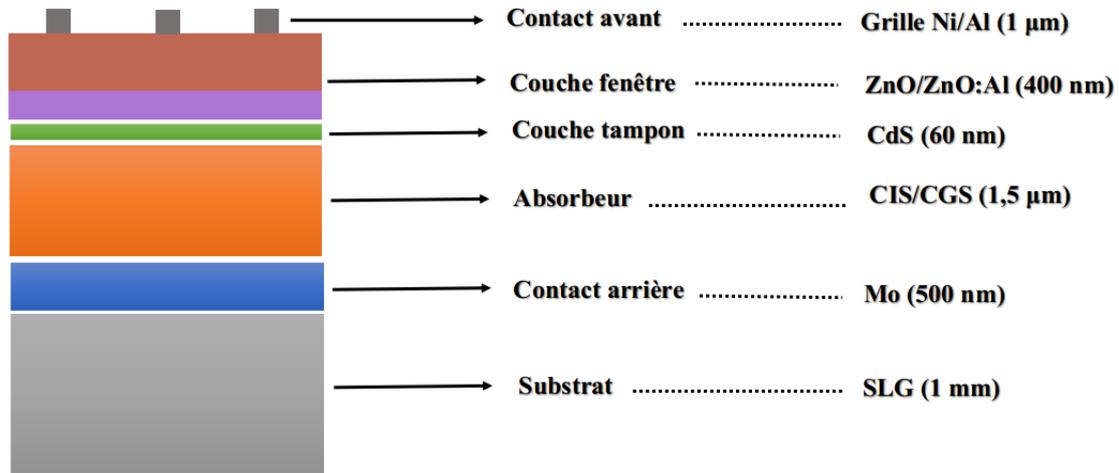


FIGURE 2.3.1 : Empilement typique des couches minces permettant la formation d'une cellule photovoltaïque à base du  $\text{CuInSe}_2$  ou  $\text{CuGaSe}_2$ .

### 2.3.1 Vers de nouvelles cellules solaires

Combiner les deux facteurs, la haute performance et le faible coût, dans une cellule solaire est le principal défi de la recherche en photovoltaïque. Cette approche est difficile d'être pratique dans tel dispositif s'il n'est pas basé sur une technologie à couches minces. Cependant, il apparaît également qu'on doit améliorer les performances des cellules solaires à couches minces actuelles par certains moyens afin d'entamer des rendements de conversion d'énergie solaire satisfaisants. L'introduction de nouveaux concepts photovoltaïques, en particulier la cellule solaire à bande intermédiaire, examinés dans le premier chapitre, dans les technologies à couches minces devrait enrichir les deux champs et peut apporter une rupture technologique attrayante.

Dans le cadre de cette thèse, le choix des semiconducteurs à bande intermédiaire s'est porté sur  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet des atomes de métaux de transition 3d ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) substituant un atome d'In dans le ou  $\text{CuInSe}_2$  ou un atome de Ga dans le  $\text{CuGaSe}_2$  sur les propriétés structurales, électroniques et optiques et si une telle impureté peut générer la bande intermédiaire. Après avoir décrit les méthodes de calcul utilisées dans ce travail, nous présenterons les résultats obtenus sur les matériaux  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode pseudo-

potentielle implémentée dans le code VASP, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol), pour le traitement de potentiel d'échange-corrélation.



# Chapitre 3

## Calcul ab initio

### 3.1 Résolution de l'équation du Schrödinger

On peut présenter le problème général d'un système de  $n$  électrons et  $N$  noyaux sous forme d'une équation du mouvement de toutes les particules appartenant au système. L'Hamiltonien  $H$  non relativiste résulte uniquement des interactions électrostatiques : (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) et des énergies cinétiques.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{1}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1.1)$$

Dans l'équation (3.1.1), la masse de l'électron  $m_e$ , le module de sa charge  $|e|$ , la constante réduite de Planck  $\hbar$  et la permittivité du vide  $4\pi\epsilon_0$  sont tous posés égales à l'unité. Soit encore sous forme abrégée :

$$\hat{H} = E_i + E_I + U_{Ii} + U_{ij} + U_{IJ} \quad (3.1.2)$$

$E_i$  est l'énergie cinétique des électrons,  $E_I$  celle des noyaux,  $U_{Ii}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $U_{ij}$  l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons ( $i, j$ ),  $U_{IJ}$  l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux ( $I, J$ ). La résolution de l'équation (3.1.2) constitue un problème à  $N$  corps et demeure impossible sans approximations.

#### 3.1.1 Approximation adiabatique

Le fait qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons (1836 fois pour l'hydrogène) et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires, il est possible de traiter séparément leurs mouvements. Ce

découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique dite de Born–Oppenheimer (1927) [17]. Le terme « adiabatique » tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes (figés) et deviennent invariables. Dans ce cas, leur énergie cinétique  $E_I$  peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive  $U_{IJ}$  devient une constante. L'Hamiltonien de l'équation (3.1.2) devient dans ce cas ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = E_i + U_{Ii} + U_{ij} \quad (3.1.3)$$

Le problème de  $n$  électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

### 3.1.2 Approximation des électrons indépendants

#### 3.1.2.1 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [54], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à  $N$ -corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. C'est la séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale  $\Psi$  est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N \quad (3.1.4)$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou "orbitale")  $\psi_i$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.1.5)$$

Ce sont les équations de Hartree, et  $\epsilon_i$  représente le niveau électronique correspondant à  $\psi_i(\vec{r})$ . Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celui des autres électrons. Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron-noyau décrite par l'équation (3.1.6) :

$$V_N(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (3.1.6)$$

Pour l'interaction électron-électron, on considère que l'électron se déplace dans un potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (3.1.7)$$

Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron soumis aux autres électrons représentés par une densité de charge  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi l'électron est soumis à ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (3.1.8)$$

Les fonctions propres de la solution de l'équation (3.1.5) permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ.} \psi_i(\vec{r}) \star \psi_i(\vec{r}) \quad (3.1.9)$$

L'équation (3.1.10) exprime l'équation de Poisson qui permet de faire le lien entre le potentiel de Hartree  $V_H$  et la densité électronique.

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (3.1.10)$$

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. Par conséquent, une correction supplémentaire à l'approche de Hartree est nécessaire.

### 3.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Basée sur l'hypothèse d'électrons libres, cette approximation néglige des interactions entre les électrons et des états de spin. Par conséquent :

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour régler ce problème, Fock [37] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \cdots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \cdots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.11)$$

Où  $\vec{r}$  et  $\vec{\sigma}$  sont les variables d'espace et de spin respectivement.

Par le principe variationnel cette fonction est calculée en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$ . La nouvelle équation d'onde mono-électronique totale qui est une généralisation de l'équation de Hartree, est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^\star(\vec{r}') \bullet \psi_i(\vec{r}') \right] \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.1.12)$$

les équations de Hartree-Fock présentent un troisième terme exprime le potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange correspond à la considération de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ces équations forment un système d'équations intégral-différentielles couplées et leur résolution ne se fait que de manière auto-cohérente. À cause du potentiel d'échange qui est non-local, les équations de Hartree-Fock sont beaucoup plus difficiles à résoudre que les équations de Hartree. Une autre alternative a été développée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## 3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les travaux de Thomas et Fermi dans les années 1920 [140], proposent l'utilisation de la densité comme variable à la place de la fonction d'onde. L'idée était la modélisation du terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [58] d'une part et W. Kohn et L. J. Sham [70] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Cette théorie exacte permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. La densité est seulement fonction de trois variables, impliquant ainsi un temps de calculs considérablement réduit et la capacité d'étudier des systèmes de grandes tailles contrairement aux autres méthodes basées sur la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

### 3.2.1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

**Théorème 1.** *L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné. La conséquence*

de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3r \quad (3.2.1)$$

où

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.2.2)$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, elle est inconnue à cause du 3<sup>ème</sup> terme de l'égalité, *i.e.*  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ce terme est l'énergie d'échange-corrélation, il représente la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps.  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente une petite partie de l'énergie totale, mais elle regroupe néanmoins toute l'information manquante sur les interactions. Elle est considérée comme liant dans le système physico-chimique réel qui est mal décrit dans l'approximation de Hartree. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ . Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

**Théorème 2.** *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$ . Ce théorème soutient le principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :*

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (3.2.3)$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.2.4)$$

C'est l'ensemble (pour tous les  $i$ ) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge  $\rho$  est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.2.5)$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états  $i$  rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme  $f_i$  correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ( $0 \leq f_i \leq 1$ ).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.2.6)$$

Par suite le terme  $v_{xc}(\vec{r})$  est égale à  $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ . Le potentiel d'échange-corrélation, contenant tous les effets multicorps est alors uniquement fonction de la densité de charge  $\rho$ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état  $\psi_i$  d'une particule, on est face à un problème dit auto-cohérent ou *self consistent*.

### 3.2.2 Approche de Kohn-Sham

L'approche de Kohn-Sham [70] suppose qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système dit auxiliaire constitué de particules indépendantes. On remplace le système réel constitué d'électrons en interaction par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.2.7)$$

Kohn et Sham ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham :

$$[V_H(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + T_S(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.2.8)$$

avec :

potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.2.9)$$

potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.2.10)$$

Énergie cinétique du système :

$$T_S(\vec{r}) = - \sum_{occ} \frac{1}{2} \int \Psi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_j(\vec{r}) d^3r \quad (3.2.11)$$

dans ces expressions,  $\varepsilon_j$  représente l'énergie mono-électronique et  $\Psi_j(\vec{r})$  la fonction d'onde mono-électronique. Plus simplement, on peut écrire l'équation (3.2.8) sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S\right]\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j(\vec{r})\Psi_j(\vec{r}) \quad (3.2.12)$$

dans laquelle le potentiel effectif  $V_S$  est la somme des trois potentiels cités.

$$V_S = V_H + V_{eN} + V_{xc} \quad (3.2.13)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissants ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[(\vec{\rho})]$ . La notion d'« échange et de corrélation » entre deux électrons traduit le fait que leurs fonctions d'onde respectives sont interdépendantes. Ceci est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli (deux particules à spin demi-entier ne peuvent occuper le même état quantique). Cette fonctionnelle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de  $F[\rho(r)]$  entière dans un terme unique de faible amplitude :  $E_{xc}[(\vec{\rho})]$ .

$$E_{xc}[(\vec{\rho})] = T[(\vec{\rho})] - T_0[(\vec{\rho})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.2.14)$$

La différence entre l'énergie cinétique réelle,  $T[(\vec{\rho})]$ , et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham,  $T_s[(\vec{\rho})]$ , étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle  $E_{xc}[(\vec{\rho})]$  qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel,  $V_{ee}[(\vec{\rho})]$  et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham,  $V_H[(\vec{\rho})]$  : i.e.

$$E_{xc}[(\vec{\rho})] \cong (V_{ee}[(\vec{\rho})] - V_H[(\vec{\rho})]) \quad (3.2.15)$$

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à  $N_e$  électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[(\vec{\rho})]$  est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[(\vec{\rho})]$ . La première fonctionnelle proposée c'est celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [125]. Elle considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposées au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

### 3.2.3 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Le terme d'énergie d'échange et corrélation demeure toujours inconnu sous forme analytique et comme cette énergie est directement liée à la charge électronique des atomes, la plupart des approximations qui ont pour but d'estimer le terme d'échange et corrélation se basent sur la nature des distributions de charges des atomes. Pour les systèmes caractérisés par une densité de charge à faible variation spatiale, Hedin et Lundqvist [55] ont développé une expression paramétrisée pour les matériaux non magnétiques en utilisant les calculs exacts de Monte Carlo quantique effectués par Ceperley [23]. Ensuite, Von Barth et Hedin [147] ont étendu cette expression aux matériaux magnétiques. Cette approximation, connue sous le nom de LDA, suppose que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est la plus simple approximation pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système, ce qui permet d'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.2.16)$$

où  $\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, on postule qu'en chaque point  $\vec{r}$ , on remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Dans l'approximation LDA le potentiel d'échange corrélation prend la forme :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})} \quad (3.2.17)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un électron du gaz homogène.

Dans l'approximation LDA, la corrélation est décrite pour un gaz uniforme. Les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace sont bien décrits. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne

une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10 % et surestime l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100 %. Ainsi, elle surestime généralement les énergies de liaison [77, 4] (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30 % et peuvent atteindre 50 %). Les électrons fortement localisés (d et f) sont mal décrits. Les différences d'énergie totale ne sont généralement pas fiables. En cas de variation importante de la densité, une correction par le gradient de la densité est introduite pour tenir compte des inhomogénéités. Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. non uniforme et non locale.

### 3.2.4 Approximation de la Densité Locale (LSDA)

Les fonctionnelles LSDA prennent en compte le magnétisme. Cela revient à introduire dans le système une dissymétrie entre les populations de spin différent et définir les densités électroniques "up"  $\rho \uparrow(\vec{r})$  et "down"  $\rho \downarrow(\vec{r})$ . L'énergie d'échange-corrélation se généralise immédiatement au cas d'un système polarisé :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \quad (3.2.18)$$

↓

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \rho(\vec{r}) [\epsilon_x^{hom}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(\vec{r})) + \epsilon_C^{hom}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))] \quad (3.2.19)$$

En pratique, on préfère souvent utiliser comme variables la densité totale  $\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})$  et la polarisation de spin  $m(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) - \rho \downarrow(\vec{r})$ , ou plus précisément la fraction de polarisation de spin :

$$\xi = \frac{\rho \uparrow(\vec{r}) - \rho \downarrow(\vec{r})}{\rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})} \quad (3.2.20)$$

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + f(\xi)(E_{xc}^{LDA, \xi=1} - E_{xc}^{LDA, \xi=0}) \quad (3.2.21)$$

où  $\xi = 0$  correspond à un cas non magnétique et l'on retrouve le cas LDA simple tandis que  $\xi = 1$  correspond à un cas totalement polarisé ( $n = n \uparrow$ ). La fonction  $f(\xi)$  valant 0 pour  $\xi = 0$  et 1 pour  $\xi = 1$ .

### 3.2.5 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

La correction de l'approximation LDA a comme objectif l'amélioration du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Ceci consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA). En conséquence, la GGA donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille. C'est due grâce à la considération de l'inhomogénéité de la densité électronique. Les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné,  $(\mathbf{r})$  et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Dans le formalisme de la GGA, la contribution d'  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla(\rho(\vec{r}))|) d\vec{r} \quad (3.2.22)$$

Où  $F_{xc}$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Les fonctionnelles GGA peuvent être construites selon deux façons différentes. La première consiste à faire une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. Par exemple, B (Becke88) [11], PW (Perdew-Wang) [153] ou mPW (modified Perdew-Wang) [2]. La deuxième méthode consiste à construire les fonctionnelles en utilisant les principes de la mécanique quantique. On peut citer comme exemple, P (Perdew86) [116] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [113].

Une paramétrisation modifiée de  $F_{xc}(s)$  a été proposée par Perdew et al. [115], qui pur but d'obtenir des résultats plus précis (les paramètres de maille à l'équilibre, les énergies d'atomisation) pour les solides en volume et les surfaces, plutôt que pour les atomes isolés auxquels le cas de PBE était ajusté. Leur formule est devenue largement utilisée sous le nom PBEsol.

### 3.2.6 Fonctionnelles meta-GGA

Dans ce cas, les fonctionnelles d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité et de sa première dérivée, mais aussi des dérivées d'ordre supérieur. On introduit ainsi la densité d'énergie cinétique  $\tau(r)$  :

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\nabla\psi_i(r)|^2 \quad (3.2.23)$$

Cette dernière dépend explicitement des orbitales occupées obtenues après un calcul Kohn-Sham. Ces orbitales sont des fonctionnelles de la densité, et ainsi, la fonctionnelle peut être réécrite comme une fonctionnelle de la densité mais aussi le Laplacien de la densité  $\Delta\rho(r)$ . On a donc :

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad (3.2.24)$$

Parmi les fonctionnelles de type meta-GGA les plus connues, il y a TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria), RTPSS (revised TPSS) [136], MBJ (Modified Becke Johnson) [13], SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional) [137]..., etc.

### 3.2.7 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles LDA et GGA ont remporté un succès énorme dans le domaine de la DFT mais elles possèdent quelques anomalies. En raison de l'insuffisance des corrélations électroniques et les effets relativistes, les électrons des états d et f ne peuvent pas être traités correctement. Pour surmonter ces problèmes, Becke [12] en 1993, a proposé d'ajouter un certain pourcentage d'échange exacte Hartree-Fock à l'expression d'  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  des fonctionnelles GGA. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique. Elle est définie comme un changement qui convertit un système de référence « sans interaction » en un système avec interactions.

Une fonctionnelle hybride est généralement construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont des paramètres empiriques qui sont ajustés sur des propriétés thermodynamiques mesurées expérimentalement ou calculées avec précision. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées.

Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues, on peut citer : B3LYP [11], PBE0 [3, 114] et HSE [56].

#### Functionnelle Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)

Contrairement à l'approche hybride locale, la fonctionnelle hybride pure est appliquée à tous Électrons. L'équation relative est alors similaire à la précédente :

$$E_{xc}^{full-hybrid} = E_{xc}^{SL} + \alpha(E_x^{HF} - E_x^{SL}) \quad (3.2.25)$$

Cependant, un tel calcul est alors plus ou moins coûteux. Une solution pour améliorer

l'efficacité de calcul de ces calculs hybrides pures est de considérer seulement la partie à courte portée d'  $E_x^{HF}$  et  $E_x^{SL}$ . De telles méthodes sont appelées fonctionnelles hybrides "écranées". Ici, nous avons utilisé la fonctionnelle de densité hybride "screened", appelée HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), tel qu'implémentée dans le code VASP. Principalement, les calculs conventionnels de type HSE (HSE06) sont effectués, où 25 % de l'échange PBE-GGA à courte portée,  $E_{ex}^{PBE,SR}$  est remplacé par 25 % d'échange à court terme de HF ( $\alpha$ )  $E_{ex}^{HF,SR}$ , en gardant 100 % de la partie de corrélation PBE-GGA  $E_{cor}^{PBE}$ . Donc l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{HSE06}$  est donnée par :

$$E_{xc}^{HSE06} = E_{ex}^{PBE,LR}(\mu) + 1/4 E_{ex}^{HF,SR}(\mu) + 3/4 E_{ex}^{PBE,SR}(\mu) + E_{cor}^{PBE} \quad (3.2.26)$$

Où  $\mu$  est le paramètre de séparation à portée écranée entre les interactions à longue portée (LR) et à courte portée (SR).

### 3.3 Théorème de Bloch et les ondes planes

Dans un cristal, les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. C'est la symétrie de translation. Donc on peut décrire le système de taille infinie de manière finie par le biais de la notion de périodicité. Si  $\vec{L}$  désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ , la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et les fonctions d'ondes  $\psi(\vec{r})$  obéissent à :

$$\begin{aligned} V_{eff}(\vec{r} + \vec{L}) &= V_{eff}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{L}) &= \rho(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + \vec{L}) &= \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes sous forme de fonction  $\psi_i$  de Bloch [47] :

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.3.1)$$

Où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique  $f(\vec{r})$  peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes  $\vec{G}$  du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.3.2)$$

On peut alors écrire la fonction d'onde  $\psi_i$  comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.3.3)$$

La description exacte d'une fonction d'onde mono-électronique a besoin d'un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure  $E_{cut}$ , telle que :

Où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{cut}$  est grande et plus la base d'ondes planes permettant d'écrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de  $E_{cut}$  augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus coûteux en termes de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions  $f_i(\vec{r})$ .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.3.4)$$

## 3.4 Pseudopotentiels

Les électrons de valence dans un solide ou une molécule sont les seuls participants à la liaison chimique, par conséquent aux diverses propriétés qui en résultent. Ainsi, les électrons de cœur peuvent être remplacés par un potentiel effectif, dit pseudopotentiel qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés. Le principe consiste à remplacer le potentiel nucléaire (divergent de manière coulombienne en  $r = 0$ ) par un potentiel dont les premières valeurs propres coïncident avec les états de valence qui seraient obtenus avec un calcul "tous électrons".

Les fonctions d'onde de valence sont développées sur un nombre réduit d'ondes planes impliquant un temps de calcul considérablement réduit. Les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [117, 69, 7] sont le début de développement de cette idée. L'utilisation d'un pseudopotentiel permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique mais cela permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. Hors la région du cœur ionique délimitée par  $r_c$  (Figure 3.4.1), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui

sont dite, dans le cadre du modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs  $\vec{K}$  très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux ».

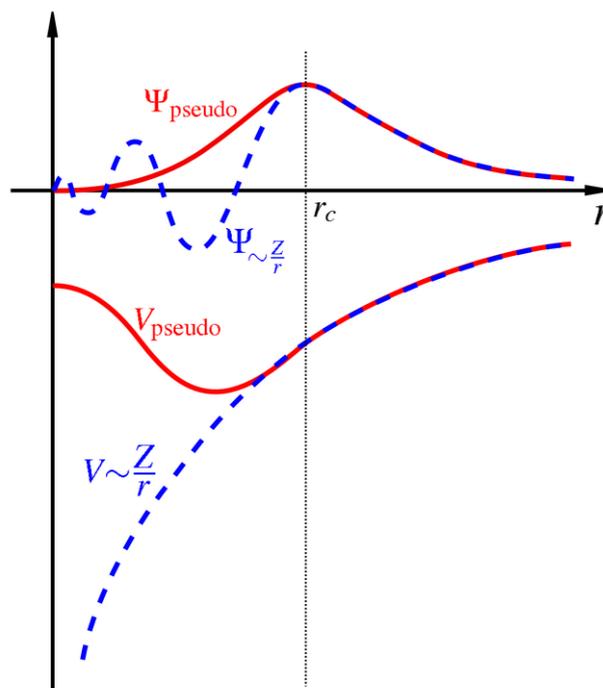


Figure 3.4.1 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons ( $\Psi(r)$ ) et du potentiel de cœur ( $V(r)$ ) par une pseudofonction d'onde ( $\Psi_{pseudo}(r)$ ) et un pseudopotentiel ( $V_{pseudo}(r)$ ), respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation, permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles.

Plusieurs approches ont été proposées pour construire des pseudopotentiels efficaces numériquement, précis, transférables que possible et minimisant le coût du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence. Le pseudopotentiel dit à norme conservée a été proposé par Hamann et al. en 1979 [52]. Son principe est que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudofonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, est. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car la conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau. Il existe un autre type de pseudopotentiels, dits ultra-doux (ultrasoft), consiste à supprimer la condition de conservation de la charge dans la région

de cœur. La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [146]. Leur avantage principal est la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'onde plane inférieur et une énergie de coupure également inférieure.

### 3.4.1 Méthode PAW (Projector Augmented Wave)

En 1994 Blöchl a conçu la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [16]. L'idée de cette méthode est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. Elle combine les principes de base des pseudopotentiels et des méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (Linear Augmented Plane Waves (LAPW)). Ensuite Kresse et Joubert en 1999 l'ont développé et ont introduit dans le code VASP.

La méthode PAW est adaptée particulièrement pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides, et pour les systèmes magnétiques. L'approche PAW adopte deux types de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. Donc l'espace est séparé en deux zones. Cette séparation est faite à cause du comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante. Contrairement à l'intérieur du cœur, il existe un nombre important dans un faible volume. Les oscillations rapides des fonctions d'onde impliquent de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. Par conséquent, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde défavorisant l'utilisation des ondes planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- À l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne. La méthode PAW version US-PP est implémentée dans le programme VASP incluant une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément.

La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (3.4.1)$$

Où  $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$  est le développement du  $|\psi^{ps}\rangle$  sur une base de pseudo ondes partielles et  $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$  est le développement du  $|\psi\rangle$  sur une base d'ondes partielles,

à l'intérieur des sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour des sites atomiques repérés par  $\vec{R}$ . Les coefficients  $c_i$  sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  :

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (3.4.2)$$

Au final la fonction d'onde exacte  $|\psi\rangle$  s'exprime en fonction de la pseudo-fonction  $|\psi^{ps}\rangle$  par :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (3.4.3)$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

1. Les ondes partielles  $|\phi_i\rangle$ , obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques  $\varepsilon_i$  et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur.
2. La pseudo-onde partielle  $|\phi_i^{ps}\rangle$  qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.
3. La fonction de projection  $|p_i\rangle$  de chaque onde partielle, localisée dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  et qui satisfait à la relation  $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$ .

## 3.5 Propriétés optiques

Les processus optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés en un certain nombre de paramètres qui peuvent être décrite par les propriétés des systèmes à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans cette section, nous présentons les processus optiques à un niveau microscopique. Au niveau de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  (où  $\omega$  est la fréquence angulaire est étroitement liée à la structure de bande. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon_2(\omega)$  a été dérivée de la méthodologie PAW par une sommation sur les bandes de conduction [39].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} + \omega) \times \langle u_{ck} + e_1 q | u_{vk} \rangle \langle u_{ck} + e_1 q | u_{vk} \rangle^* \quad (3.5.1)$$

Où  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire, les indices  $c$  et  $v$  se réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement,  $w_k$  est le poids du vecteur k-points, sont les niveaux d'énergie, au k-point  $k$ ,  $\varepsilon_{ck}$  et  $\varepsilon_{vk}$  sont les niveaux d'énergie,  $u_{ck}$  est la

partie périodique de la cellule des fonctions d'onde au k-point  $k$  et  $e_1$  et  $e_2$  sont les composantes du vecteur unitaire.

Dans l'équation ci-dessus les transitions sont fabriquées à partir des états occupés et des états inoccupés dans la première zone de Brillouin, les vecteurs d'ondes  $k$  sont fixés. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'analyse sont reliés par la relation Kramers-Kronig [145].

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est dérivée à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  et donne :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} \quad (3.5.2)$$

Avec  $P$  représente la valeur principale de l'intégrale.

L'équation de la réflectivité est donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3.5.3)$$

Les spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n$  et la formule du coefficient d'extinction  $k$  sont présentés ci-dessous.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3.5.4)$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3.5.5)$$

$$k = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (3.5.6)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  peut être déduit de l'indice d'extinction  $k(\omega)$  et est donné par l'équation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (3.5.7)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est calculé directement à partir de la fonction diélectrique par la formule suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left( \frac{\omega}{c} \right) = \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5.8)$$

La transmittance et l'absorbance sont reliés par l'équation suivante :

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (3.5.9)$$

### 3.5.1 Constante diélectrique statique

Durant la dernière décennie, les calculs théoriques des effets locaux sur la constante diélectrique statique ont été implémentés dans différents codes ab initio. La réponse linéaire du système est soumise à petite perturbation, la relation entre le potentiel de la perturbation externe et le potentiel total est donné par l'inverse de la fonction diélectrique statique dans un espace réciproque  $a\varepsilon^{-1}$ . L'expression générale de la théorie des perturbations comme [39] :

$$|\nabla_k \tilde{u}_{nk}\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|\tilde{u}_{n'k}\rangle \langle \tilde{u}_{n'k}| \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | \tilde{u}_{nk}\rangle}{\varepsilon_{nK} - \varepsilon_{n'K}} \quad (3.5.10)$$

La variation de DFPT (Density Functional Perturbation Theory) peut être déterminée par l'équation linéaire de Sternheimer [135] est :

$$(H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)) |\nabla_k \tilde{u}_{nk}\rangle = - \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | \tilde{u}_{nk}\rangle \quad (3.5.11)$$

### 3.5.2 Transition directe inter-bande

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons seulement au même point  $k$  des bandes de valence et de conduction (Figure 3.5.1 (a)).

### 3.5.3 Transition indirecte inter-bande

Le franchissement de la bande interdite peut se faire avec émission de phonons (quanta de vibration du réseau). Il est alors question de bande interdite indirecte (cas du silicium) ou sans émission (bande interdite directe) comme schématisé dans la Figure 3.5.1 (b).

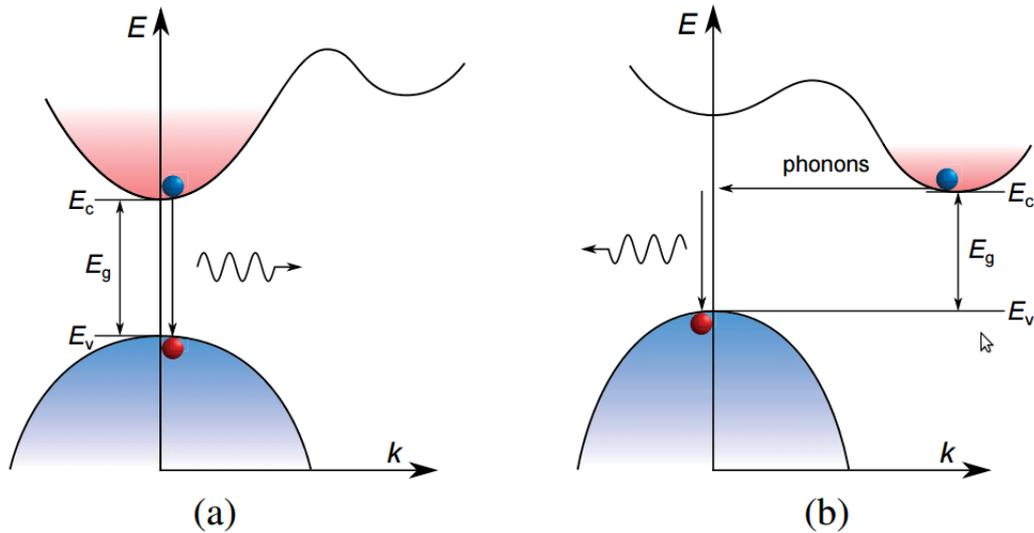


FIGURE 3.5.1 : Transitions directe (a) et indirecte (b) de bande.

## 3.6 Code de calcul VASP

Au cours de ce travail, nous avons adopté le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Un code développé à l'Université de Vienne par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner et leurs collaborateurs [76, 74]. Sa bonne parallélisation permet le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il est devenu un code très répandu grâce à sa précision et son efficacité pour la simulation numérique ab initio. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les corrections de gradient (GGA) peuvent être introduites par la fonctionnelle de Perdew [1991], de Langreth-Mehl-Hu (Langreth et Mehl [1981] ; Hu et Langreth [1985]), de Perdew-Becke. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt [146] et ceux de PAW [16]. Cette dernière est plus précise que celle des potentiels ultra-doux car les rayons de coupure de cœur sont plus petits et la méthode PAW permet d'obtenir les fonctions d'onde de valence exactes avec tous les nœuds dans la région de cœur. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans nos calculs. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Le théorème de Hellmann-Feynman [35] est utilisé pour calculer les forces agissant sur les ions. L'optimisation de la géométrie peut être assurée par les méthodes de gradient conjugué ou quasi-Newton. Les corrections relativistes de couplage spin-orbite, conduisant à des calculs trop lourds sur des mailles de 16 ou 32 atomes, n'ont pas été introduites dans ce travail. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le cal-

cul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [105] est utilisée. L'organigramme simplifié du programme VASP est schématisé à la Figure 3.6.1.

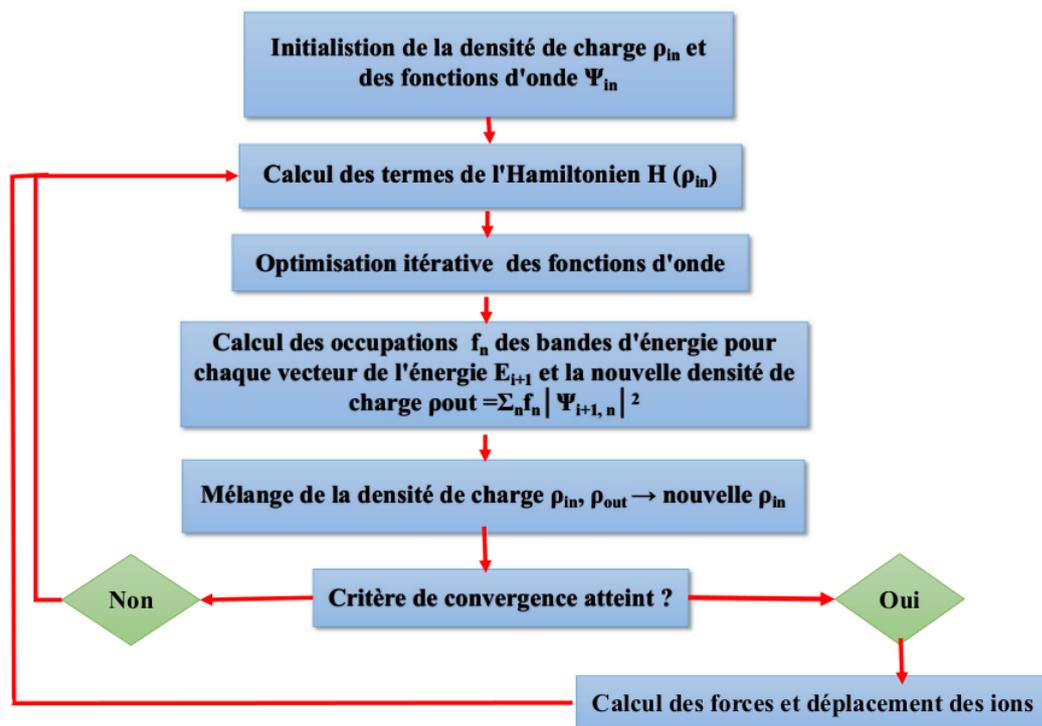


FIGURE 3.6.1 : Organigramme simplifié du programme VASP.

# Chapitre 4

## Résultats et discussions

L'objectif principal de ce travail repose sur la prédiction théorique de l'effet de substituer un atome d'In dans le  $\text{CuInSe}_2$  et un atome de Ga dans le  $\text{CuGaSe}_2$  par un atome de métal de transition 3d ( $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques à l'aide des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode pseudopotentielle implémentée dans le code VASP.

Ce chapitre se divise en deux parties. Dans un premier temps nous étudierons les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé  $\text{CuInSe}_2$  substitué métaux de transition 3d. Ce matériau fait l'objet de nombreuses études. Notre étude a pour but de compléter les données disponibles relatives à ce matériau. La seconde partie de ce chapitre est consacrée au composé  $\text{CuGaSe}_2$  de la même famille. L'apport des résultats théoriques doit permettre une meilleure compréhension des propriétés des deux matériaux sous l'effet de la substitution.

### 4.1 Structure des matériaux chalcopyrites

Les semiconducteurs chalcopyrites sont essentiellement des composés ternaires du groupe I – III –  $\text{VI}_2$  ou du groupe II – IV –  $\text{V}_2$  de formule chimique  $\text{ABC}_2$ , où  $A = \text{Cu, Ag, Zn, Cd}$ ,  $B = \text{Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn}$  et  $C = \text{S, Se, Te, P, As, Sb}$ . Le minéral prototype de la structure chalcopyrite est le  $\text{CuFeS}_2$ . Le réseau de Bravais de la structure chalcopyrite est le tétragonal centré (BCT : Body-Centred Tetragonal) qui a la symétrie du groupe spatial  $\bar{I}4_2d$  et le nombre 122 [50].

La cellule unitaire de la structure chalcopyrite, présentée sur la Figure 4.1.1, visualisée à l'aide du logiciel libre VESTA [104], se compose de 16 atomes dans la cellule conventionnelle et huit atomes dans la cellule unitaire primitive. Trois types d'atomes différents existent dans la cellule : deux cations forment deux liaisons cation-anion proche-voisins  $A-C$  et  $B-C$  avec des longueurs de liaisons inégales.

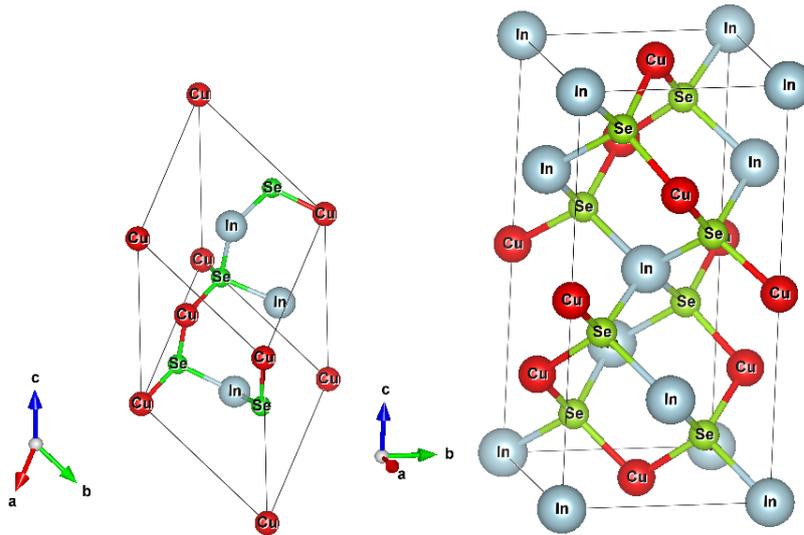


FIGURE 4.1.1 : Cellules unitaire primitive (à gauche) et conventionnelle (à droite) de la structure chalcopyrite.

La structure des chalcopyrites est dérivée de la structure zinc blende (ZnS) cubique par une extension suivant l'axe « c » qui lui confère une structure quadratique comme illustrée dans la Figure 4.1.2. L'atome de sélénium occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium (gallium). Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement de volume de la maille.

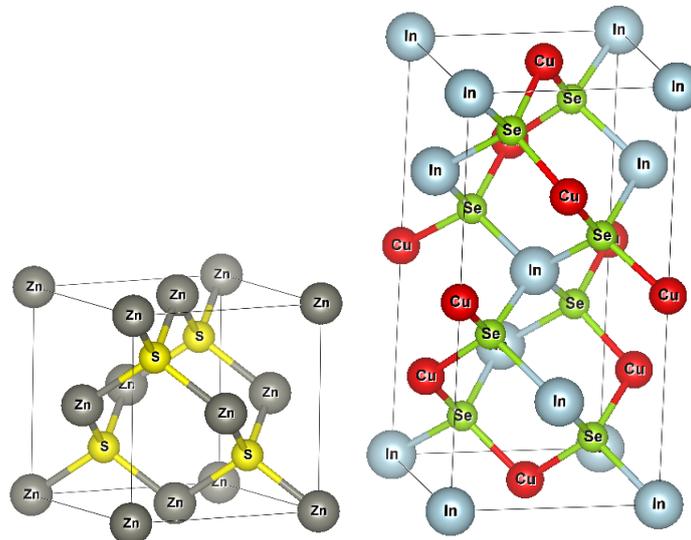


FIGURE 4.1.2 : Schéma des structures cristallines zinc-blende (à gauche) et chalcopyrite (à droite).

Les contraintes sur les axes de la cellule conventionnelle et les angles dans le système tétragonal sont :  $a=b \neq c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . La forme générale des coordonnées atomiques des cristaux chalcopyrites dans la structure BCT est donnée dans le Tableau 4.1, où

$u$  est le paramètre de distorsion locale de l'anion-cation. Dans le Tableau 4.1 nous présentons les coordonnées cartésiennes ( $x, y, z$ ) des sites atomiques dans la structure chalcopyrite.

Tableau 4.1 : Coordonnées cartésiennes ( $x, y, z$ ) des sites atomiques de la structure chalcopyrite. Les lettres Wyckoff (WL) indiquent le niveau de symétrie en accord avec le groupe spatial.

Atomes	coordonnées ( $x, y, z$ )			WL
$A_1$	0,	0,	0	$a$
$A_2$	0,	$\frac{1}{2}$ ,	$\frac{1}{4}$	$a$
$B_1$	0,	0,	$\frac{1}{2}$	$b$
$B_2$	0,	$\frac{1}{2}$ ,	$\frac{3}{4}$	$b$
$X_1$	$u$ ,	$\frac{1}{4}$ ,	$\frac{1}{8}$	$d$
$X_2$	$-u$ ,	$\frac{3}{4}$ ,	$\frac{1}{8}$	$d$
$X_3$	$\frac{3}{4}$ ,	$u$ ,	$\frac{7}{8}$	$d$
$X_4$	$\frac{1}{4}$ ,	$-u$ ,	$\frac{7}{8}$	$d$

## 4.2 Étude des CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> purs

### 4.2.1 Détails de calcul

Les calculs premiers principes des structures électroniques ont été effectués en utilisant le code VASP [76, 73], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)[58]. Le potentiel d'échange-corrélation local a été calculé par l'approximation de densité locale (GGA) en utilisant le schéma PBEsol [115] développé pour les solides. Des études précédentes indiquent que les fonctionnelles hybrides peuvent décrire les systèmes chalcopyrites très bien. Cependant, les calculs de relaxation et de structure électronique, utilisant la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [57], sont coûteux en termes de temps. Il est connu que la PBEsol peut capturer les principales propriétés de la structure électronique. Par conséquent, elle est utilisée pour la relaxation de la structure complète, tandis que la HSE06 est utilisée pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques. Les interactions électron-ions ont été décrites par des pseudopotentiels PAW [16, 75]. Les pseudopotentiels ont été générés dans les configurations d'électrons de valence [Ar]3d<sup>10</sup>4p<sup>1</sup> pour l'atome de cuivre, [Ar] 5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup> pour l'indium, [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup> pour le gallium et [Ar] 4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup> pour le sélénium. Avec des rayons de cœur respectivement de : 1,312 ; 1,677 ; 1,217 ; 1,164 Å. Ces calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450 eV pour le CuInSe<sub>2</sub> et 500 eV pour le CuGaSe<sub>2</sub>. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues

numériquement dans des grilles Monkhorst-Pack [105] de  $8 \times 8 \times 8$  et  $6 \times 6 \times 6$  tridimensionnelles, respectivement. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à  $10^{-6}$  eV. L'optimisation de la structure a été réalisée avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à  $0,01$  eV/Å.

## 4.2.2 Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Pour cela, les mailles primitives (Figure 4.1.1) de paramètre  $a = 5,78$  et  $5,61$  Å et  $c = 11,61$  et  $11,00$  Å [65] des  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement, ont été employées. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [107] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (4.2.1)$$

Avec  $E$  : énergie totale,  $E_0$  : énergie de l'état fondamental,  $B$  : module de compression,  $B'$  : dérivée première du module de compression,  $V$  : volume de la maille et  $V_0$  : volume initial de la maille.

### Longueurs de liaison

Les liaisons chimiques sont formées à l'état d'énergie minimale, où la distance entre les noyaux atomiques est la longueur de la liaison. Cette dernière élucide l'effet de la séparation du champ cristallin et de la polarisation de charge. Du fait que la formule chimique de la structure chalcopirite a deux cations distincts ( $A \neq B$ ), l'anion acquiert une nouvelle position d'équilibre. Cette nouvelle position est appelée déplacement d'anions qui est la principale cause de l'alternance des liaisons ( $d_{AC} \neq d_{BC}$ ). Ce déplacement est dû à l'effet d'électronégativité de l'anion.

$d_{AC}$  et  $d_{BC}$  sont les distances entre deux proches voisins dans la maille chalcopirite et sont données alors par les relations :

$$d_{AC} = a \left[ u^2 + \frac{(1 + \eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.2)$$

$$d_{BC} = a \left[ \left( u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{(1 + \eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.3)$$

Où  $\eta = c/2a$  est la distorsion de la maille élémentaire suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ .

Après avoir optimisé les structures des composés CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>, les valeurs calculées des paramètres de réseau ( $a$ ), le paramètre de distorsion tétragonale ( $c/a$ ) le volume  $V$  et la longueur de liaison obtenus par la PBEsol sont listées dans le Tableau 4.2. Les résultats sont comparés à d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.

Tableau 4.2 : Paramètres structuraux des chalcopyrites CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> ( $\overline{142d} - D_{2d}^{12} - 122$ ) pur.

		$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_{\text{Cu-Se}}$ (Å)	$d_{\text{In-Se}}$ (Å)
CuInSe <sub>2</sub>							
Expérimental		5,78 <sup>a</sup>	11,61 <sup>a</sup>	2,008	193,90	2,459 <sup>a</sup>	2,598 <sup>a</sup>
		5,73 <sup>b</sup>	11,55 <sup>b</sup>	2,014	172,20	2,484 <sup>c</sup>	2,586 <sup>c</sup>
Ce Travail	PBEsol	5,77	11,62	2,012	193,96	2,398	2,625
	FLAPW <sup>d</sup>	5,75	11,40	1,984	188,50	2,450	2,540
Théorie	USPP	5,87 <sup>e</sup>	11,79 <sup>e</sup>	2,006	203,43	2,431 <sup>f</sup>	2,626 <sup>f</sup>
CuGaSe <sub>2</sub>							
Expérimental		5,610 <sup>a</sup>	11,00 <sup>a</sup>	1,960	173,0	2,387 <sup>a</sup>	2,417 <sup>a</sup>
		5,596 <sup>g</sup>	11,003 <sup>g</sup>	1,966	172,2	-	-
Ce Travail	PBEsol	5,588	11,267	1,986	173,29	2,387	2,441
	FLAPW <sup>h</sup>	5,542	10,840	1,955	166,4	-	-
Théorie	PP <sup>i</sup>	5,681	11,209	1,973	181,0	2,435	2,471

<sup>a</sup>Ref. [65]; <sup>b</sup>Ref. [142]; <sup>c</sup>Ref. [25]; <sup>d</sup>Ref. [18]

<sup>e</sup>Ref. [32]; <sup>f</sup>Ref. [93]; <sup>g</sup>Ref. [1]

<sup>h</sup>Ref. [15]; <sup>i</sup>Ref. [157]

Pour le CuInSe<sub>2</sub> l'approximation PBEsol surestime les paramètres de maille  $c$  et  $c/a$  d'environ 0,12 % et 0,19 % respectivement. Tandis que le paramètre  $a$  est sous-estimé d'environ 0,05 %. Outre pour le CuGaSe<sub>2</sub>, la déviation des paramètres de maille est de 1,12 %, 2,42 % et pour le rapport  $c/a$  c'est 1,22 % par rapport aux valeurs expérimentales

Dans les matériaux à formule chimique ABC<sub>2</sub>, Il existe deux types de liaison  $A-C$  et  $B-C$ . Dans le composé CuInSe<sub>2</sub> on a la liaison Cu-Se et l'autre est la liaison In-Se. Pour le CuGaSe<sub>2</sub> c'est Cu-Se et Ga-Se.

Pour le CuInSe<sub>2</sub>, la longueur de liaison Cu-Se est de 2,398 Å. D'autre part, la longueur de la liaison In-Se est de 2,625 Å. Les longueurs de liaison pour le CuGaSe<sub>2</sub>, Cu-Se et Ga-Se sont 2,387 et 2,441 Å, respectivement. Le désaccord est d'environ 0,9 % pour la liaison Ga-Se tandis que Cu-Se était parfaitement reproduite. La déviation du paramètre de maille est de 0,39 % et pour le rapport  $c/a$  c'est 1,3 %.

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour les paramètres de réseau d'équilibre, les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBEsol sont les plus proches des valeurs expérimentales, ce qui montre l'importance et l'accord avec ce qui est connu pour cette fonctionnelle dans la prédiction de ces paramètres dans les matériaux solides.

### 4.2.3 Propriétés électroniques

#### – Densité d'état (DOS)

La fonctionnelle PBEsol est bien connu pour sous-estimer l'énergie de gap. Pour cela nous avons utilisé la fonctionnelle hybride HSE06, une fonctionnelle connue pour sa bonne description des structures électroniques des semiconducteurs et des isolants, pour calculer les structures électroniques des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Les Figures 4.2.1 et 4.2.2, tracées en utilisant xmgrace [144], montrent les densités d'états totaux (TDOS) et projetées (PDOS) en fonction de l'énergie dans l'unité d'eV. Le niveau de Fermi est fixé à zéro dans le TDOS et PDOS et marqué par une ligne horizontale pointillée.

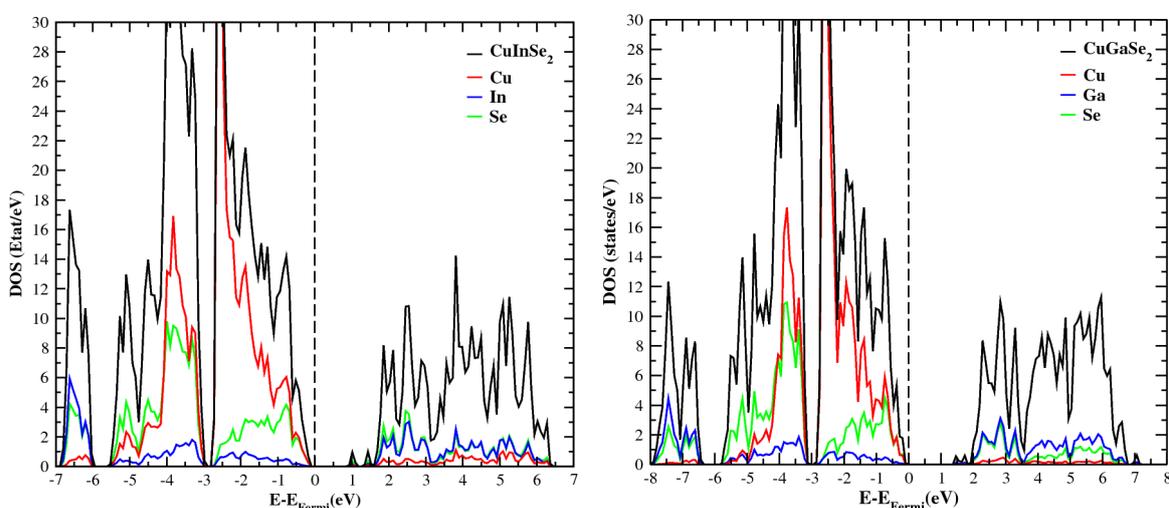


FIGURE 4.2.1 : Densités d'états électroniques totales et partielles des composés  $\text{CuInSe}_2$  (à gauche) et  $\text{CuGaSe}_2$  (à droite) purs calculées par HSE06.

Il est clair que les deux composés sont des semiconducteurs de type p. Le haut de la bande de valence est dominé principalement par les états Cu 3d et Se 4p (Figure 4.2.2) dans le haut de la bande de valence allant de -3 eV jusqu'au niveau de Fermi. Il y a une hybridation entre les états de valence Cu 3d et Se 4p. Le minimum de la bande de conduction est dominée par les états In 5s comme indiqué dans la Figure 4.2.2 (a) (Ga 4s pour le  $\text{CuGaSe}_2$  dans la Figure 4.2.2 (b)) et Se 4p. Les énergies de gap calculée avec HSE06 des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont 0,8 et 1,46 eV respectivement. A titre de comparaison, nous rappelons ici que le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$  ont des énergies de gap expérimentales de 1,04 et 1,68 eV [92] respectivement. Les semiconducteurs  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont non-magnétiques.

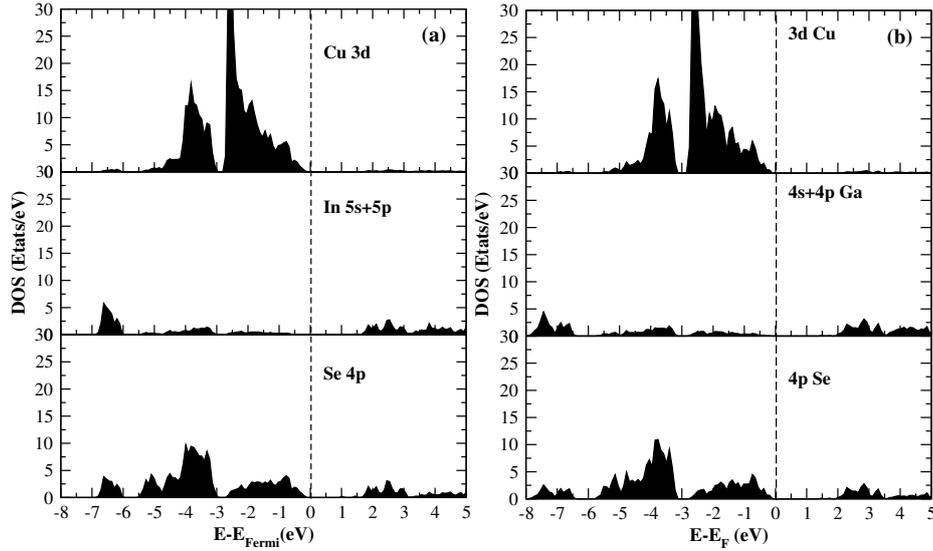


FIGURE 4.2.2 : Densités d'états électroniques projetées du a)  $\text{CuInSe}_2$  et b)  $\text{CuGaSe}_2$  purs calculées par HSE06.

#### – Densité de charge électronique

Il est bien connu que la nature du caractère de liaison dépend fortement des densités de charge ; son calcul nous donne des informations sur la nature des liaisons et la polarisation de charge. Par conséquent, le caractère covalent ou ionique dans le composé peut être facilement déterminé. Nous avons calculé la distribution de charge des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  dans leur structure d'équilibre (BCT), en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06. Sur la Figure 4.2.3, nous représentons les densités de charge électroniques des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  selon le plan (110) visualisées à l'aide du logiciel libre VESTA. Les contours sont linéairement espacés, les zones pleines centrales désignent les noyaux atomiques, où la densité de charge varie rapidement.

Selon la Figure 4.2.3, les liaisons ioniques et covalentes sont présentes le long des liaisons In-Se/Ga-Se et Cu-Se, respectivement, dans les systèmes  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Les électrons sont attirés vers l'atome Se et s'éloignent de l'atome In/Ga dans la liaison In/Ga-Se, reflétant une nature plus ionique, tandis que la charge plus uniformément distribuée dans la liaison Cu-Se indique une nature plus covalente. Nous pouvons voir que le maximum de charge se rapproche de l'atome de Se. Cependant, l'atome de cuivre contribue significativement à la charge dans la bande de valence supérieure. L'espace bleu restant est vide, avec une charge électronique assez faible, comme indiqué sur l'échelle adjacente.

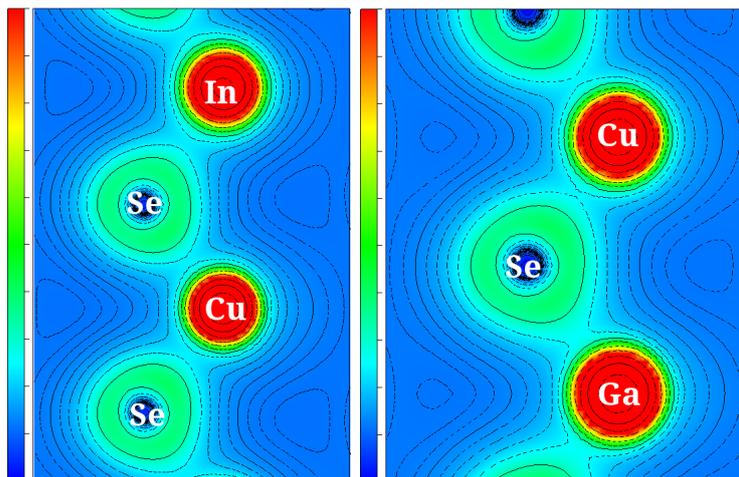


FIGURE 4.2.3 : Contours des densités de charge électroniques des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  dans le plan (110).

### 4.3 Étude des chalcopyrites $\text{CuInSe}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ substitués métaux de transition 3d

Le but central du semiconducteur dilué est de trouver de nouveaux matériaux qui présentent une bande intermédiaire. Des matériaux ont été rapportés comprenant le  $\text{CuInS}_2$ , le  $\text{CuGaS}_2$  et le  $\text{CuAlS}_2$ , qui ont aussi la possibilité d'être dopés aux métaux de transition [98, 112, 152]. Les absorbeurs dont l'énergie de gap est supérieure à 1,14 eV peuvent, en principe, être candidats à contenir une bande intermédiaire. Le  $\text{CuInSe}_2$  a une bande interdite relativement étroite de 1,04 eV, ce qui n'est pas approprié pour l'application des cellules à bande intermédiaire mais la substitution par les métaux de transition est connue pour apporter de nouvelles propriétés aux semiconducteurs qui est probablement approprié à d'autres applications.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'effet de l'incorporation des métaux de transition sur les propriétés structurales, électroniques magnétiques et optiques des semiconducteurs  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ .

Dans les chalcopyrites  $\text{CuBSe}_2$  ( $B = \text{In}, \text{Ga}$ ), les quatre atomes Se proche-voisins autour de l'atome de B forment un champ cristallin tétraédrique. Les ions M substituent l'atome de B dans les  $\text{CuBSe}_2$  et sont donc situés dans un environnement de champ cristallin tétraédrique. Basé sur la théorie du champ cristallin, l'orbital 3d dégénérée quintuple de M s'éclate en deux niveaux d'énergie principaux (Figure 4.3.1) :  $e$  ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) et  $t_2$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ ). En outre et pour la commodité, il est courant de prendre le  $\text{CuBSe}_2$  comme composé ionique où l'atome de B a la charge formelle de  $B^{3+}$ .

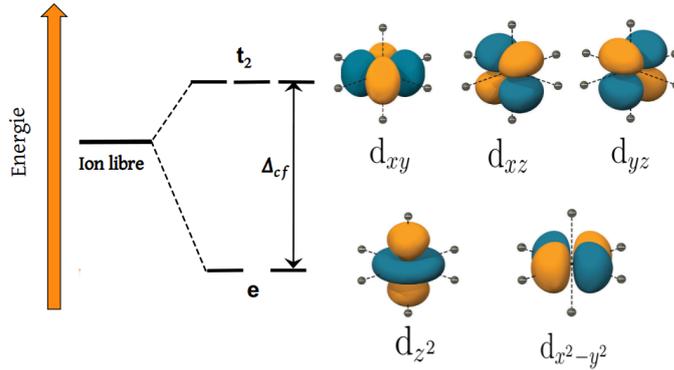


FIGURE 4.3.1 : Représentation schématique de l'éclatement des orbitales d de l'ion de métal de transition dans un champ cristallin tétraédrique.

La substitution de B par M conduit à un état d'oxydation M<sup>3+</sup>, avec le nombre d'électrons d étant Sc<sup>3+</sup>(d<sup>0</sup>), Ti<sup>3+</sup>(d<sup>1</sup>), V<sup>3+</sup>(d<sup>2</sup>), Cr<sup>3+</sup>(d<sup>3</sup>), Mn<sup>3+</sup>(d<sup>4</sup>), Fe<sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>), Co<sup>3+</sup>(d<sup>6</sup>) et Ni<sup>3+</sup>(d<sup>7</sup>), Zn<sup>3+</sup>(d<sup>10</sup>), comme listés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Configurations électroniques de base des ions (triplement ionisés).

Ions	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	Zn <sup>3+</sup>
Configuration	3d <sup>0</sup>	3d <sup>1</sup>	3d <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup>	3d <sup>4</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup>	3d <sup>10</sup>

L'éclatement orbital dans le champ cristallin tétraédrique combiné avec le PDOS des M 3d mène à des occupations orbitales : Sc<sup>3+</sup>3d<sup>0</sup> : e<sup>0↑</sup>t<sub>2</sub><sup>0↑</sup>, Ti<sup>3+</sup>3d<sup>1</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>0↑</sup>, V<sup>3+</sup>3d<sup>2</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>0↑</sup>, Cr<sup>3+</sup>3d<sup>3</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>1↑</sup>, Mn<sup>3+</sup>3d<sup>4</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>2↑</sup>, Fe<sup>3+</sup>3d<sup>5</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>3↑</sup>, Co<sup>3+</sup>3d<sup>6</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>3↑</sup>e<sup>↓</sup>, Ni<sup>3+</sup>3d<sup>7</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>3↑</sup>e<sup>2↓</sup>, Zn<sup>3+</sup>3d<sup>10</sup> : e<sup>2↑</sup>t<sub>2</sub><sup>3↑</sup>e<sup>2↓</sup>t<sub>2</sub><sup>3↓</sup>, comme représenté schématiquement sur la Figure 4.3.2. Ces occupations orbitales indiquent que l'éclatement du champ cristallin du e et t<sub>2</sub> est petit et donc l'occupation orbitale des électrons d suit la règle de Hund.

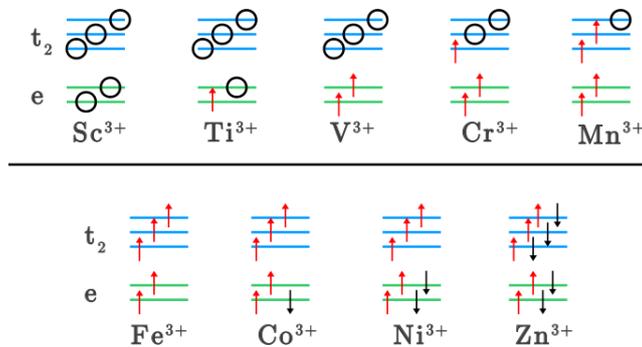


Figure 4.3.2 : Représentation schématique des ions substitués et leurs configurations haut spin.

### 4.3.1 Enthalpies de formation

Pour explorer la stabilité énergétique des systèmes  $\text{CuB}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$  où  $B = \text{In}$  ou  $\text{Ga}$  et  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ , nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations en utilisant la formule suivante :

$$\Delta E_f = E_{\text{CuB}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2} - E_{\text{CuBSe}_2} - E_M^{\text{solid}} + E_B^{\text{solid}} \quad (4.3.1)$$

Aux conditions température 0 K et pression 0 Pa, les enthalpies et les énergies de formations sont identiques. C'est à-dire  $\Delta E_f = \Delta H_f$ . Où  $E_{\text{CuB}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2}$ ,  $E_{\text{CuBSe}_2}$ ,  $E_M$  et  $E_B$  sont les énergies totales de la cellule unitaire avec et sans défaut et les énergies totales de l'état fondamental des solides métaux de transition 3d et l'élément B ( $B = \text{In}$  ou  $\text{Ga}$ ), respectivement. Pour le calcul de l'énergie totale, les éléments relatifs sont pris comme listés dans le Tableau 4.4.

Table 4.4 : Énergies totales par atome de la phase de l'élément pur calculées par PBEsol.

Élément	Groupe d'espace	Structure	$E$ (eV)
Ga	Cmca	orthorhombic	-0,390
In	I4/mmm	tétraplanaire	-1,120
Sc	P6 <sub>3</sub> /mmc	hcp	-12,581
Ti	P6 <sub>3</sub> /mmc	hcp	-15,548
V	Im-3m	bcc	-8,870
Cr	Im-3m	bcc	-9,233
Mn	Im-3m	bcc	-8,316
Fe	Im-3m	bcc	-14,657
Co	P6 <sub>3</sub> /mmc	hcp	-11,702
Ni	Fm3m	fcc	-3,883
Zn	P6 <sub>3</sub> /mmc	hcp	-2,563

<sup>a</sup>Ref. [59]

### 4.3.2 $\text{CuInSe}_2$ substitué métaux de transition 3d

#### 4.3.2.1 Détails de calcul

Toujours dans le cadre de la DFT on a choisi d'utiliser la fonctionnelle GGA-PBEsol [115] pour effectuer les calculs des systèmes  $\text{CuIn}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) car les composés d'éléments 3d sont mieux décrits par les fonctionnelles GGA [22]. Ces fonctionnelles non empiriques peuvent être des extrapolations contrôlées loin des systèmes connus, et ainsi leur fiabilité pour de nouveaux systèmes et propriétés peut souvent être prédite, ou au moins comprise. Nous avons utilisé une concentration de 25 % avec une stœchiométrie  $\text{Cu}_4\text{In}_3\text{MSe}_8$ . Les pseudopotentiels des atomes des métaux de transition utilisés sont présentés dans le Tableau 4.5.

Table 4.5 : Différentes caractéristiques des pseudopotentiels utilisés.

Élément	Config. électronique	Nb. d'électrons de valence	Rayon de cœur (Å)
Sc	$3d^1 4s^2$	3	1,588
Ti	$3d^2 4s^2$	4	1,323
V	$3d^3 4s^2$	5	1,323
Cr	$3d^5 4s^1$	6	1,323
Mn	$3d^5 4s^2$	7	1,323
Fe	$3d^6 4s^2$	8	1,302
Co	$3d^7 4s^2$	9	1,302
Ni	$3d^8 4s^2$	10	1,286
Zn	$3d^{10} 4s^2$	12	1,270

Les cellules de  $\text{CuInSe}_2$  substitué métal de transition 3d considérée dans le présent travail sont respectivement montrées sur la Figure 4.3.3 (a) et (b). Nous avons sélectionné les sites favorables des atomes de métaux de transition M (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) après avoir effectué des calculs d'énergies totales pour toutes les situations possibles et pris celles correspondant à l'énergie totale minimale.

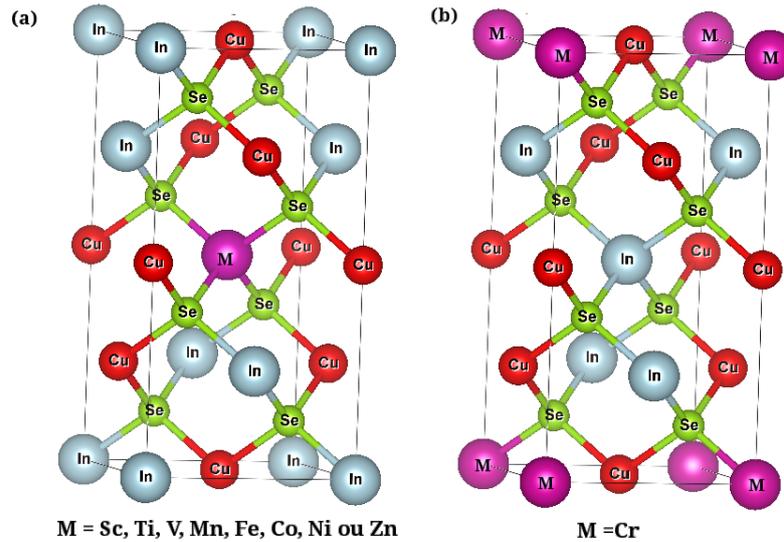


FIGURE 4.3.3 : Modèles de la cellule du  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  considéré dans le présent travail.

Avant de se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, on ajuste la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k). L'échantillonnage de la zone de Brillouin pour chaque système est basé sur les grilles listées dans le Tableau 4.6 et générées de points k automatique suivant la méthode de Monkhorst et Pack [105]. Nous avons considéré une énergie de cut-off de 450 eV.

Table 4.6 : k point utilisé pour chaque système.

<i>Matériau</i>	<i>k points</i>
CuInSe <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuIn <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuIn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuIn <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuIn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuIn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuIn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	11 × 11 × 11
CuIn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	11 × 11 × 11
CuIn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuIn <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8

### 4.3.2.2 Enthalpies de formation

Les enthalpies de formation des systèmes calculées à partir de l'équation (4.3.1) par l'approximation PBEsol sont regroupées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Énergies de formation des systèmes substitués métaux de transition 3d calculées par PBEsol.

Système	$\Delta E_f$ (eV)
CuIn <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-1,67
CuIn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,10
CuIn <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,94
CuIn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,50
CuIn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,24
CuIn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,64
CuIn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,867
CuIn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,74
CuIn <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,49

À partir du Tableau 4.7, les enthalpies de formation pour les systèmes CuInSe<sub>2</sub> substitués Sc et Ti prennent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité énergétique de ces composés. Les cas présentant des enthalpies de formation faible et positive indiquant que le composé substitué pourrait subir une ségrégation à d'autres phases à 0 K, mais serait stabilisé par l'entropie à des températures plus élevées (environ 10<sup>3</sup>K) [124]. Le minéral CuFeS<sub>2</sub> a le Fe comme élément constitutif, ce qui signifie que les chalcopyrites de type I – III – VI<sub>2</sub> peut être considérée comme capables de contenir des éléments de transition.

### 4.3.2.3 Propriétés structurales

Pour le calcul des propriétés structurales, on a choisi l'utilisation de l'approximation PBEsol implémentée dans le code de calcul VASP. Les valeurs calculées des paramètres de réseau ( $a$ ), le paramètre de distorsion tétragonale ( $c/a$ ) le volume  $V$  et la longueur de liaison obtenus par la PBEsol pour les systèmes CuInSe<sub>2</sub> et CuIn<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> sont listées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Paramètres structuraux calculés en utilisant PBEsol pour les systèmes CuInSe<sub>2</sub> et CuIn<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn).

Matériau		$a$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_{\text{Cu-Se}}$ (Å)	$d_{\text{In-Se}}$ (Å)	$d_{\text{M-Se}}$ (Å)
CuInSe <sub>2</sub>	Expérimental	5,780	2,008	193,935	2,459	2,598	-
	Ce travail	5,777	2,012	194,019	2,398	2,625	-
CuIn <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,760	2,014	192,592	2,400	2,616 - 2,623	2,577
CuIn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,729	2,020	190,043	2,406 - 2,388	2,647 - 2,632	2,454
CuIn <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,708	2,013	187,267	2,402 - 2,384	2,650 - 2,633	2,373
CuIn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,702	2,000	185,511	2,413 - 2,399	2,647 - 2,635	2,323
CuIn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,701	1,983	183,783	2,407 - 2,393	2,639 - 2,635	2,288
CuIn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,703	1,967	182,547	2,389 - 2,380	2,630 - 2,636	2,274
CuIn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,705	1,963	182,365	2,386 - 2,382	2,623 - 2,639	2,281
CuIn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,692	1,980	182,627	2,378 - 2,383	2,608 - 2,640	2,315
CuIn <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,716	2,009	187,608	2,379 - 2,393	2,595 - 2,639	2,463

### 4.3.2.4 Propriétés électroniques

#### – Densité d'états (DOS)

Dans les Figures 4.3.4 et 4.3.6 nous présentons les densités d'états totales et projetées (DOS et PDOS) des systèmes CuIn<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) comparées à celle du CuInSe<sub>2</sub> pur.

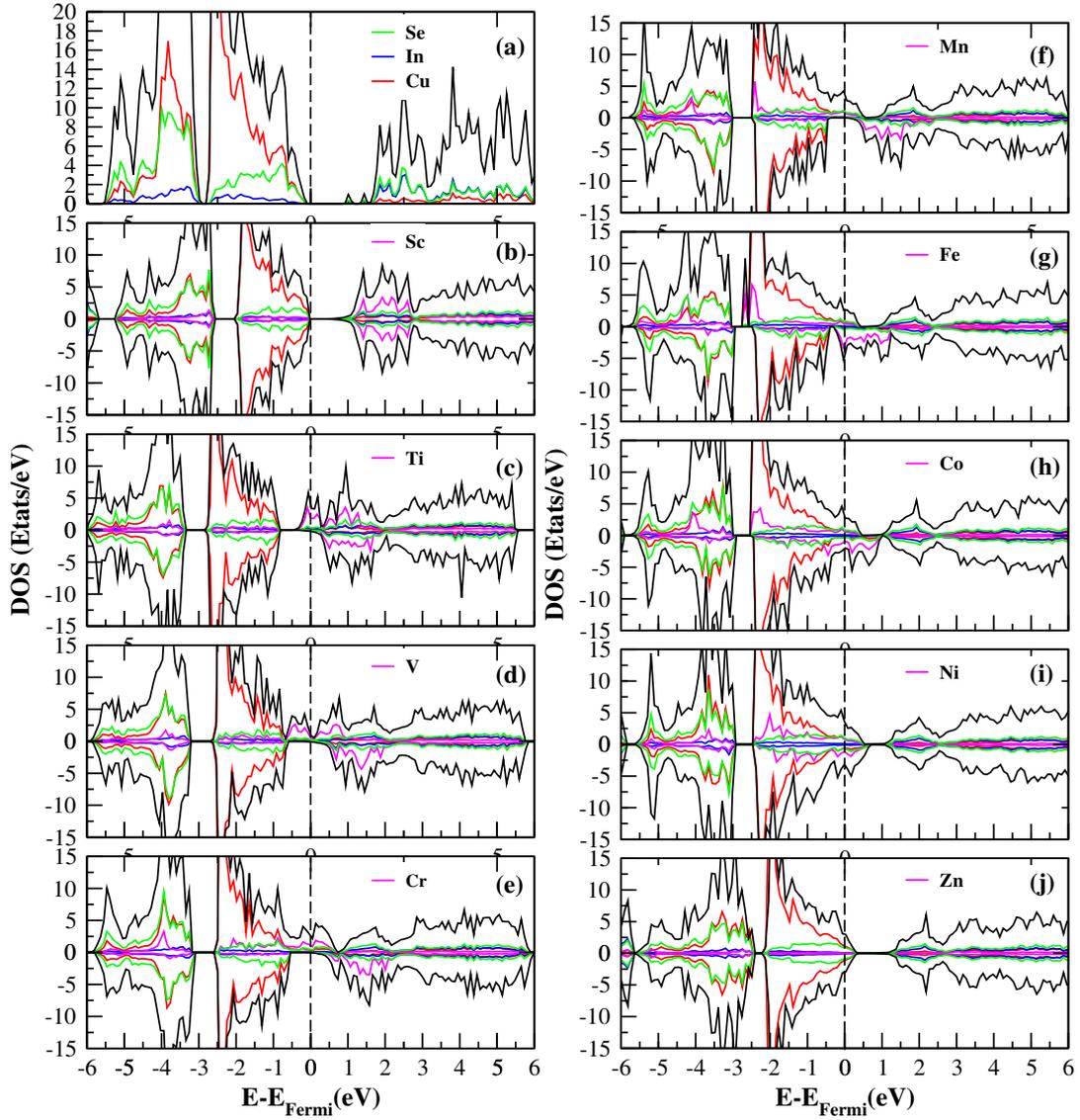


FIGURE 4.3.4 : Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées des systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) obtenues par PBEsol.

D'après la Figure 4.3.4 (b) où  $\text{M} = \text{Sc}$ , l'alliage  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur non magnétique puisque les densités d'états spin-up et spin-down sont identiques avec un gap de 0,67 eV. Le scandium apporte 3 électrons de valence pour substituer 3 d'indium. Ainsi les états Sc-3d, comme indiqué dans la Figure 4.3.6 (a), sont complètement inoccupés et dominent la bande de conduction. Le fait que la PBEsol a prédit que le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur ça nous a permis d'utiliser la HSE06 pour recalculer sa densité d'état présentée dans la Figure 4.3.5.

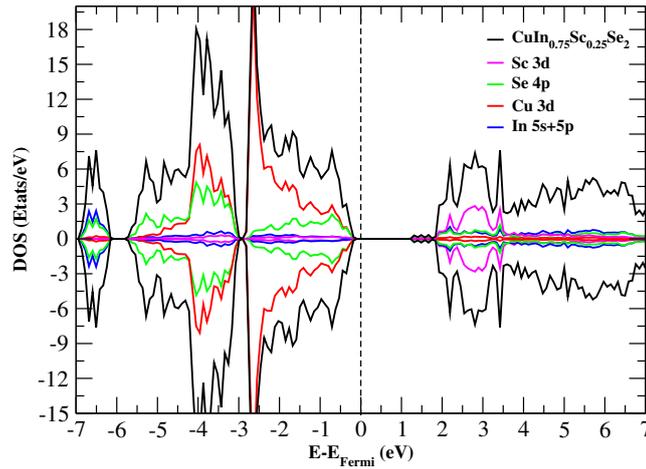


FIGURE 4.3.5 : Densités d'états électroniques totale et partielle du  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  obtenues par HSE06.

D'après la Figure 4.3.5 on remarque bien l'élargissement du gap qui est d'environ 1,40 eV. Cette valeur rend le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  un semiconducteur adaptable au spectre solaire (1,4 - 1,6 eV).

La substitution par l'atome  $\mathbf{M} = \mathbf{Ti}$ ,  $\mathbf{Cr}$  et  $\mathbf{Mn}$  (Figure 4.3.4 (c), (e) et (f)) qui ont des électrons non appariés dans leurs orbitales 3d incomplètement remplies conduirait à la magnétisation de la structure. Le déséquilibre dans la DOS entre les électrons spin-up et spin-down est évident. C'est une caractéristique semi-métallique, car les états spin-up traversent le niveau de Fermi, indiquant la métallicité, tandis que les états spin-down sont semi-conductrices. Lorsqu'on substitue un atome d'In ayant 3 électrons par les atomes Ti, Cr ou Mn, on apporte 4, 6 et 7 électrons respectivement, on implique un niveau de Fermi coupant les niveaux 3d du Ti, Cr et Mn dans le canal spin up (Figure 4.3.6 (b), (d) et (e)). On note que les états spin-up au niveau de Fermi sont dus aux états Ti-3d pour le système  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  tandis que pour le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  et le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$  c'est le résultat de l'hybridation Cu-3d + Se-4p avec Cr-3d et Mn-3d respectivement.

Dans le cas  $\mathbf{M} = \mathbf{V}$ , les états V-3d dominent la direction spin-up entre -0,8 et 1 eV dans la Figure 4.3.4 (d) et la Figure 4.3.6 (c). Ces états sont complètement remplis d'électrons. Le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur magnétique dilué puisqu'il y a une asymétrie au niveau de la bande de valence.

Pour le système  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\mathbf{M} = \mathbf{Fe}$ ), la DOS (Figure 4.3.5 (g)) montre clairement que les états spin-down figurant dans le gap sont originaires des états de l'atome Fe. La Figure 4.3.6 (f) confirme que ce sont les états Fe-3d. Il est également constaté que les états spin-up au niveau de Fermi sont la conséquence des états hybrides Cu-3d, Se-4p et Fe-3d.

Dans le cas du  $\mathbf{M} = \mathbf{Co}$  ou  $\mathbf{Ni}$ , on constate que le niveau de Fermi est traversé par les deux canaux spin-up et spin-down et un décalage entre les bandes d'électrons

de spin majoritaire et les bandes de spin minoritaire. Le gap est rempli. Ceux sont des systèmes métalliques ferromagnétiques. Les états Co-3d sont dominants dans la région spin-down entre -0,5 et 1 eV tandis que les états spin-up au niveau de Fermi sont formés par l'interaction entre les états Cu-3d, Se-4p et Co-3d. D'autre part les états spin-down du système  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Se}_2$  au niveau de Fermi sont la contribution des états Cu-3d, Se-4p et Ni-3d.

Nous avons constaté que le  $\text{CuInSe}_2$  substitué V, Mn, Fe, Co, Ni, ne devrait pas avoir d'efficacité de conversion photovoltaïque. Cependant, il pourrait avoir des applications potentielles dans des dispositifs spintroniques.

Dans cas du  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\mathbf{M} = \mathbf{Zn}$ ) présenté dans la Figure 4.3.4 (j), la symétrie des états spin-up et spin-down est évidente avec un décalage de la bande de valence. Ce décalage est à cause de la localisation des états Zn-3d avec un pic au -6,5 eV (n'est pas présenté dans la Figure 4.3.6 (i)).

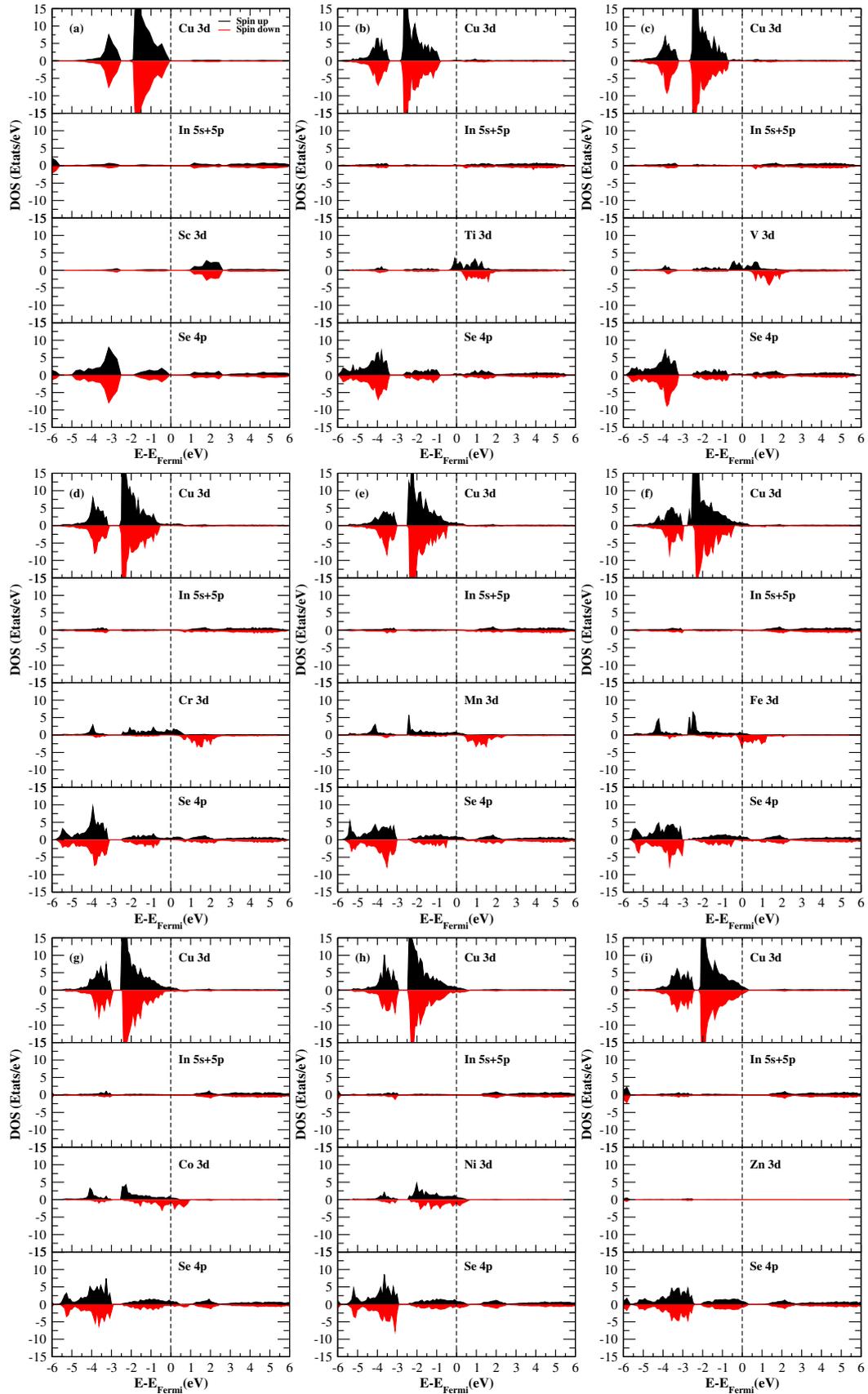


FIGURE 4.3.6 : Densités d'états projetées des systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ).

– *Densité de charge électronique*

Nous avons tracé la densité de charge dans le plan (110) pour les systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ). En analysant la Figure 4.3.7 on remarque que les deux types de liaisons (entre In-Se) et (entre Cu-Se) sont présents. Les électrons sont attirés vers l'atome Se et s'éloignent de l'atome In dans la liaison In-Se, reflétant une nature plus ionique. Les liaisons Cu-Se sont plus covalentes. L'hybridation entre les orbitales M-3d et Se-4p est observé favorise les liaisons covalentes à caractère ionique et ceci selon la répartition de la charge, puisque chaque atome possède un facteur d'électronégativité différent (Annexe B).

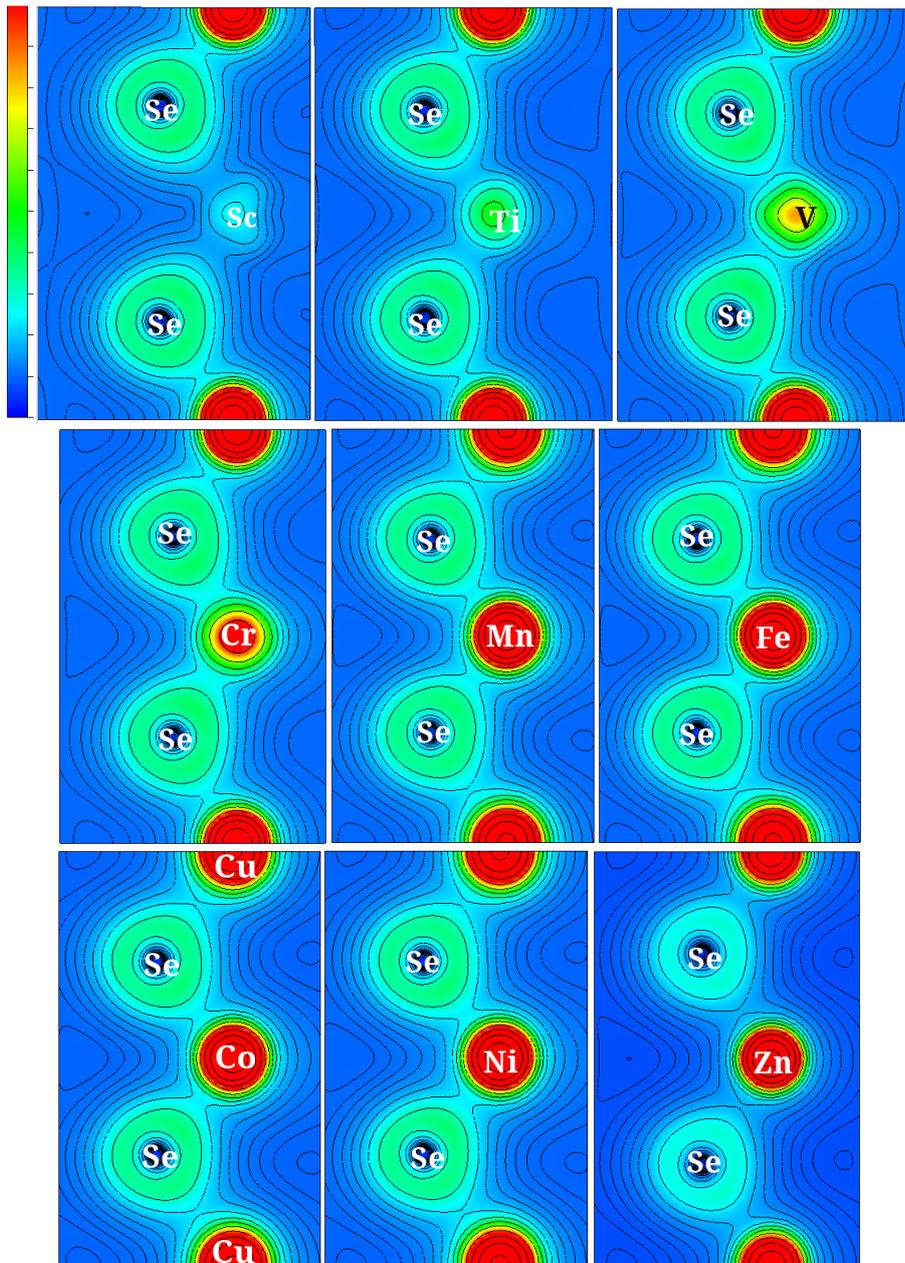


FIGURE 4.3.7 : Contour des densités de charge électroniques des systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ).

#### 4.3.2.5 Propriétés magnétiques

Nous notons les moments magnétiques calculés des systèmes CuIn<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni), qui ont montré des structures électroniques polarisées, dans le Tableau 4.9. Les moments magnétiques proviennent principalement des atomes M.

Tableau 4.9 : Moments magnétiques totaux ( $M_{tot}$ ) et locaux calculés en unité de ( $\mu B$ ) pour les systèmes CuIn<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni).

	Cu	In	Se	M	$M_{tot}$
CuIn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,004	0,020	-0,003	0,799	0,940
CuIn <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,008	0,023	-0,012	1,847	1,983
CuIn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,021	0,028	-0,020	2,841	2,996
CuIn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,006	0,028	0,000	3,421	4,000
CuIn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,027	0,017	0,027	2,776	3,593
CuIn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,021	0,010	0,026	1,646	2,291
CuIn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,024	0,004	0,023	0,538	0,993

Cependant, les moments magnétiques calculés des cas M = Ti, V, Cr et Mn sont en bon accord avec ce qui a été prédit dans le Tableau 4.3. Alors que pour les atomes de Fe, Co et Ni les moments sont plus petits, avec environ 3,65  $\mu B$ , 2,11  $\mu B$  et 1,06  $\mu B$ , respectivement. Cela peut être expliqué par l'effet d'hybridation des états Se-4p et Cu-3d avec les états 3d des ions Fe, Co et Ni, ce qui a fait que le moment magnétique s'est réduit dans le réseau quand ces atomes remplacent le site In.

#### 4.3.2.6 propriétés optiques

L'absorption optique est la méthode la plus directe pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) d'un matériau. Dans le processus d'absorption, un photon est absorbé par le semiconducteur. Si l'énergie du photon dépasse un certain seuil, il excite un électron de la bande de valence et passe à un niveau excité et non initialement occupé. Ce processus implique généralement une transition de bande en bande, comme un électron se déplace de la bande de valence (VB) dans la bande de conduction (CB).

En se basant sur les résultats de nos calculs de la structure électronique concernant le système CuIn<sub>0.75</sub>Sc<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>, nous présentons dans la Figures 4.3.8 les coefficients d'absorption optique du CuIn<sub>0.75</sub>Sc<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> et du CuInSe<sub>2</sub> calculés par la fonctionnelle HSE06 implémentée dans le code VASP.

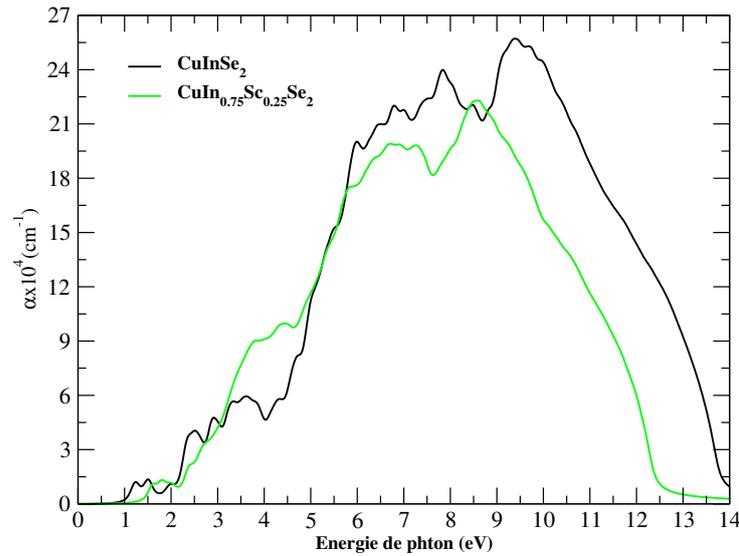


FIGURE 4.3.8 : Coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) du  $\text{CuInSe}_2$  et du  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  en fonction de l'énergie des photons.

À partir de la Figure 4.3.8, le seuil d'absorption du  $\text{CuInSe}_2$  est à 1,2 eV. Une augmentation maximum du  $\alpha$  jusqu'à 9,4 eV, ensuite une diminution jusqu'à 14 eV sont observées. Cela est en bon accord avec les résultats d'Alonso et al. [6]. Le seuil d'absorption est à 1,6 eV pour le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$ . Une valeur maximale du  $\alpha$  est observée à 8,5 eV. Le changement du seuil d'absorption du  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  par rapport à celui du  $\text{CuInSe}_2$  est dû à l'élargissement de la bande interdite ( $E_g$ ). Le système  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  montre une augmentation du coefficient  $\alpha$  dans l'intervalle [3, 5 eV]. Les coefficients d'absorption maximums des  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  sont de l'ordre de  $2,5 \times 10^5$  et  $2,2 \times 10^5$ , respectivement. Cela implique que le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un matériau prometteur pour l'application photovoltaïque.

### 4.3.3 $\text{CuGaSe}_2$ substitué métaux de transition 3d

Le  $\text{CuGaSe}_2$  a des propriétés optiques intéressantes. Dans le contexte de combiner le fort rendement de conversion et le coût modéré, il est intéressant de viser à absorber plus d'énergie solaire en réduisant ou en éliminant les effets de perte d'énergie. La recette pour identifier les matériaux à bande intermédiaire appropriés commence par regarder les impuretés qui introduisent des centres profonds dans la bande interdite du semiconducteur à une position appropriée pour créer finalement l'IB. Les métaux de transition sont connus d'avoir la capacité de créer des niveaux profonds qui peuvent ainsi conférer de nouvelles propriétés aux semiconducteurs, ce qui pourrait être pertinent pour l'IBSC.

## 4.3.3.1 Détail de calcul

Les matériaux  $\text{CuGa}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) ont été substitués métaux de transition avec une concentration de 25 % avec une stœchiométrie  $\text{Cu}_4\text{In}_3\text{MSe}_8$ . Dans ce cas, la concentration de l'atome  $M$  est de  $3,3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , ce qui est dans la plage optimale de  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ , de sorte que la recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH (Annexe A)) pourrait être supprimée [89]. Les cellules de  $\text{CuGaSe}_2$  substitué métal de transition 3d considérée dans le présent travail sont respectivement montrées sur la Figure 4.3.9 (a) et (b).

Les calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) ont été réalisés à l'aide de la fonctionnelle PBEsol. Les pseudopotentiels des atomes des métaux de transition utilisés sont présentés dans le Tableau 4.5.

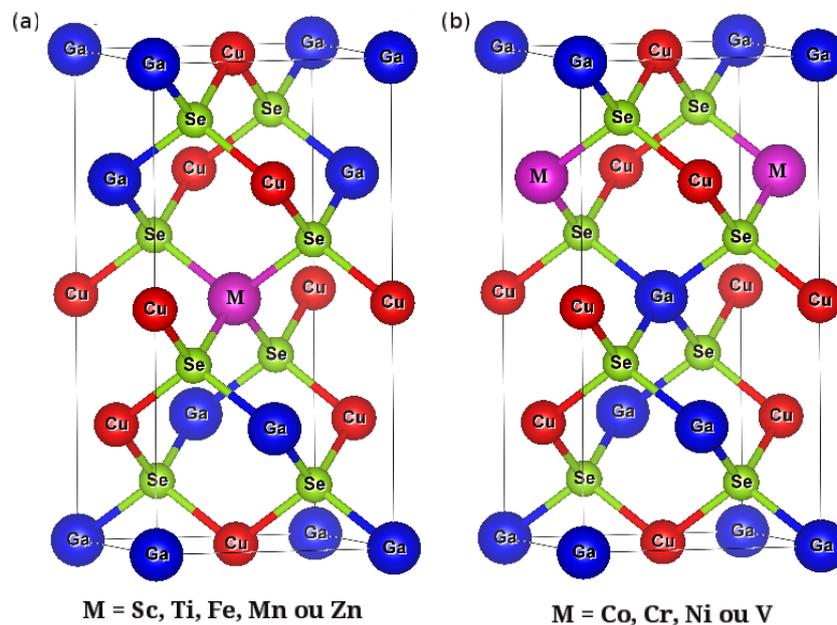


FIGURE 4.3.9 : Modèles de la cellule du  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  considérés dans le présent travail.

Les grilles de Monkhorst-Pack pour  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) sont énumérées dans le Tableau 4.10. Nous avons considéré une énergie de cut-off de 500 eV.

Table 4.10 : k point utilisé pour chaque système.

<i>Matériau</i>	<i>k points</i>
CuGaSe <sub>2</sub>	6 × 6 × 6
CuGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	7 × 7 × 7
CuGa <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuGa <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuGa <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8
CuGa <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuGa <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuGa <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuGa <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	9 × 9 × 9
CuGa <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	8 × 8 × 8

### 4.3.3.2 Enthalpies de formation

Les enthalpies de formation des systèmes calculées à partir de l'équation (4.6.1) avec l'approximation PBEsol sont regroupées dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Énergies de formation des systèmes substitués métaux de transition 3d.

Système	$\Delta E_f$ (eV)
CuGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-1,91
CuGa <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-0,38
CuGa <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,60
CuGa <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	-1,24
CuGa <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,02
CuGa <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,39
CuGa <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,57
CuGa <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	1,46
CuGa <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	0,20

À partir du Tableau 4.11, les enthalpies de formation pour les systèmes CuGaSe<sub>2</sub> substitués Sc, Ti ou Cr prennent des valeurs négatives indiquant des systèmes énergétiquement stables.

### 4.3.3.3 Propriétés structurales

Nous avons analysé les paramètres du réseau ( $a$  et  $c/a$ ), les volumes d'équilibres correspondants ( $V$ ) et les longueurs des liaisons des systèmes CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) et les résultats sont illustrés dans le Tableau 4.12.

### 4.3 Étude des chalcopyrites CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> substitués métaux de transition 3d

Tableau 4.12 : Paramètres structuraux calculés pour les systèmes CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn).

Matériau		$a$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_{\text{Cu-Se}}$ (Å)	$d_{\text{Ga-Se}}$ (Å)	$d_{\text{M-Se}}$ (Å)
CuGaSe <sub>2</sub>	Expérimental	5,610 <sup>a</sup>	1,960 <sup>a</sup>	173,000	2,387 <sup>b</sup>	2,417 <sup>b</sup>	-
	Ce travail	5,588	1,986	173,290	2,387	2,441	-
CuGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,604	2,015	177,370	2,398 - 2,397	2,433 - 2,443	2,564
CuGa <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,571	2,021	174,800	2,402 - 2,382	2,443 - 2,458	2,449
CuGa <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,548	2,015	172,109	2,396 - 2,398	2,461 - 2,450	2,367
CuGa <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,543	2,002	170,560	2,395	2,460 - 2,451	2,319
CuGa <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,538	1,985	168,739	2,387 - 2,385	2,450 - 2,451	2,284
CuGa <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,541	1,972	167,865	2,375	2,447 - 2,453	2,268
CuGa <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,532	1,979	167,555	2,372 - 2,379	2,439 - 2,438	2,274
CuGa <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,520	1,997	167,981	2,372 - 2,371	2,428	2,303
CuGa <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>		5,569	1,994	172,290	2,379	2,418 - 2,460	2,438

Lors de la substitution de l'atome Ga par les atomes des métaux de transition 3d dans le réseau hôte CuGaSe<sub>2</sub>, la distorsion du réseau se produit généralement en raison des différences du rayon ionique et de la valence électronique. Mais dans le présent travail, nous avons trouvé que les distorsions du réseau ne sont pas évidentes pour toute l'incorporation des atomes des métaux de transition 3d. La raison peut être parce que leurs rayons et les électronégativités sont très proches. Pour les systèmes CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) l'anion acquiert une position d'équilibre plus proche de l'atome substituant tandis que pour CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, Zn) l'anion est attiré vers l'atome Cu.

#### 4.3.3.4 Propriétés électroniques

##### – Densité d'états (DOS)

Nous avons utilisé les géométries d'équilibre des systèmes CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn) pour calculer leurs densités d'états électroniques totales (DOS) présentées dans la Figure 4.3.10 et projetées (PDOS) présentées dans la Figure 4.3.14 ; où nous avons montré la contribution de chaque atome.

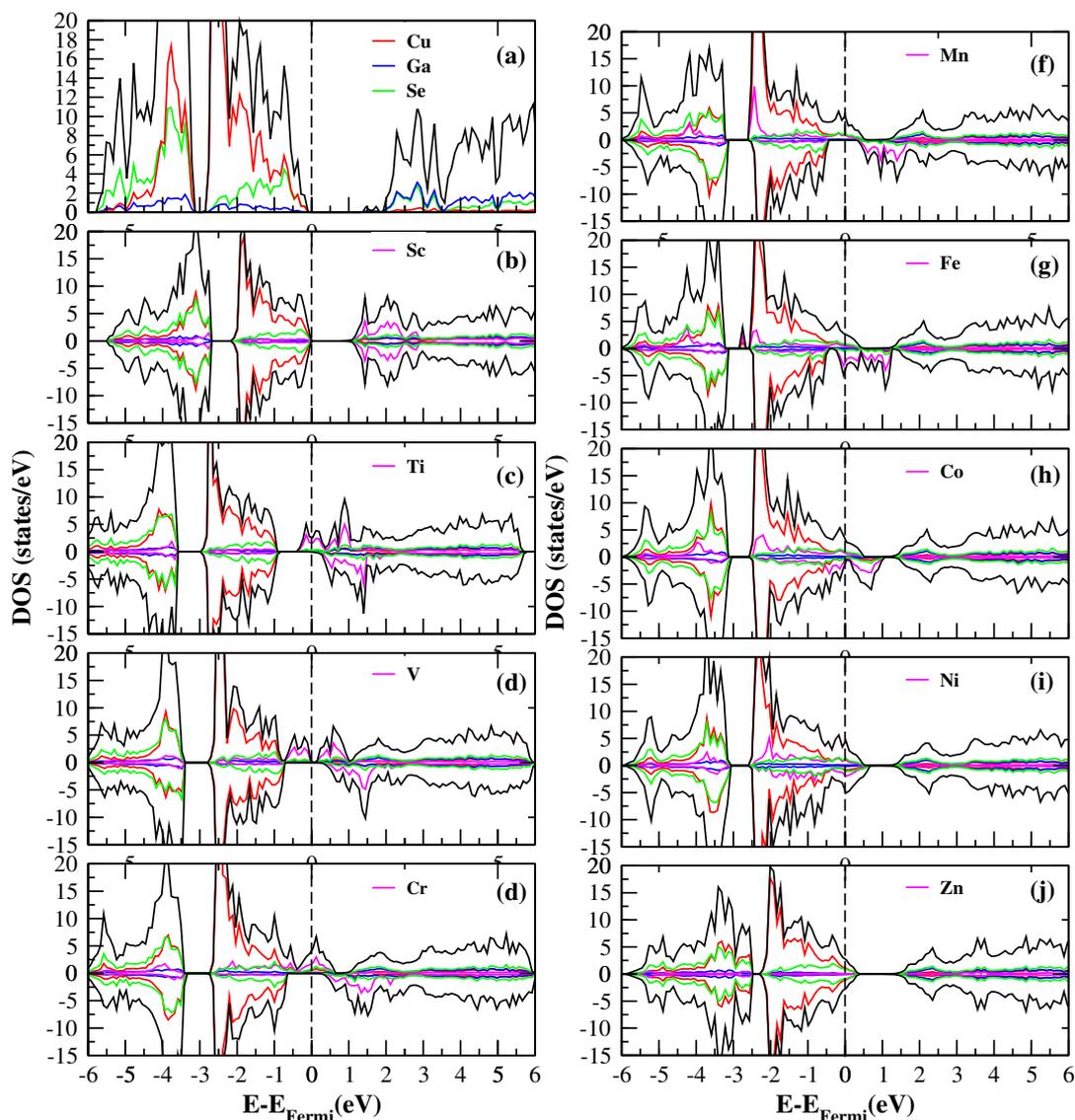


FIGURE 4.3.10 : Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées du  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) obtenues par PBEsol et du  $\text{CuGaSe}_2$ (a) obtenue par HSE06.

Dans le cas du  $\text{CuGaSe}_2$  substitué métaux de transition 3d, les états des atomes substituants M 3d sont un peu délocalisés. De plus, les largeurs de la bande interdite, de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) sont modifiées. Ces effets pourraient affecter les propriétés opto-électroniques du  $\text{CuGaSe}_2$ .

Le cas du  $M = \text{Sc}$  dans la Figure 4.3.10 (b), il n'y a pas de niveaux d'énergie d'impureté isolés distincts dans la bande interdite. L'alliage  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur avec une énergie de gap de 0,68 eV. La bande de valence est dominée par les états 3d du Cu avec une petite contribution des états 4p du Se. Les états Sc 3d dominent la bande de conduction (Figure 4.3.14 (a)). Le fait que le  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur nous avons recalculé sa densité d'état électronique (Figure 4.3.11) en utilisant la fonctionnelle HSE06 pour mieux placer les états électroniques des atomes

constituants.

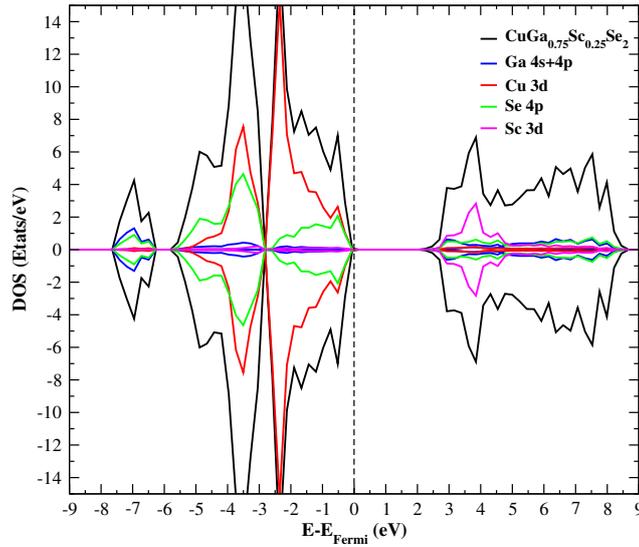


Figure 4.3.11 : Densités d'états électroniques totales et partielles du CuGa<sub>0.75</sub>Sc<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> obtenues par HSE06.

À partir de la Figure 4.3.11, il est clair que l'ajout d'un atome Sc n'a pas pu créer des états au niveau de Fermi, ce qui n'est donc pas utile pour le concept PV IB. Cependant, le changement de la valeur de l'énergie de gap est évident avec une valeur d'environ 2,27 eV ce qui va être plus adaptable aux conditions nécessaires pour créer un système à bande intermédiaire idéal (gap du semiconducteur hôte  $\geq 1,9$  eV).

Le changement le plus observé avec la substitution par les ions **M = Ti ou Cr** dans la Figure 4.3.10 (c) et (d) est l'apparition des états supplémentaires dans la bande interdite. des structures électroniques spin-polarisées ont été trouvées. Le niveau de Fermi est dominé par les états Ti-3d (Figure 4.3.14 (b)) du -0,4 eV au-dessus du haut de la bande de valence, l'atome de Ti incorporé a induit des états (3d) dans le gap intrinsèque créant une bande moitié remplie qui n'est pas complètement isolée de la bande de conduction. Une telle structure électronique est la signature d'un matériau semi-métallique (l'un des canaux de spin a une nature métallique et l'autre est semiconducteur). Le niveau de Fermi se place au-dessus du bas de la bande de conduction coupant les états Ti-3d dans le côté des spins majoritaires. Les états Cr-3d en dessous de -0,3 eV, s'hybrident complètement avec les états de la bande de valence BV, mais au-dessus de cette valeur apparaissent presque isolés dans le gap. L'IB est principalement formée des états Cr-3d, avec une petite contribution des états Se-4p proche-voisins comme on le voit sur la Figure 4.3.14 (d). L'IB n'est pas complètement isolée, pour cela nous avons diminué la concentration des atomes Ti et Cr jusqu'à 12 % avec une stœchiométrie Cu<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub>MSe<sub>16</sub> en utilisant la fonctionnelle SCAN [137] de la famille meta-GGA. C'est une fonctionnelle qui remplit toutes les contraintes connues que la densité exacte doit remplir. Il y a des indications que cette fonction est supérieure à la plupart des fonc-

tionnelles à gradient corrigé. Les cellules du  $\text{CuGaSe}_2$  substitué Ti ou Cr considérées sont montrées dans la Figure 4.3.12 (a) et (b) respectivement.

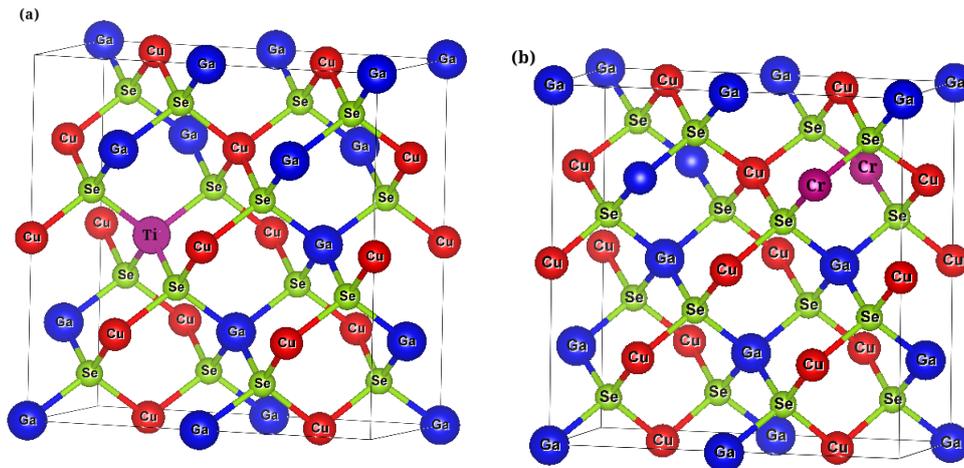


FIGURE 4.3.12 : Modèles de la cellule de 32 atomes du  $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Cr}$ ) utilisés.

La Figure 4.3.13 montre les densités d'états totales des systèmes  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  calculées par l'approximation SCAN.

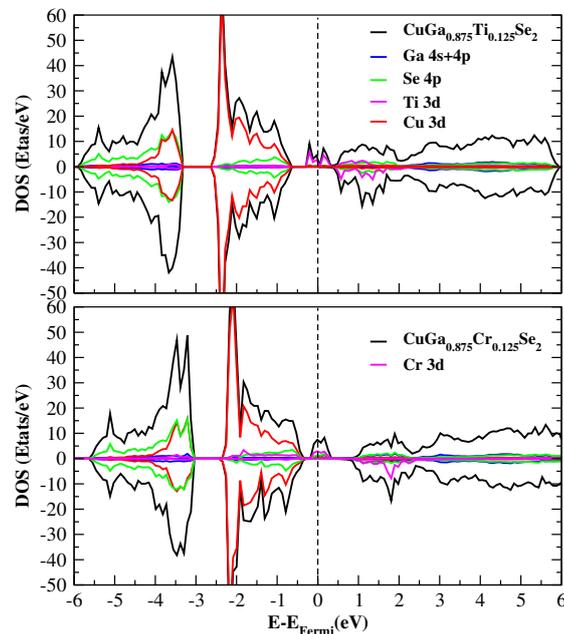


FIGURE 4.3.13 : Densités d'états électroniques totales et partielles spin-polarisées du obtenues avec  $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ) obtenues par SCAN.

Le changement le plus observé est l'isolation des états Ti-3d entre -0,28 et 0,30 eV pour  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et Cr-3d + Se-4p entre -0,17 et 0,33 eV dans la bande interdite. Il serait pertinent de considérer ce cas pour un schéma de bande intermédiaire.

Concernant les systèmes CuGa<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> et CuGa<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (**M = Mn ou Co**), la bande des spins majoritaires, près du niveau de Fermi, a un pic aigu (et sont donc partiellement occupés), caractéristique d'une bande étroite, tandis que les spins minoritaires sont proches du maximum de la bande de conduction (mais ils sont complètement inoccupés) avec un gap qui important dans le cas M = Mn. Ces systèmes sont des semi-métaux.

Les états de spin majoritaire du Mn s'hybride fortement avec les états Se-4p proches voisins près du niveau de Fermi. Pour les états spin minoritaire, une faible hybridation des niveaux de Mn-3d avec les niveaux Se-4p se trouve au minimum de la bande de conduction.

Pour l'alliage CuGa<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (**M = Fe**), de nouveaux états au niveau de Fermi dans l'intervalle [-0,5, 1,4 eV] dus principalement aux états Fe-3d dans la région spin-down et sont partiellement occupés. D'autre part, la partie supérieure de la bande de valence provient des états Fe-3d avec la contribution des états Se-4p dans la région du spin-up. Alors qu'au-dessus du niveau de Fermi et à partir de 1,4 eV la bande de conduction est dominée par les états Se-4p et Ga-4p. Dans ce cas, le gap est rempli avec une asymétrie au niveau de Fermi ce qui implique une structure électronique métallique ferromagnétique.

Le cas du **M = Ni**, dans la région spin-up au niveau de Fermi, une forte hybridation entre les états Cu-3d, Se-4p et Ni-3d. La même chose pour la région spin-down seulement les Ni-3d sont plus dominants (voir Figure 4.3.14 (h)). On remarque bien l'asymétrie au niveau de Fermi cela implique un système métallique ferromagnétique.

Ici, nous constatons aussi que le CuGaSe<sub>2</sub> substitué V, Mn, Fe, Co, Ni, ne devrait pas avoir d'efficacité de conversion photovoltaïque. Cependant, il pourrait avoir des applications potentielles dans des dispositifs spintroniques.

Finalement, **M = Zn**, on voit bien l'existence des états (Cu-3d + Se-4p) au niveau de Fermi. C'est une structure électronique métallique. Les états Zn-3d sont localisés (complètement occupés) dans la région [-6, -7eV] (ne figurent pas dans la Figure 4.3.14 (i)).

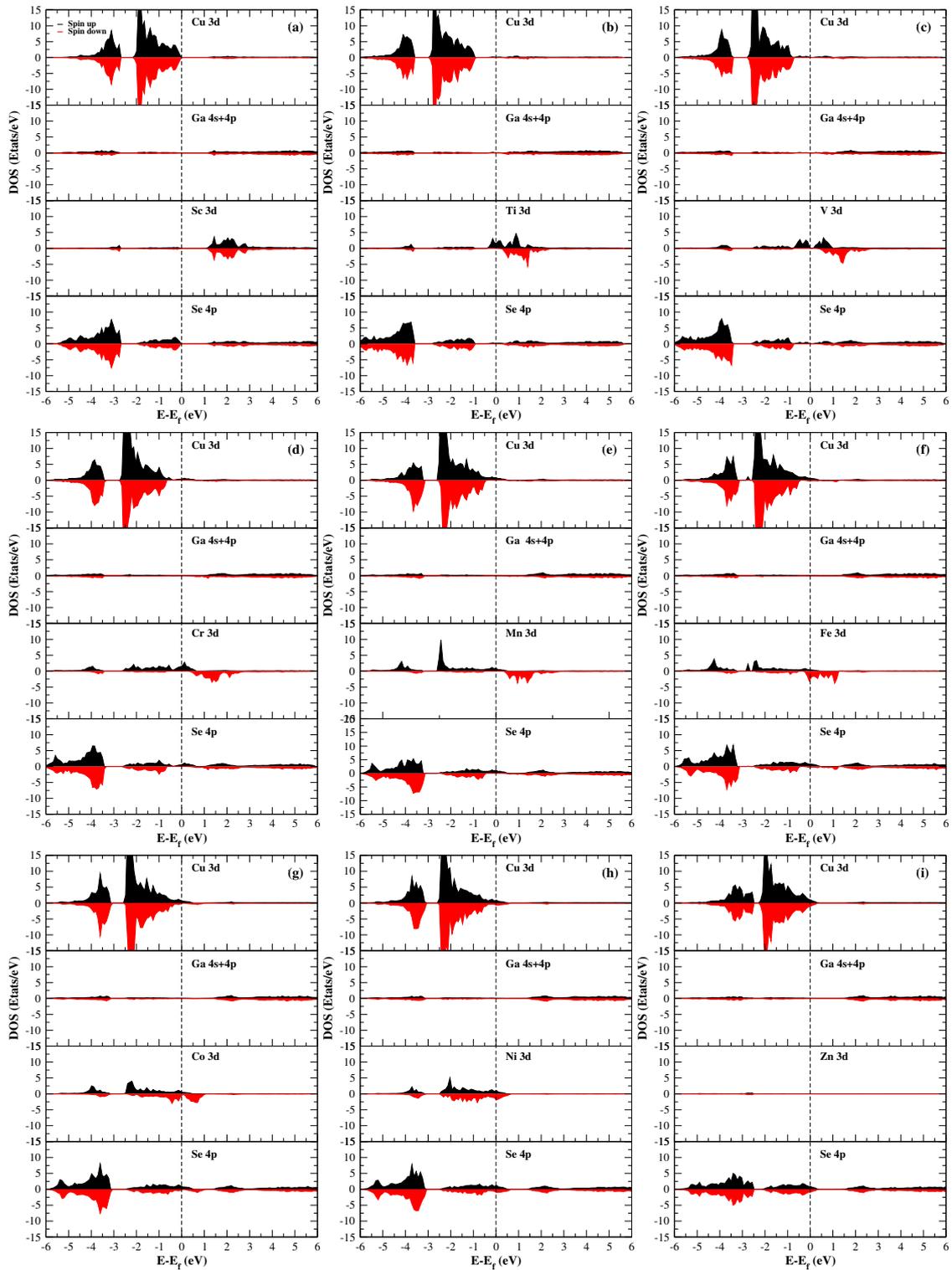


FIGURE 4.3.14 : Densités projetées des alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) obtenues par PBEsol.

– *Densité de charge électronique*

Les contours de la densité de charge des systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) sont présentés dans la Figure 4.3.15. Nous constatons que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les

régions interstitielles. Les distributions de charge indiquent que les liaisons sont mixtes avec Cu-Se sont plus covalentes et Ga-Se sont plus ioniques. Pour les liaisons M-Se, les états M-3d s'hybrident avec les états Se-4p montrant des liaisons covalentes à caractère ionique selon la répartition de la charge et selon le facteur d'électronégativité de chaque atome.

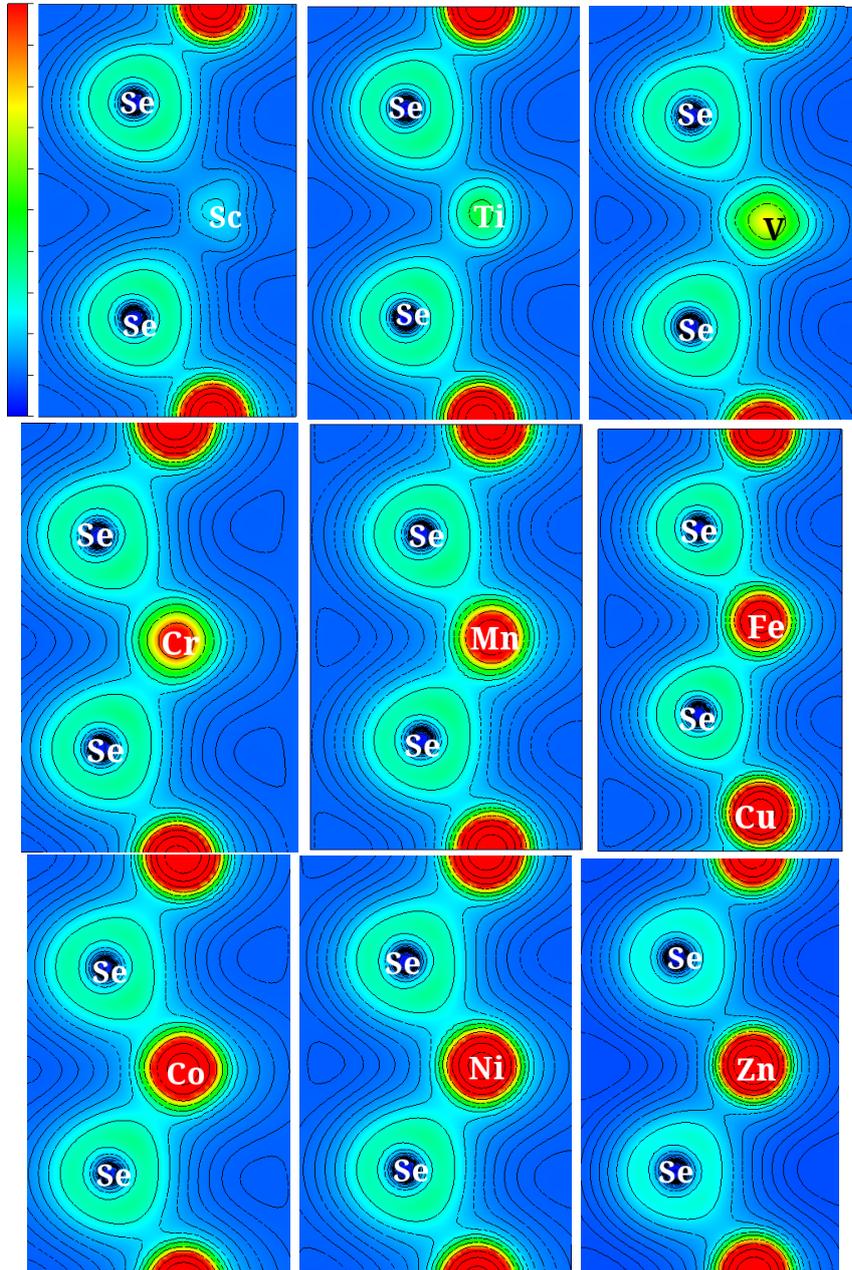


FIGURE 4.3.15 : Contours des densités de charge électronique des alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) obtenus par PBEsol.

### 4.3.3.5 Propriétés magnétiques

Nous avons calculé les moments magnétiques totaux et locaux pour les systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) qui ont montré des structures électroniques polarisées et résumons les résultats dans le Tableau 4.13.

Tableau 4.13 : Moments magnétiques totaux ( $M_{\text{tot}}$ ) et locaux calculés en unité de ( $\mu\text{B}$ ) pour les systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co}$  ou  $\text{Ni}$ ).

	Cu	Ga	Se	M	$M_{\text{tot}}$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$	-0,003	0,020	-0,004	0,852	0,995
$\text{CuGa}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}_2$	-0,007	0,022	-0,012	1,872	2,000
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$	-0,019	0,027	-0,021	2,853	3,000
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$	-0,004	0,028	0,001	3,431	4,000
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}_2$	0,032	0,017	0,029	2,809	3,653
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Se}_2$	0,010	0,008	0,021	1,606	2,112
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Se}_2$	0,030	0,004	0,026	0,553	1,065

D'après le Tableau 4.13, les moments magnétiques sont principalement localisés sur le site de l'atome du métal de transition M. Cependant, les moments magnétiques calculés des alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Fe, Co}$  et  $\text{Ni}$ ) sont petits comparé à ce qui a été prédit dans le Tableau 4.3 ; avec environ  $3,65 \mu\text{B}$ ,  $2,11 \mu\text{B}$  et  $1,06 \mu\text{B}$  pour les ions Fe, Co et Ni, respectivement. Ceci résulte évidemment de l'hybridation des états Se-4p et Cu-3d avec les états 3d des ions Fe, Co et Ni, ce qui fait que le moment magnétique se propage sur les atomes Se et Cu voisins, comme le montre le Tableau 4.13. Alors que les atomes Se et les atomes Cu ont des moments magnétiques négatifs pour le  $\text{CuGaSe}_2$  substitué Fe et Ni. Les moments magnétiques des atomes Cu, Ga et Se sont très faibles dans tous les matériaux substitués.

### 4.3.3.6 Propriétés optiques

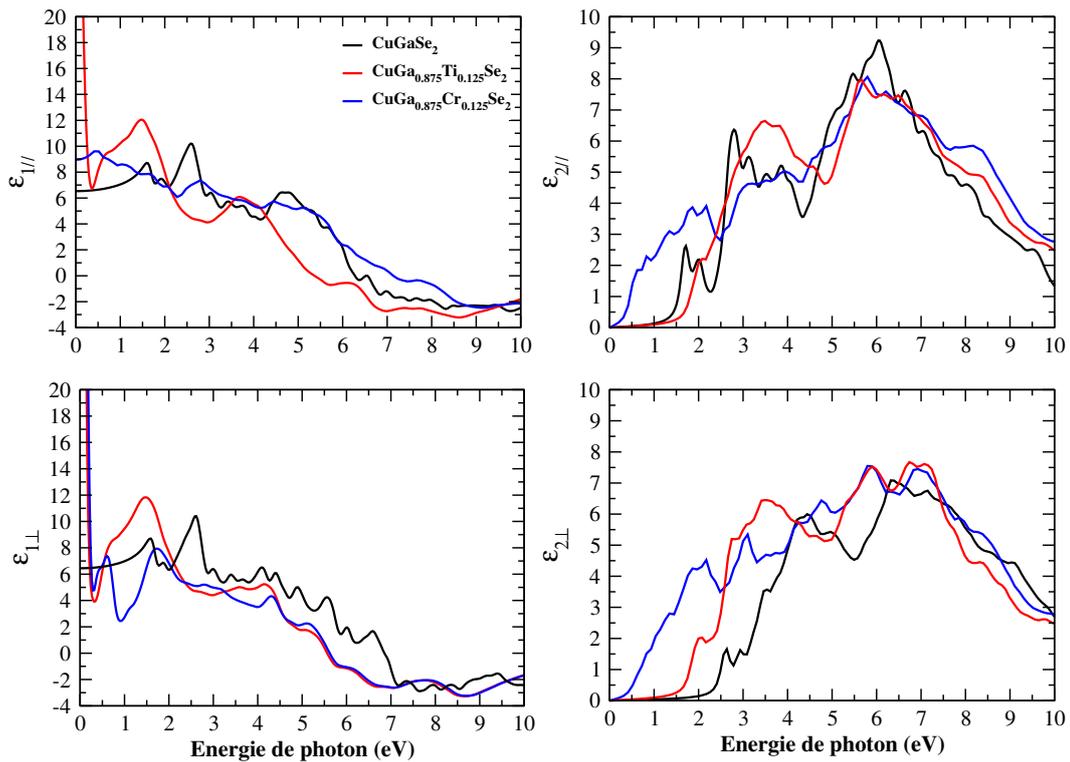
Cette section est dédiée au calcul des propriétés optiques des systèmes qui ont montré une bande intermédiaire au niveau de gap. Pour donner un aperçu des propriétés optiques des matériaux  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ) la fonction diélectrique et l'absorption optique calculées par la fonctionnelle SCAN en fonction de l'énergie de photon sont présentées dans les Figures 4.3.16 et 4.3.17 avec celle du  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par HSE06 à titre de comparaison dans les deux directions principales  $\varepsilon_{\parallel}$  et  $\varepsilon_{\perp}$ .

L'analyse de ces courbes montre une anisotropie de ces matériaux entre les directions principales  $\varepsilon_{\parallel}$  et  $\varepsilon_{\perp}$ . La polarisabilité du matériau est analysée à l'aide de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1$  comme montré dans la Figure 4.3.16 (à gauche). Les valeurs pics des constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_{1\parallel}(0)$  et  $\varepsilon_{1\perp}(0)$  pour les systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ) sont listés dans le Tableau 4.14.

Table 4.14 : Indices diélectriques statiques des systèmes  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Cr}$ ).

Matériau	$\varepsilon_{1\parallel}(0)$	$\varepsilon_{1\perp}(0)$
$\text{CuGaSe}_2$	6,53	6,45
$\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$	19,27	15,74
$\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$	130,83	82,00

D'après la Figure 4.3.16, le  $\text{CuGaSe}_2$  a un point de seuil de  $\varepsilon_{2\parallel}$  situé à 1,7 eV, tandis que les pics principaux se situent à environ 2; 2,8; 3,17; 3,5; 3,8; 5,48; 6 eV correspondent à la transition des états de bandes de valence occupées vers les états de bande de conduction inoccupés. Les points de seuil de  $\varepsilon_{2\parallel}$  pour le  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et le  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  sont 2 et 0,6 eV, respectivement. Pour  $\text{M} = \text{Ti}$ , les principaux pics sont 3,47; 5,67 eV. On outre pour  $\text{M} = \text{Cr}$ , il y a des pics stables observés jusqu'à 7 eV. La valeur 2,6 eV est le point seuil du  $\text{CuGaSe}_2$  dans la direction  $\varepsilon_{2\perp}$ . Les pics principaux sont 2,95; 4,42; 6,37; 7,13 eV. Pour  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$ , 2; 3,55; 5,9; 6,75 eV. Pour  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$ , 2,2; 3,12; 4,8; 5,8; 6,9 eV.


 Figure 4.3.16 : Partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  (à gauche) et partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  (à droite) de la fonction diélectrique du  $\text{CuGaSe}_2$  calculées par HSE06 et des systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ) calculées par SCAN.

Les tracés d'absorption optique  $\alpha$  pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  (HSE06) et les systèmes  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  (SCAN) sont montrées sur la Figure 4.3.17.

On peut observer que le phénomène d'absorption optique commence à partir de 1,75 eV qui atteint son maximum finalement à 9,75 eV pour le  $\text{CuGaSe}_2$ , puis diminue. Ce résultat de  $\text{CuGaSe}_2$  est en bon accord avec celui rapporté par Alonso et al [6].

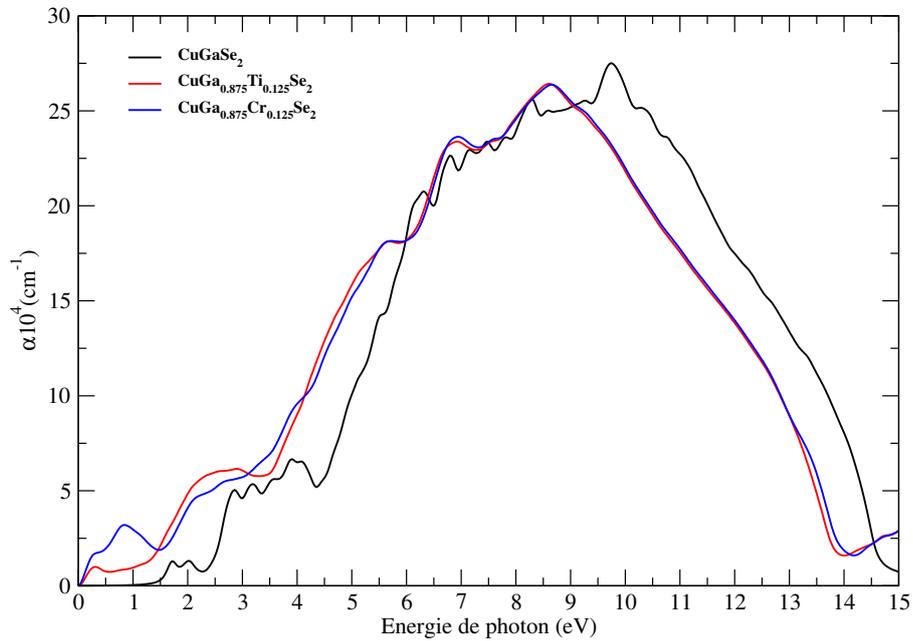


FIGURE 4.3.17 : Coefficients d'absorption des  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  en fonction de l'énergie des photons.

Le phénomène d'absorption pour le  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et le  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  commence à partir de l'origine jusqu'à 8,65 eV ensuite diminue.

Dans le cas du  $\mathbf{M} = \mathbf{Cr}$  en tant que substituant, la bande intermédiaire est très proche de la bande de valence (0,17 eV), ce qui implique que l'augmentation principale de l'absorption des photons de sous-gap situant entre 0,5 et 1,5 eV. Pour l'alliage  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$ , la bande intermédiaire se trouve à environ 0,36 eV de la bande de valence. En termes d'absorption optique, les pics se situent dans la partie principale du spectre solaire (1,5 et 2,3 eV). Il ressort de la Figure 4.3.17 que les alliages  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  possèdent une forte absorption dans la région de 0 à 6 eV.

La présence des états 3d dans la bande interdite de l'hôte permet, en plus de la transition BV-BC habituelle, plus de canaux d'absorption et d'émission de photons. Ces états (3d) sont partiellement remplis, par conséquent il y a : les transitions BV-IB, IB-BC et IB-IB. Nous notons une augmentation de l'absorption de la lumière en dessous du gap du système hôte en raison de ces canaux d'absorption ajoutés. Ces résultats devraient être prometteurs dans le but du concept de cellules solaires à bande intermédiaire.

# Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés chalcopyrites : le diselinure de cuivre indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) et le diselinure de cuivre gallium ( $\text{CuGaSe}_2$ ) substitués métaux de transition M 3d ( $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes implémentée dans le code VASP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des approximations PBEsol, HSE06 et SCAN pour l'échange et la corrélation. Les propriétés électroniques et optiques des chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  purs ont été calculées en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06, qui nous a permis d'obtenir des résultats proches de ceux expérimentaux. Les paramètres du réseau des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  calculés par l'approximation PBEsol sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le premier chapitre a fait le point sur des généralités concernant les cellules solaires ; leur fonctionnement, leur classification et un intérêt spécial était consacré aux approches de la troisième génération, d'où le concept des IBSCs (Intermediate Band Solar Cells) est introduit.

Dans le second chapitre nous avons décrit les matériaux étudiés, le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ , en particulier, leurs propriétés structurales, électroniques et optiques avec une accentuation sur leurs applications photovoltaïques.

Nous avons alors revu dans un troisième chapitre le formalisme de la DFT, l'outil de base que nous avons utilisé pour accéder aux propriétés physiques des composés chalcopyrites  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  substitués métaux de transition 3d au niveau atomique.

Dans le quatrième chapitre nous avons mené une étude systématique des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés chalcopyrites  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  substitués métaux de transition 3d M ( $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ). Nous avons étudié l'effet d'un atome de métal de transition 3d substituant un atome d'In dans le  $\text{CuInSe}_2$  et un atome de Ga dans le  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement. Les paramètres du réseau calculés par la fonctionnelle PBEsol des composés purs  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuInSe}_2$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'utilisation de la fonctionnelle hybride HSE06 nous a permis d'obtenir des valeurs d'énergies de gap des composés purs proches de celles expérimentales. Les calculs effectués sur les structures électro-

iques des systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  avec ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ), à travers les densités d'états électroniques totales (DOS) et projetées (PDOSs), ont montré que : l'alliage  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur non-magnétique. La substitution d'un atome d'In par un atome de Sc dans le  $\text{CuInSe}_2$  a pu élargir sa bande interdite. Les systèmes  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$  sont des semi-métaux. Les atomes incorporés (Ti, Cr et Mn) dans le  $\text{CuInSe}_2$  ont pu créer des états dans le gap intrinsèque. Le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur magnétique. Les alliages  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Se}_2$  sont des métaux ferromagnétiques. Le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}_2$  a montré des états au niveau de Fermi impliquant ainsi un système métallique. Le  $\text{CuInSe}_2$  a une bande interdite relativement étroite de 1,04 eV ( $< 1,14$  eV), ce qui n'est pas approprié pour l'application des cellules à bande intermédiaire mais notre étude a montré que le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur de gap de 1,40 eV ce qui est prometteur pour le concept PV IB.

Dans le cas du  $\text{CuGaSe}_2$  substitué métaux de transition M 3d ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) nous avons trouvé que le système  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur non-magnétique avec aucun état intermédiaire ce qui n'est pas favorable pour l'application IBSC. Pour les cas  $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Cr}$ , nous avons observé la formation d'une bande intermédiaire dans le gap intrinsèque est principalement formé des états Ti-3d pour le  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  et les états Cr-3d, avec une petite contribution de 4p Se pour le  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$ . Mais ces bandes n'étaient pas complètement isolées ce qui nous a mené à diminuer la concentration jusqu'à 12 % ce qui a donné des systèmes  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  avec des bandes intermédiaires isolées. Donc il serait pertinent de considérer ces cas pour un schéma de bande intermédiaire. Le  $\text{CuGa}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}_2$  est un semiconducteur magnétique. Les alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Se}_2$  représentent des semi-métaux. Pour les alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Se}_2$ , le gap est rempli avec une asymétrie au niveau de Fermi impliquant une structure électronique métallique ferromagnétique. D'autre part le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}_2$  représente un système métallique. Donc les systèmes  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Zn}$ ) ne sont pas utiles pour le concept PV IB. Nous avons constaté que le  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) ne sont pas appropriés pour le concept de la bande intermédiaire. Cependant, ils pourraient avoir des applications potentielles dans le domaine de la spintronique.

L'étude des propriétés optiques a été dédiée aux matériaux  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Se}_2$  et  $\text{CuGa}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Se}_2$  qui ont montré une bande intermédiaire au niveau de gap. Une augmentation importante de coefficient d'absorption ( $\alpha$ ). La présence des états 3d dans la bande interdite de l'hôte a permis, en plus de la transition BV-BC habituelle, plus de canaux d'absorption et d'émission de photons. Ces états (3d) sont partiellement remplis, par conséquent il y a : les transitions BV-IB, IB-BC et IB-IB. Nous avons noté

---

une augmentation de l'absorption de la lumière en dessous du gap du matériau hôte en raison de ces canaux d'absorption ajoutés. Ces résultats devraient être prometteurs pour le concept des cellules solaires à bande intermédiaire.

## Perspectives

Nous avons trouvé que la substitution par l'atome de scandium (Sc) dans les composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  implique un élargissement de leurs énergie de gap qui s'avère très pertinent que se soit pour le  $\text{CuInSe}_2$  qui va être plus adaptable au spectre solaire ou pour le  $\text{CuGaSe}_2$  qui va être plus adaptable aux conditions nécessaires pour créer un système à bande intermédiaire idéal (énergie de gap du semiconducteur hôte  $\geq 1,9$  eV). D'autre part pour le cas du  $\text{CuGaSe}_2$  substitué vanadium (V) on peut lui co-doper atome de zinc (Zn) afin de moduler la position de la bande intermédiaire créer par les états V-3d de façon à la rendre demi remplie ce qui est une condition indispensable pour l'application IBSC et cela grâce aux états Zn-3d.



# **Annexes**



## Annexe A

# Mécanismes de recombinaison

### A.1 Recombinaisons radiatives

La recombinaison des porteurs en excès peut se faire directement bande à bande. Dans un matériau à gap direct ce type de transition est très probable et l'énergie résultant de la recombinaison est évacuée en totalité par l'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  telle que  $h\nu \sim E_C - E_V$  (la différence d'énergie entre la bande de conduction BC et de valence BV cf. Figure A.1).

### A.2 Recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)

Ce premier mécanisme est le mode de recombinaison dominant dans le silicium, il a été décrit pour la première fois par Shockley et Read en 1952. Dans ce modèle, la recombinaison ne se fait pas par transition directe d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence mais par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison dont le niveau d'énergie est situé dans la bande interdite.

### A.3 Recombinaisons Auger

Les porteurs se recombinent bande à bande, mais contrairement à la dés-excitation radiative, l'énergie libérée est transmise à un troisième porteur qui se retrouve excité dans un niveau supérieur de la bande de conduction dans le cas d'un électron ou un niveau plus profond de la bande de valence dans le cas d'un trou. Le troisième porteur se thermalise alors en émettant un ou plusieurs phonons.

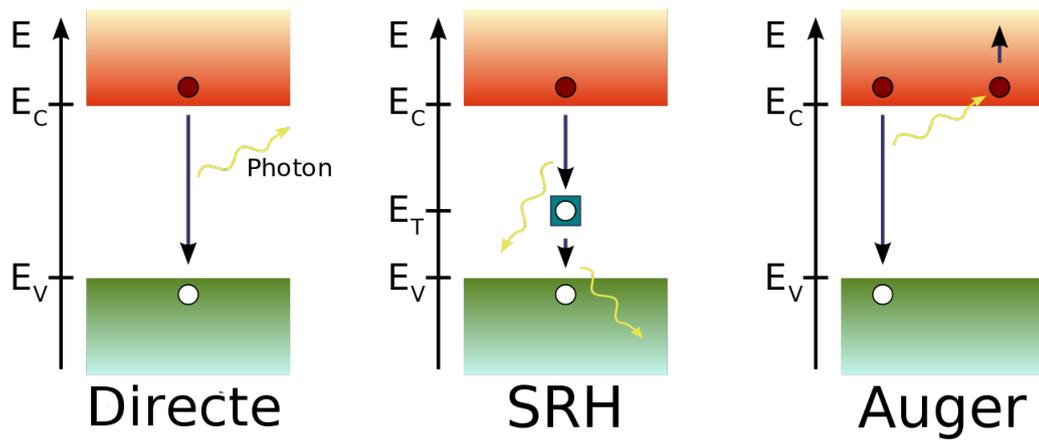


FIGURE A.1 : Mécanismes de recombinaison des porteurs dans les semiconducteurs.

## **Annexe B**

# **Électronégativité**

C'est la tendance qu'a un élément à attirer le doublet de liaison vers lui dans sa liaison covalente avec un autre élément. Dans une molécule de type AB, liée par covalence, si A est plus électronégatif que B, le doublet de liaison sera " tiré "vers A. C'est donc une grandeur relative. Parmi les échelles de classement proposées, une des plus simples et des plus connues est l'échelle de PAULING.



# Bibliographie

- [1] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. Piezoelectric nonlinear optic  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CdGeAs}_2$  : Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion. *The Journal of Chemical Physics*, 61(3) :1140–1146, 1974.
- [2] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mPW and mPW1PW models. *The Journal of chemical physics*, 108(2) :664–675, 1998.
- [3] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13) :6158–6170, 1999.
- [4] Carlo Adamo, Matthias Ernzerhof, and Gustavo E Scuseria. The meta-GGA functional : Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6) :2643–2649, 2000.
- [5] Nazmul Ahsan, Naoya Miyashita, Muhammad Monirul Islam, Kin Man Yu, Wladek Walukiewicz, and Yoshitaka Okada. Effect of Sb on GaNAs intermediate band solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2) :730–736, 2013.
- [6] MI Alonso, K Wakita, J Pascual, M Garriga, and N Yamamoto. Optical functions and electronic structure of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ , and  $\text{CuGaS}_2$ . *Physical Review B*, 63(7) :075203, 2001.
- [7] E Antončík. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(4) :314–320, 1959.
- [8] Harry A Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3) :205–213, 2010.
- [9] KWJ Barnham, B Braun, J Nelson, M Paxman, C Button, JS Roberts, and CT Foxon. Short-circuit current and energy efficiency enhancement in a low-dimensional structure photovoltaic device. *Applied physics letters*, 59(1) :135–137, 1991.
- [10] Neil S. Beattie, Patrick See, Guillaume Zoppi, Palat M. Ushasree, Martial Duchamp, Ian Farrer, David A. Ritchie, and Stanko Tomić. Quantum engi-

- neering of InAs/GaAs quantum dot based intermediate band solar cells. *ACS Photonics*, 4(11) :2745–2750, 2017.
- [11] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [12] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [13] Axel D Becke and Erin R Johnson. A simple effective potential for exchange, 2006.
- [14] A. E. Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, 9 :561–567, 1839.
- [15] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, and H. Aourag. Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ternary chalcopyrites. *physica status solidi (b)*, 241(11) :2516–2528, 2004.
- [16] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [17] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [18] T Bouguetaia, B Abidri, B Benbahi, D Rached, S Hiadsi, and M Rabah. Structural phase transition, elastic and electronic properties of CuXSe<sub>2</sub> (X= In, Ga) chalcopyrite. *Surface Review and Letters*, 19(02) :1250021, 2012.
- [19] Assia Bouraiou. Elaboration et caractérisation des couches minces cuinse2 par électrodéposition. 2009.
- [20] Andrew S Brown and Martin A Green. Impurity photovoltaic effect : Fundamental energy conversion efficiency limits. *Journal of Applied Physics*, 92(3) :1329–1336, 2002.
- [21] Michael R Brozel and Gregory E Stillman. *Properties of gallium arsenide*. Number 16. IET, 1996.
- [22] Michael Bühl and Hendrik Kabrede. Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory. *Journal of chemical theory and computation*, 2(5) :1282–1290, 2006.
- [23] DM Ceperley, GV Chester, and MH Kalos. Exact calculations of the ground state of model neutron matter. *Physical Review D*, 13(12) :3208, 1976.
- [24] CH Chang, A Davydov, BJ Stanbery, and TJ Anderson. Thermodynamic assessment of the cu-in-se system and application to thin film photovoltaics. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, pages 849–852. IEEE, 1996.

- 
- [25] Chih-Hung Chang, Su-Huai Wei, Wayne Johnson, Raghu Bhattacharya, Billy Stanbery, Tim Anderson, and Randy Duran. Long and short range ordering of cuinse<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(S1) :411, 2000.
- [26] Daryl M Chapin, CS Fuller, and GL Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [27] Gavin Conibeer. Third-generation photovoltaics. *Materials today*, 10(11) :42–50, 2007.
- [28] Ana Cristobal, Antonio Martí Vega, and Antonio Luque López. *Next generation of photovoltaics : new concepts*, volume 165. Springer, 2012.
- [29] Chris Crowell. Solar frontier hits new thin-film solar cell record efficiency of 22.9 percent, 2017.
- [30] L Cuadra, A Marti, and A Luque. Present status of intermediate band solar cell research. *Thin Solid Films*, 451-452(0) :593 – 599, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference.
- [31] Tomasz Dietl, H Ohno, F Matsukura, J Cibert, and e D Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *science*, 287(5455) :1019–1022, 2000.
- [32] C Domain, S Laribi, S Taunier, and JF Guillemoles. Ab initio calculation of intrinsic point defects in CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10) :1657–1663, 2003.
- [33] R. L. Easton and M. J. Votaw. Vanguard I IGY Satellite (1958 beta). *Review of Scientific Instruments*, 30(2) :70–75, 1959.
- [34] NJ Ekins-Daukes and TW Schmidt. A molecular approach to the intermediate band solar cell : The symmetric case. *Applied Physics Letters*, 93(6) :063507, 2008.
- [35] Richard Phillips Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4) :340, 1939.
- [36] R Fiederling, M Keim, Get al Reuscher, W Ossau, G Schmidt, A Waag, and LW Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402(6763) :787, 1999.
- [37] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, 1930.
- [38] DJ Friedman, JF Geisz, Sarah R Kurtz, and JM Olson. 1-eV solar cells with GaInNAs active layer. *Journal of Crystal Growth*, 195(1) :409–415, 1998.

- [39] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B*, 73 :045112, Jan 2006.
- [40] AR Gobat, MF Lamorte, and GW McIver. Characteristics of high-conversion-efficiency gallium-arsenide solar cells. *IRE Transactions on military electronics*, 1051(1) :20–27, 1962.
- [41] T Gödecke, T Haalboom, and F Ernst. Phase equilibria of cu-in-se. i. stable states and non-equilibrium states of the in<sub>2</sub>se<sub>3</sub>-cu<sub>2</sub>se subsystem. *Zeitschrift für Metallkunde*, 91 :622–634, 2000.
- [42] M.A. Green. *Solar cells : operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall series in solid state physical electronics. Prentice-Hall, 1982.
- [43] Martin A Green. Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion. *Physics Today*, 57(12) :71–72, 2004.
- [44] Martin A Green. *Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion*, volume 12. Springer Science & Business Media, 2006.
- [45] Martin A. Green, Yoshihiro Hishikawa, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Jochen Hohl-Ebinger, and Anita W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 26(1) :3–12, 2018. PIP-17-216.
- [46] HG Grimmeiss and H Koelmans. Analysis of p-n luminescence in Zn-Doped GaP. *Physical Review*, 123(6) :1939, 1961.
- [47] O Gunnarsson, M Jonson, and BI Lundqvist. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B*, 20(8) :3136, 1979.
- [48] G Güttler and HJ Queisser. Impurity photovoltaic effect in silicon. *Energy Conversion*, 10(2) :51–55, 1970.
- [49] H Hahn, F Klinger, W Meyer, and A Storger. Untersuchungen über ternäre chalcogenide. *Anorganische und Allgemeine Chemie*, 279 :241–270, 1955.
- [50] Theo Hahn. *International tables for crystallography : Brief teaching edition of volume A, Space-group symmetry*, volume 1. Kluwer Academic Pub, 1996.
- [51] Y. Hamakawa. *Thin-Film Solar Cells : Next Generation Photovoltaics and Its Applications*. Physics and Astronomy Online Library. Simon & Schuster Books for Young Readers, 2004.
- [52] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494, 1979.

- [53] Miaomiao Han, Xiaoli Zhang, and Z Zeng. The investigation of transition metal doped  $\text{CuGaS}_2$  for promising intermediate band materials. *RSC Advances*, 4(107) :62380–62386, 2014.
- [54] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [55] Lars Hedin and Bengt I Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 4(14) :2064, 1971.
- [56] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [57] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Erratum :hybrid functionals based on a screened coulomb potential [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21) :219906, 2006.
- [58] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [59] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics : An Introduction to Principles of Materials Science ; with 100 Problems*. Advanced texts in physics. Springer, 2003.
- [60] MM Islam, A Yamada, T Sakurai, M Kubota, S Ishizuka, K Matsubara, S Niki, and K Akimoto. Cu-dependent phase transition in polycrystalline  $\text{CuGaSe}_2$  thin films grown by three-stage process. *Journal of applied physics*, 110(1) :014903, 2011.
- [61] S Iyer, L Wu, Jia Li, S Potoczny, K Matney, and PRC Kent. Effects of N incorporation on the structural and photoluminescence characteristics of  $\text{GaSbN}/\text{GaSb}$  single quantum wells. *Journal of applied physics*, 101(11) :113508, 2007.
- [62] J. M. Raulot J.-F. Guillemoles and C. Domain. 17th workshop on quantum solar energy conversion, european society for quantum solar energy conversion. 2005.
- [63] P. Olsson J.-F. Guillemoles and C. Domain. 19th workshop on quantum solar energy conversion, european society for quantum solar energy conversion. 2007.
- [64] J. E. Jaffe and Alex Zunger. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ . *Phys. Rev. B*, 28 :5822–5847, Nov 1983.
- [65] J. E. Jaffe and Alex Zunger. Theory of the band-gap anomaly in  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 29 :1882–1906, Feb 1984.
- [66] A Janotti and Su-Huai Wei. Computational design of a material for high-efficiency spin-polarized electron source. *Applied physics letters*, 81(21) :3957–3959, 2002.

- [67] MJ Keevers and MA Green. Efficiency improvements of silicon solar cells by the impurity photovoltaic effect. *Journal of Applied Physics*, 75(8) :4022–4031, 1994.
- [68] MJ Keevers and MA Green. Extended infrared response of silicon solar cells and the impurity photovoltaic effect. In *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on*, volume 2, pages 1433–1436. IEEE, 1994.
- [69] Leonard Kleinman and James C Phillips. Crystal potential and energy bands of semiconductors. i. self-consistent calculations for diamond. *Physical Review*, 116(4) :880, 1959.
- [70] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [71] M Kondow, T Kitatani, MC Larson, K Nakahara, K Uomi, and H Inoue. Gas-source MBE of GaInNAs for long-wavelength laser diodes. *Journal of Crystal Growth*, 188(1) :255–259, 1998.
- [72] Masahiko Kondow, Takeshi Kitatani, Shinichi Nakatsuka, Michael C Larson, Kouji Nakahara, Yoshiaki Yazawa, Makoto Okai, and Kazuhisa Uomi. GaInNAs : a novel material for long-wavelength semiconductor lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 3(3) :719–730, 1997.
- [73] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [74] G Kresse and J Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20) :14251, 1994.
- [75] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.
- [76] Georg Kresse and Jürgen Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1) :558, 1993.
- [77] Stefan Kurth, John P Perdew, and Peter Blaha. Molecular and solid-state tests of density functional approximations : LSDA, GGAs, and meta-GGAs. *International journal of quantum chemistry*, 75(4-5) :889–909, 1999.
- [78] Steven R Kurtz, AA Allerman, ED Jones, JM Gee, JJ Banas, and BE Hammons. InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. *Applied Physics Letters*, 74(5) :729–731, 1999.
- [79] King-hang Lam, Josie Close, and Edward Lo. Conference record of the 2006 IEEE 4th world conference on photovoltaic energy conversion. Hawaii USA, 2006.

- 
- [80] Fredrik Larsson, Nina Shariati Nilsson, Jan Keller, Christopher Frisk, Volodymyr Kosyak, Marika Edoff, and Tobias Årmandahl. Record 1.0 v open-circuit voltage in wide band gap chalcopyrite solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 25(9) :755–763, 2017. PIP-17-068.R1.
- [81] PG Linares, A Martí, E Antolín, I Ramiro, E López, E Hernández, D Fuertes Marroón, I Artacho, I Tobías, P Gérard, et al. Extreme voltage recovery in GaAs :Ti intermediate band solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108 :175–179, 2013.
- [82] Daniel Lincot and Jean-François Guillemoles. Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe<sub>2</sub>. *Reflats de la physique*, (5) :16–19, 2007.
- [83] Nair López, LA Reichertz, KM Yu, K Campman, and W Walukiewicz. Engineering the electronic band structure for multiband solar cells. *Physical Review Letters*, 106(2) :028701, 2011.
- [84] Nair López, Kin Man Yu, Tooru Tanaka, and Wladyslaw Walukiewicz. Multi-color electroluminescence from intermediate band solar cell structures. *Advanced Energy Materials*, 6(5), 2016.
- [85] Raquel Lucena, Irene Aguilera, Pablo Palacios, Perla Wahnón, and José C Conesa. Synthesis and spectral properties of nanocrystalline V-substituted In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a novel material for more efficient use of solar radiation. *Chemistry of Materials*, 20(16) :5125–5127, 2008.
- [86] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2011.
- [87] Antonio Luque and Antonio Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :5014–5017, Jun 1997.
- [88] Antonio Luque and Antonio Martí. The intermediate band solar cell : progress toward the realization of an attractive concept. *Advanced Materials*, 22(2) :160–174, 2010.
- [89] Antonio Luque, Antonio Martí, Elisa Antolín, and César Tablero. Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. *Physica B : Condensed Matter*, 382(1-2) :320 – 327, 2006.
- [90] Antonio Luque, Antonio Martí, and Colin Stanley. Understanding intermediate-band solar cells. *Nature Photonics*, 6(3) :146–152, 2012.
- [91] Xinxin Lv, Sui Yang, Mingwei Li, Hongxing Li, Jie Yi, Minghao Wang, Guanghai Niu, and Jianxin Zhong. Investigation of a novel intermediate band photovoltaic material with wide spectrum solar absorption based on Ti-substituted CuGaS<sub>2</sub>. *Solar Energy*, 103 :480–487, 2014.

- [92] O. Madelung. *Semiconductors : Data Handbook*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [93] T Maeda, T Takeichi, and T Wada. Systematic studies on electronic structures of CuInSe<sub>2</sub> and the other chalcopyrite related compounds by first principles calculations. *physica status solidi (a)*, 203(11) :2634–2638, 2006.
- [94] Björn Marsen, Sascha Klemz, Thomas Unold, and Hans-Werner Schock. Investigation of the sub-bandgap photoresponse in CuGaS<sub>2</sub>:Fe for intermediate band solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(6) :625–629, 2012.
- [95] A Martí, L Cuadra, and A Luque. Quantum dot super solar cell. In *Proc. Conf. on Sobre Dispositivos Electronicos Madrid*, pages 363–366, 1999.
- [96] A. Martí, C. Tablero, E. Antolín, A. Luque, R.P. Champion, S.V. Novikov, and C.T. Foxon. Potential of Mn doped In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N for implementing intermediate band solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(5) :641 – 644, 2009.
- [97] Antonio Martí, Lucas Cuadra, and Antonio Luque. Partial filling of a quantum dot intermediate band for solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48(10) :2394–2399, 2001.
- [98] Antonio Martí, David Fuertes Marrón, and Antonio Luque. Evaluation of the efficiency potential of intermediate band solar cells based on thin-film chalcopyrite materials. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :073706, 2008.
- [99] Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui, and Takeo Takizawa. Cu-based multinary compounds and their crystal growth : synthesis processes, phase diagrams and control of vapor pressures. *Journal of crystal growth*, 237 :1986–1992, 2002.
- [100] Marie A Mayer, Derrick T Speaks, Kin Man Yu, Samuel S Mao, Eugene E Haller, and Wladek Walukiewicz. Band structure engineering of ZnO<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> alloys. *Applied Physics Letters*, 97(2) :022104, 2010.
- [101] A.J. McEvoy, T. Markvart, and L. Castañer. *Practical Handbook of Photovoltaics : Fundamentals and Applications*. EngineeringPro collection. Academic Press, 2012.
- [102] P.V. Meyers, C.H. Liu, and T.J. Frey. Heterojunction p-i-n photovoltaic cell, December 1 1987. US Patent 4,710,589.
- [103] JC Mikkelsen. Ternary phase relations of the chalcopyrite compound cugase<sub>2</sub>. *Journal of Electronic Materials*, 10(3) :541–558, 1981.
- [104] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276, Dec 2011.

- 
- [105] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [106] Jean-Claude Muller. Améliorations attendues avec les nouvelles technologies pv : rendements, coûts et cycle de vie. *J3eA*, 6 :3, 2007.
- [107] F D Murnaghan FD FAU Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 30(9)(1091-6490 (Electronic)) :244–247, 1944.
- [108] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. World Scientific Publishing Company, 2003.
- [109] H Neumann. Optical properties and electronic band structure of cuinse2. *Solar Cells*, 16 :317–333, 1986.
- [110] Y Okada, NJ Ekins-Daukes, T Kita, R Tamaki, M Yoshida, A Pusch, O Hess, CC Phillips, DJ Farrell, K Yoshida, et al. Intermediate band solar cells : Recent progress and future directions. *Applied physics reviews*, 2(2) :021302, 2015.
- [111] Pär Olsson, C Domain, and J-F Guillemoles. Ferromagnetic compounds for high efficiency photovoltaic conversion : the case of alp : Cr. *Physical review letters*, 102(22) :227204, 2009.
- [112] P. Palacios, K. Sánchez, J.C. Conesa, J.J. Fernández, and P. Wahnón. Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds. *Thin Solid Films*, 515(15) :6280 – 6284, 2007. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide PhotovoltaicMaterials, {EMRS} 2006 Conference {EMRS} 2006 Symposium O.
- [113] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [114] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 1996.
- [115] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13) :136406, 2008.
- [116] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12) :8800, 1986.
- [117] James C Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2) :287, 1959.

- [118] M. B. Prince. Silicon solar energy converters. *Journal of Applied Physics*, 26(5) :534–540, 1955.
- [119] U Rau, PO Grabitz, and JH Werner. Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(24) :6010–6012, 2004.
- [120] Jean-Marc Raulot, Christophe Domain, and Jean-François Guillemoles. Fe-doped  $\text{CuInSe}_2$  : An ab initio study of magnetic defects in a photovoltaic material. *Physical Review B*, 71(3) :035203, 2005.
- [121] M Rusu, S Wiesner, D Fuertes Marrón, A Meeder, S Doka, W Bohne, S Lindner, Th Schedel-Niedrig, Ch Giesen, M Heuken, et al.  $\text{CuGaSe}_2$  thin films prepared by a novel CCSVT technique for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 451 :556–561, 2004.
- [122] Roland Scheer and Hans-Werner Schock. *Chalcogenide photovoltaics : physics, technologies, and thin film devices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [123] William N Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt.  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  solar cells. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition*, pages 546–599, 2011.
- [124] Mohammad Shahjahan. First-principles study on dilute magnetic states and half metallicity in chalcopyrite semiconductors. 2013.
- [125] L. J. Sham and W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys. Rev.*, 145 :561–567, May 1966.
- [126] W Shan, W Walukiewicz, JW Ager III, KM Yu, J Wu, EE Haller, Y Nabetani, T Mukawa, Y Ito, and T Matsumoto. Effect of oxygen on the electronic band structure in  $\text{ZnO}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys. *Applied physics letters*, 83(2) :299–301, 2003.
- [127] W Shan, W Walukiewicz, KM Yu, JW Ager III, EE Haller, JF Geisz, DJ Friedman, JM Olson, and Sarah R Kurtz. Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-NV alloys. *Physical Review B*, 62(7) :4211, 2000.
- [128] W Shan, W Walukiewicz, KM Yu, J Wu, JW Ager III, EE Haller, HP Xin, and CW Tu. Nature of the fundamental band gap in  $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$  alloys. *Applied Physics Letters*, 76(22) :3251–3253, 2000.
- [129] JL Shay and B Tell. Energy band structure of i-iii-vi<sub>2</sub> semiconductors. *Surface Science*, 37 :748–762, 1973.
- [130] JL Shay, B Tell, HM Kasper, and LM Schiavone. Electronic structure of  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ . *Physical Review B*, 7(10) :4485, 1973.
- [131] Joseph Leo Shay and Jack Harry Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties, and Applications : International Series of Monographs in The Science of The Solid State*, volume 7. Elsevier, 2017.

- 
- [132] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, 1961.
- [133] Udai P Singh and Surya P Patra. Progress in polycrystalline thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2010, 2010.
- [134] Billy J Stanbery. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 27(2) :73–117, 2002.
- [135] R. M. Sternheimer. Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Phys. Rev.*, 96 :951–968, Nov 1954.
- [136] Jianwei Sun, Martijn Marsman, Gábor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky, Pan Hao, Yoon-Suk Kim, Georg Kresse, and John P. Perdew. Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 84 :035117, Jul 2011.
- [137] Jianwei Sun, Richard C Remsing, Yubo Zhang, Zhaoru Sun, Adrienn Ruzsinszky, Haowei Peng, Zenghui Yang, Arpita Paul, Umesh Waghmare, Xifan Wu, et al. Scan : An efficient density functional yielding accurate structures and energies of diversely-bonded materials. *arXiv preprint arXiv :1511.01089*, 2015.
- [138] C. Tablero. Electronic and magnetic properties of the Fe-doped CuInS<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, 499(1-3) :75 – 78, 2010.
- [139] Tooru Tanaka, Shuhei Kusaba, Tomohiro Mochinaga, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M Yu, and Wladek Walukiewicz. Molecular beam epitaxial growth and optical properties of highly mismatched ZnTe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> alloys. *Applied Physics Letters*, 100(1) :011905, 2012.
- [140] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [141] M Ting, R dos Reis, M Jaquez, OD Dubon, SS Mao, KM Yu, and W Walukiewicz. Electronic band structure of ZnO-rich highly mismatched ZnO<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys. *Applied Physics Letters*, 106(9) :092101, 2015.
- [142] T Tinoco, A Polian, D Gomez, and JP Itie. Structural studies of CuInS<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> under high pressure. *physica status solidi (b)*, 198(1) :433–438, 1996.
- [143] R.D. Tomlinson, A.E. Hill, and R.D. Pilkington. *Ternary and Multinary Compounds : Proceedings of the 11th International Conference, University of Salford, 8-12 September, 1997*. Institute of Physics Conference Series. Taylor & Francis, 1998.
- [144] PJ Turner. Xmgrace, version 5.1. 19. *Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton, OR*, 2005.

- [145] Kai-Erik Peiponen Erik M. Vartiainen Valerio Lucarini, Jarkko J. Saarinen. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, volume 110. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [146] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [147] U Von. Barth and I. Hedin. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 5 :1629, 1972.
- [148] S Wagner, JL Shay, and HM Kasper. The p-CuInSe<sub>2</sub>/n-CdS heterodiode : photovoltaic detector, solar cell and light emitting diode. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C3) :C3–101, 1975.
- [149] P. Wahnón and C. Tablero. Ab initio electronic structure calculations for metallic intermediate band formation in photovoltaic materials. *Phys. Rev. B*, 65 :165115, Apr 2002.
- [150] Perla Wahnón, Jose C. Conesa, Pablo Palacios, Raquel Lucena, Irene Aguilera, Yohanna Seminovski, and Fernando Fresno. V-doped SnS<sub>2</sub> : a new intermediate band material for a better use of the solar spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :20401–20407, 2011.
- [151] W Walukiewicz, W Shan, KM Yu, JW Ager III, EE Haller, I Miotkowski, MJ Seong, H Alawadhi, and AK Ramdas. Interaction of localized electronic states with the conduction band : Band anticrossing in II-VI semiconductor ternaries. *Physical Review Letters*, 85(7) :1552, 2000.
- [152] Tingting Wang, Xiaoguang Li, Wenjie Li, Li Huang, Ya Cheng, Jun Cui, Hailin Luo, and Guohua Zhong. Transition metals doped CuAlSe<sub>2</sub> for promising intermediate band materials. *arXiv preprint arXiv :1512.00972*, 2015.
- [153] Y Wang, K Burke, and JP Perdew. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54 :16533–16539, 1996.
- [154] Colin A Wolden, Juanita Kurtin, Jason B Baxter, Ingrid Repins, Sean E Shaheen, John T Torvik, Angus A Rockett, Vasilis M Fthenakis, and Eray S Aydil. Photovoltaic manufacturing : Present status, future prospects, and research needs. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(3) :030801, 2011.
- [155] M. Wolf. Limitations and possibilities for improvement of photovoltaic solar energy converters : Part i : Considerations for earth’s surface operation. *Proceedings of the IRE*, 48(7) :1246–1263, July 1960.
- [156] P Würfel. Limiting efficiency for solar cells with defects from a three-level model. *Solar energy materials and solar cells*, 29(4) :403–413, 1993.

- [157] Hong-Tao Xue, Fu-Ling Tang, Wen-Jiang Lu, Yu-Dong Feng, Zhi-Min Wang, and Yi Wang. First-principles investigation of structural phase transitions and electronic properties of CuGaSe<sub>2</sub> up to 100 GPa. *Computational Materials Science*, 67(0) :21 – 26, 2013.
- [158] Chongyin Yang, Mingsheng Qin, Yaoming Wang, Dongyun Wan, Fuqiang Huang, and Jianhua Lin. Observation of an intermediate band in Sn-doped chalcopyrites with wide-spectrum solar response. *Scientific reports*, 3, 2013.
- [159] KM Yu, W Walukiewicz, J Wu, JW Beeman, JW Ager III, EE Haller, W Shan, HP Xin, CW Tu, and MC Ridgway. Formation of diluted III-V nitride thin films by N ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 90(5) :2227–2234, 2001.
- [160] KM Yu, W Walukiewicz, J Wu, W Shan, JW Beeman, MA Scarpulla, OD Dubon, and P Becla. Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps. *Physical Review Letters*, 91(24) :246403, 2003.



# First principles study on structural, electronic and optical properties of 3d transition metals-substituted CuGaSe<sub>2</sub>



M. Dergal\*, H.I. Faraoun, A. Mahmoudi

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, LEPM-URMER, Université de Tlemcen, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 November 2016

Accepted 25 January 2017

### Keywords:

IBSCs  
CuGaSe<sub>2</sub>  
Chalcopyrite  
Transition metals  
Electronic structure  
Optical properties  
DFT

## ABSTRACT

Intermediate band solar cells (IBSCs) use materials characterized by an electronic band between the valence and conduction bands of the conventional semiconductor. Consequently, an increase in light absorption below the host gap due to this added intermediate band. Transition-metal doped chalcopyrite can be potential candidates for this aim. In this work, a Ga atom of the CuGaSe<sub>2</sub> chalcopyrite is substituted by 3d transition metal M (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) atoms. To understand this substitution effect, we investigated formation energies, electronic structures, and optical properties of CuGaSe<sub>2</sub> and CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> using the density functional theory (DFT). We used generalized gradient approximation (PBEsol), reliable for new systems, within projector-augmented wave (PAW) method to examine structural, electronic and optical properties of CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>. Electronic and optical properties of CuGaSe<sub>2</sub> were calculated using hybrid functional (HSE06) closer to experiment. We reported here the structural parameters, electronic densities of states and the absorption coefficients for CuGaSe<sub>2</sub> and CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> systems.

© 2017 Elsevier GmbH. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ternary semiconductors with chalcopyrite structure alloyed with magnetic impurities have attracted substantial attention, due to their presumed ferromagnetism persisting up to room temperature. Taking into account the appealing optical properties of pure chalcopyrites and their characteristics promising for photovoltaic devices, new application in intermediate band solar cell (IBSCs) [1] field based on the use of materials characterized by an electronic band between the valence and conduction bands of the conventional semiconductor, make this class of compound particularly promising. Transition-metal doped chalcopyrites for this aim were suggested by Palacios et al. [2,3]. Han et al. [4] found that Fe and Ni doped CuGaS<sub>2</sub> could be potential materials for IBSC application. Wang et al. [5] were interested to investigate transition-metals doped CuAlS<sub>2</sub>. They showed that Ti doped CuAlS<sub>2</sub> is the most promising candidate. It worthy to mention that Ti [6], Sn [7] and Fe [8] doped CuGaS<sub>2</sub> IB semiconductors have been synthesized and photovoltaic devices based on Fe doped CuGaS<sub>2</sub> show sub-gap transitions. Absorbers with a band-gap above 1.14 eV can be, in principle, candidate to host an intermediate band [9]. CuGaSe<sub>2</sub> has a relatively wide band-gap of 1.68 eV [10], thus suitable as IB host material. This work studies the effect of 3d transition metal M (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) atom substituting a Ga atom (Fig. 1) on the structural, electronic and optical properties of the CuGaSe<sub>2</sub> chalcopyrite and whether such impurity can generate the intermediate band. A high-quality

\* Corresponding author.

E-mail address: [malidergal@gmail.com](mailto:malidergal@gmail.com) (M. Dergal).

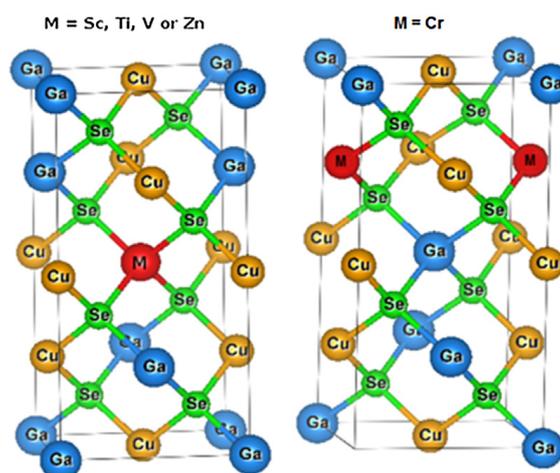


Fig. 1. The cell model of  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  considered in the present work.

**Table 1**  
k point used for each system.

Material	k point
$\text{CuGaSe}_2$	$6 \times 6 \times 6$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$	$7 \times 7 \times 7$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Se}_2$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$	$8 \times 8 \times 8$
$\text{CuGa}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}_2$	$8 \times 8 \times 8$

description of the electronic and optical properties needs method beyond density functional theory (DFT) [11]. So we used HSE06 hybrid functional.

## 2. Methods

### 2.1. Computational details

Structural, electronic and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$  host semiconductor with one Ga atom replaced by a 3d transition metal atom M (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) were calculated using a cell of 16 atoms. In Our ab initio calculations, we based on the density functional theory (DFT) using pseudopotential method implemented within the Vienna ab initio package [12,13] (VASP). To represent the electron-ionic core interaction, we used the projector augmented wave (PAW) potential [14,15] with a plane wave basis set. We chose the gradient conjugated approximation (GGA), revised PBEsol [16] exchange-correlation functional developed for solids, to describe the exchange-correlation energy. Complexes of 3d elements are better described by GGA functionals [17]. These Non-empirical functionals can be controlled extrapolations away from known systems, and so their reliability for new systems and properties can often be predicted, or at least understood. We also used the Heyd–Scuseria–Ernzerhof hybrid functional (HSE06) [18] to describe the exchange-correlation energy of the pure  $\text{CuGaSe}_2$ . HSE06 functional gives band-gap energies close to experimental ones, so can properly predict electronic properties for semiconductors. This functional uses a screened hybrid functional and includes a percentage of the exact Fock exchange. The pseudopotential method, takes care only of valence electrons, core electrons are frozen. So the electronic configurations were,  $[\text{Ar}]3d^{10}4p^1$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ ,  $[\text{Ar}]4s^24p^4$ ,  $[\text{Ar}]4s^23d^1$ ,  $[\text{Ar}]4s^13d^3$ ,  $[\text{Ar}]4s^13d^4$ ,  $[\text{Ar}]4s^13d^5$  and  $[\text{Ar}]3d^{10}4p^2$  for copper, gallium, selenium, scandium, titanium, vanadium, chromium and zinc, respectively. The kinetic energy cutoff is 500 eV. The Monkhorst-Pack [19] grids for  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) are listed in Table 1.

We used a 16-atoms supercell corresponding to 25% transition-metal concentration, with  $\text{Cu}_4\text{Ga}_3\text{MSe}_8$  (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) stoichiometry. In this case, the concentration of the M atom is  $3.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  which is in the optimal range of  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  so the Shockley–Read–Hall (SRH) recombination might be suppressed [20]. We chose the conjugate gradient algorithm to relax all structures using experimental parameters as a start. The relaxation finishes when the maximum force on each atom is 0.01 eV/Å. We selected favorable sites for 3d transition metal M (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn) atoms (Fig. 1) after carrying out total energies calculations for all possible situations and taking those corresponding to the minimal total energy.

**Table 2**

Formation energies of 3d transition-metal doped system.

System	CuGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>
$\Delta E_f$ (eV)	-1.91	-0.38	0.60	-1.24	0.20

**Table 3**

Calculated values of lattice parameters (*a* and *c/a* in Å) and *V* (the volume by motif) for CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti or Cr). Local atomic bond lengths around the substitute 3d transition-metal impurity, including bond lengths between the 3d transition-metal atom and its nearest neighbor Se atoms (*d*<sub>M–Se</sub>) as well as the ranges of bond lengths between its nearest neighbor Se atoms and next nearest neighbor Cu atoms (*d*<sub>Cu–Se</sub>) and Ga atoms (*d*<sub>Ga–Se</sub>).

Material	CuGaSe <sub>2</sub>		CuGa <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>	CuGa <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se <sub>2</sub>
	This work	Experiment			
<i>a</i> (Å)	5.588	5.610 <sup>a</sup>	5.604	5.571	5.543
<i>c/a</i>	1.986	1.960 <sup>a</sup>	2.015	2.021	2.002
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	173.29	173.00	177.37	174.8	170.56
<i>d</i> <sub>Cu–Se</sub> (Å)	2.387	2.387 <sup>b</sup>	2.398–2.397	2.402–2.382	2.395
<i>d</i> <sub>Ga–Se</sub> (Å)	2.441	2.417 <sup>b</sup>	2.433–2.443	2.443–2.458	2.460–2.451
<i>d</i> <sub>Ti–Se</sub> (Å)	–	–	2.564	2.449	2.319

<sup>a</sup> Ref. [21].<sup>b</sup> Ref. [22].

## 2.2. Optical properties

The linear response to an external electromagnetic field with a small wave vector is measured through the complex dielectric function:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

It is used to describe the optical properties of matter. Knowing the real  $\varepsilon_1(\omega)$  and imaginary  $\varepsilon_2(\omega)$  parts, one can calculate several important optical characteristics (absorption, reflectivity coefficients, complex refractive index. . . etc). In our study, we are interested in absorption coefficient  $\alpha(\omega)$ . The real part  $\varepsilon_1(\omega)$  can be evaluated from Kramers-Kronig relations. The absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  is the fraction of the power absorbed in a unit length of the solid:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2\omega}}{c} [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2)$$

Our calculations allowed us to analyze energies, structural parameters, total and partial electronic densities of states (DOS and PDOS) and optical properties.

## 3. Results

### 3.1. Crystal structures

The crystal structure of the ternary chalcopyrites belongs to nonsymmorphic space group  $D_{2d}^{12}$  (eight atoms per primitive unit cell). It is derived from the cubic zinc-blende structure, which has only one type of cation (space group  $T_d^2$ ). In the chalcopyrite structure there is two different cations (Cu and Ga) ordered in the half tetrahedral sites yielding a super-lattice of zinc-blende structure  $T_d^2$  along the *c* direction. The anion (Se) is coordinated by two copper (Cu) and two gallium (Ga) atoms.

#### Formation enthalpy

To exploit the stability of the CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> system, we computed the formation energy using the formula:

$$\Delta E_f = E_{\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2} - E_{\text{CuGaSe}_2} - E_{\text{solid}} + E_{\text{G solid}} \quad (3)$$

Where  $E_{\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2}$ ,  $E_{\text{CuGaSe}_2}$ ,  $E_M$  and  $E_{\text{Ga}}$  are the total energies of the unit cell with and without the defect and the total energies of ground state of M 3d-transition metal and Ga solids, respectively. At temperature and pressure free conditions, the formation energy can be identified to the formation enthalpy. Table 2 presents calculated formation energies of doped systems.

Positive energies for V and Zn doped CuGaSe<sub>2</sub> mean that these systems are not energetically favorable. Accordingly, we did not perform no further electronic calculations for these systems. Negative energies for Sc, Ti and Cr doped CuGaSe<sub>2</sub> systems indicate energetically favorable structures.

In Table 3, we listed the calculated structural parameters within PBEsol for CuGaSe<sub>2</sub> and CuGa<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> (M = Sc, Ti or Cr) systems along with the experimental and other theoretical results.

After optimizing CuGaSe<sub>2</sub> structure, the bond lengths of Cu–Se and Ga–Se are 2.387 and 2.441 Å, respectively. The mismatch is about 0.9% for Ga–Se bond while the Cu–Se was reproduced perfectly, the deviation of the lattice constant is 0.39% and for the tetragonal deformation (*c/a*) ratio is 1.3%. These results agree well with experimental values. The substitution of

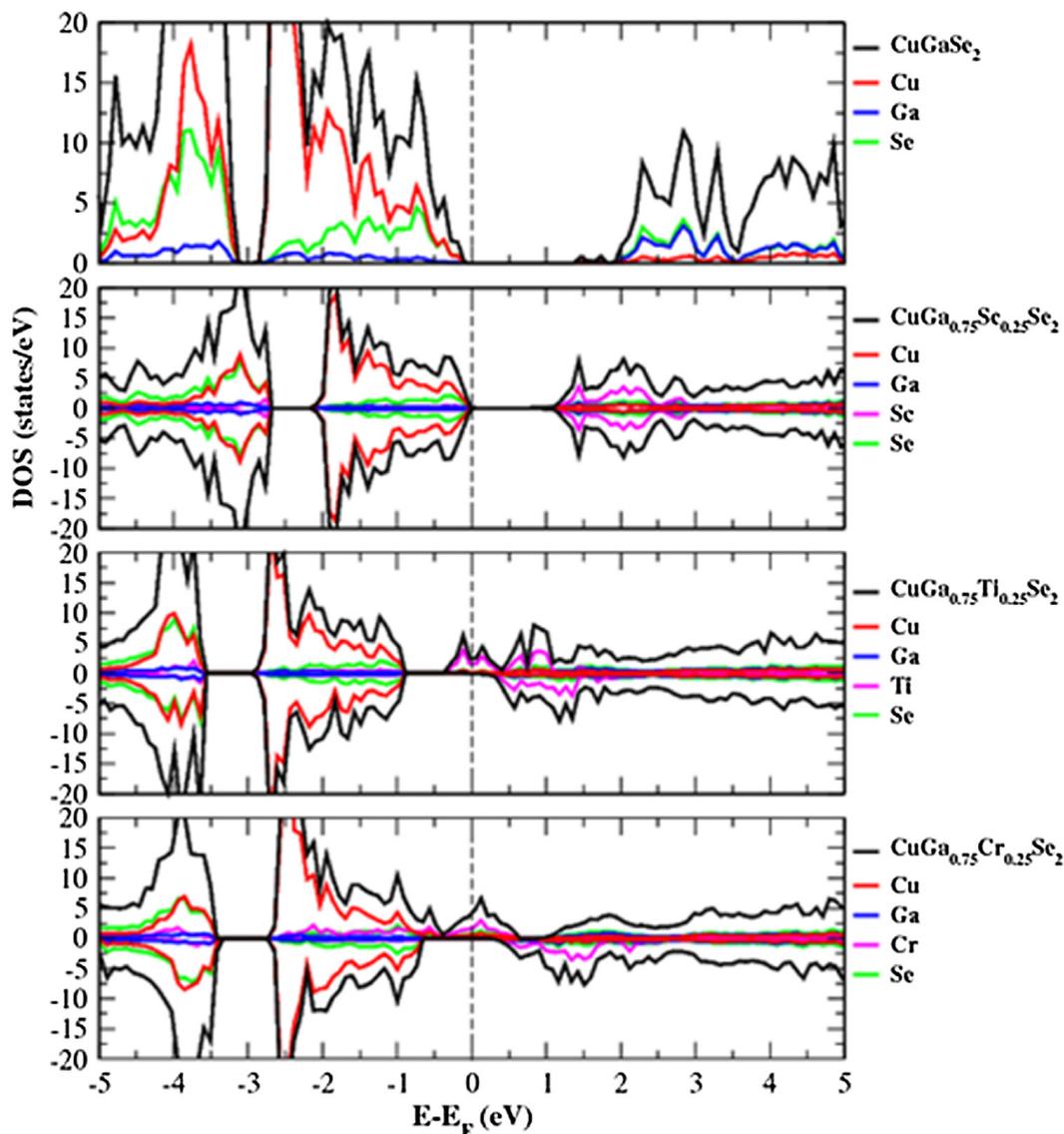


Fig. 2. Spin-polarized total and partial electronic densities of state curves obtained within GGA.

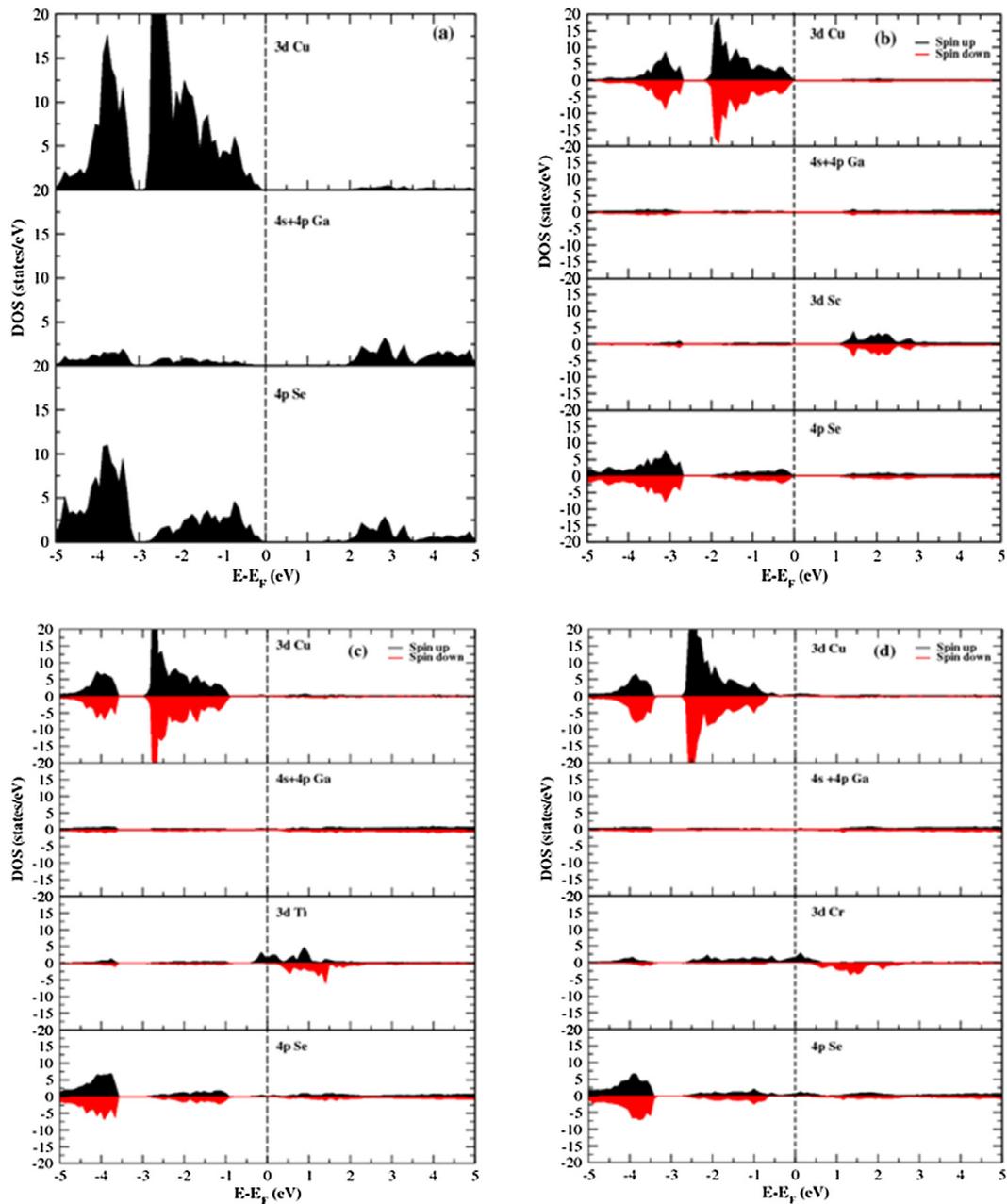
Ga atom by Sc or Ti atoms within the host  $\text{CuGaSe}_2$  leads to increased Sc–Se and Ti–Se bond lengths, as shown in Table 3. The bond lengths increase to 2.564 and 2.449 Å for Sc–Se and Ti–Se, respectively. Whereas the Cr–Se bond is decreased to 2.319 Å. The magnitude of the bond length is determined by the size mismatch between the Sc/Ti/Cr and Ga ions. The changes in bond lengths of Ga–Se and Cu–Se in M substituted  $\text{CuGaSe}_2$  are much smaller, less than 0.8%, compared to that of M–Se. This indicates that the M atoms mainly alter the local structure around the M ions.

### 3.2. Electronic structure

#### Density of state

We reported in Figs. 2 and 3 the total and partial electronic densities of state (DOS and PDOS) for  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  (M = Sc, Ti or Cr), respectively. A dashed vertical line in the energy bands (DOS) shows the position of Fermi energy ( $E_F$ ). The PBEsol is well known to underestimate the band-gap. Consequently, for  $\text{CuGaSe}_2$  we chose the HSE06, more accurate than PBEsol in describing the electronic structures of semiconductors and insulators.

We used the equilibrium geometries of the  $\text{CuGaSe}_2$  chalcopyrite and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  (M = Sc, Ti or Cr) systems to calculate their total and partial density of states (DOS and PDOS). Fig. 2 shows the total density of states of  $\text{CuGaSe}_2$  and the contribution of every atom in the DOS computed at the HSE06 level. For  $\text{CuGaSe}_2$ , one can see (Fig. 3(a)) that the valence spectrum is dominated by copper 3d with a small contribution of the selenium 4p in the upper side of the valence band (VB) ranging from  $-3$  eV up to the Fermi level. Partial DOS in chalcopyrite  $\text{CuGaSe}_2$  structure presents hybridization between the valence Cu 3d and Se 4p states. The conduction band is dominated by Ga 4s+4p and Se 4p characterized by a total



**Fig. 3.** Partial densities (a)  $\text{CuGaSe}_2$  (b)  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  (c)  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  (d)  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$ .

superposition of Ga 4s + 4p and Se 4p states between 2 and 3.5 eV. The band-gap value is 1.46 eV. For comparison, we remind here that  $\text{CuGaSe}_2$  has an experimental band-gap of 1.68 eV.

The  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  alloy is a semiconductor with 0.53 eV gap energy. The valence band is dominated by Cu 3d with small contribution of Se 4p. The Sc 3d states dominate the conduction band (Fig. 3(b)). Adding Sc atom cannot create states at Fermi level being thus not useful for the PV IB concept. For  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$ , a spin-polarized electronic structure was found. The Fermi level is dominated by Ti 3d states. At  $-0.4$  eV above the top valence band, the incorporated Ti atom induced states (3d) in the intrinsic gap creating a half-filled band not fully isolated from the conduction band.  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  is half-metal (one of the spin channels has a metallic nature and the other is semiconducting one). The Fermi level places above the bottom of the conduction band, as shown in Fig. 3(c), cutting off one Ti 3d-levels in the majority-spin channel. Thus, promising for IBSCs application. We observe in the case of Cr substituted  $\text{CuGaSe}_2$  ( $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$ ) a highly spin-polarized electronic structure. The majority spin states cross  $E_F$  so partially occupied, whereas the minority states are completely unoccupied close to the conduction band maximum (CBM). The 3d states of Cr atom below  $-0.3$  eV, lower in energy, are fully hybridized with the VB states, but above this value appear almost isolated within the gap. The IB is mainly formed of Cr 3d states, with small contribution of Se 4p of the neighboring Se atoms as seen from the PDOS in Fig. 3(d). It would be relevant to consider this case for intermediate band searched scheme.

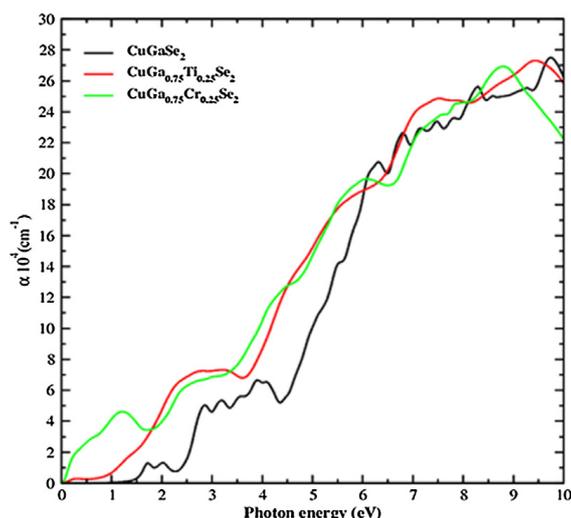


Fig. 4. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) of  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  versus photon energy.

### 3.3. Optical properties

In this section, we calculated the optical absorption spectrum of  $\text{CuGaSe}_2$  (HSE06),  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  (PBEsol) systems. The optical absorption spectrum is important to estimate the optical properties of materials used in photovoltaic cells or as optoelectronic devices. A material with high absorption coefficient means more absorbed light. The absorption starts in the energy of fundamental gap. The value of  $\alpha$  increase as the energy increases to its higher value. HSE06 functional gives band-gap energies close to experimental ones, so can properly predict well optical properties for semiconductors. Fig. 4 shows the average absorption coefficient versus photon energy. This result of  $\text{CuGaSe}_2$  is in good agreement with that reported by Alonso et al. [23].

The first critical point for  $\text{CuGaSe}_2$  occurs at 1.7 eV, which gives the threshold for direct optical transition between highest valence and lowest conduction bands. An important increasing of  $\alpha$  for the predicted  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  alloys is shown; begins at almost zero energy. But  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  has much stronger absorption coefficient in the range [0,1.8 eV]. The presence of 3d states within host energy band-gap allows, additionally to the usual VB–CB transition, more photon absorption and emission channels. These states (3d) are partially full, consequently there are: VB–IB, IB–CB and IB–IB transitions. We note an increase in light absorption below the host gap because of these added absorption channels. These results should be promising in the aim of the intermediate-band solar cell concept.

## 4. Conclusions

In this work, we substituted one Ga atom of the  $\text{CuGaSe}_2$  chalcopyrite with 3d-transition metal atoms M (M = Sc, V, Ti, Cr or Zn). To understand this substitution effect, we investigated formation energies, structural parameters, electronic structures and optical properties for  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  systems. In the frame of density functional theory (DFT) and within projector-augmented wave (PAW) method, we used generalized gradient approximation (PBEsol) to investigate the structural parameters of  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ . We treated Electronic and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$  with HSE06 hybrid functional. This gives functional band-gap energies close to experimental ones, so can properly predict electronic properties for semiconductors. We investigated electronic properties of  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  using PBEsol functional. The obtained positive formation energies for V and Zn substituted  $\text{CuGaSe}_2$  systems lead to energetically unfavorable systems. Obtained formation energies for  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  show a negative sign underlining energetically favorable systems. Sc substituted  $\text{CuGaSe}_2$  is semiconductor with 0.53 eV band gap. Showing no states at Fermi level make it not useful for the PV IB concept. The  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGa}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}_2$  alloys show half-metallicity. Their electronic densities of states present levels between the valence and the conduction bands. They show a good absorption property due the added absorption channels (Ti 3d or 3d Cr states). These levels are potentially an intermediate band that could be considered in the prospection for the intermediate band materials for solar cells.

## References

- [1] A. Luque, A. Martí, Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014–5017.
- [2] P. Palacios, K. Sánchez, J. Conesa, P. Wahnón, First principles calculation of isolated intermediate bands formation in a transition metal-doped chalcopyrite-type semiconductor, *Phys. Status Solidi (A)* 203 (2016) 401.
- [3] P. Palacios, K. Sánchez, J. Fernandez Conesa, P. Wahnón, Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds, *Thin Solid Films* 515 (15) (2007) 6280–6284.

- [4] M. Han, X. Zhang, Z. Zeng, The investigation of transition metal doped CuGaS<sub>2</sub> for promising intermediate band materials, *RSC Adv.* 4 (107) (2014) 62380–62386.
- [5] T. Wang, X. Li, W. Li, L. Huang, Y. Cheng, J. Cui, H. Luo, G. Zhong, Transition metals doped CuAlSe<sub>2</sub> for promising intermediate band materials, *Mater. Res. Express* 3 (4) (2016) 045905.
- [6] X. Lv, S. Yang, M. Li, H. Li, J. Yi, M. Wang, G. Niu, J. Zhong, Investigation of a novel intermediate band photovoltaic material with wide spectrum solar absorption based on Ti-substituted CuGaS<sub>2</sub>, *Sol. Energy* 103 (2014) 480–487.
- [7] C. Yang, M. Qin, Y. Wang, D. Wan, F. Huang, J. Lin, Observation of an intermediate band in Sn-doped chalcopyrites with wide-spectrum solar response, *Sci. Rep.* (2) (2013) 1286.
- [8] B. Marsen, S. Klemz, T. Unold, H.-W. Schock, Investigation of the sub-bandgap photoresponse in CuGaS<sub>2</sub>: Fe for intermediate band solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20 (6) (2012) 625–629.
- [9] A. Cristobal, A.M. Vega, A.L. López, *Next Generation of Photovoltaics: New Concepts*, Vol. 165, Springer, 2012.
- [10] Y. Hamakawa, *Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications*, Physics and Astronomy Online Library, Simon & Schuster Books for Young Readers, 2004.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [12] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [14] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [15] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [16] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (13) (2008) 136406.
- [17] M. Bühl, H. Kabrede, Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (5) (2006) 1282–1290.
- [18] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: hybrid functionals based on a screened coulomb potential [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)], *J. Chem. Phys.* 124 (21) (2006) 219906.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [20] A. Luque, A. Martí, E. Antolín, C. Tablero, Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination, *Physica B* 382 (1–2) (2006) 320–327.
- [21] O. Madelung, I-III-VI<sub>2</sub> Compounds, In: *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, 2004, pp. 289–328.
- [22] J.E. Jaffe, A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882–1906.
- [23] M. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, Optical functions and electronic structure of CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, and CuGaS<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 63 (7) (2001) 075203.

**Résumé** Les cellules solaires à bande intermédiaire (IBSCs) sont des cellules solaires émergentes, potentiellement très efficaces. Ces cellules utilisent des matériaux caractérisés par une bande électronique entre la bande de valence et la bande de conduction du semiconducteur classique. Par conséquent, une augmentation de l'absorption de la lumière en dessous du gap en raison de cette bande intermédiaire ajoutée. Les chalcopyrites substituées métal de transition 3d peut être un candidat potentiel pour ce but. Dans ce travail, un atome d'In du  $\text{CuInSe}_2$  et un atome de Ga du  $\text{CuGaSe}_2$  substitués par atome de métal de transition M 3d (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Zn). Pour comprendre cet effet de substitution, nous avons étudié les énergies de formation, les structures électroniques et les propriétés optiques de  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée PBEsol, fiable pour les nouveaux systèmes, dans le cadre de la méthode PAW (Projected-Augmented Wave) pour examiner les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ . Les propriétés électroniques et optiques des composés  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  ont été calculées en utilisant une fonction hybride HSE06 plus proche de l'expérience. Nous avons présenté ici les paramètres structuraux, les densités d'états électroniques et les coefficients d'absorption pour les systèmes  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ .

**Mots clés** : Chalcopyrites; métaux de transition; IBSCs; propriétés électroniques et optiques; calcul ab initio.

**Abstract** Intermediate band solar cells (IBSCs) are emerging, potentially very efficient solar cells. These solar cells use materials characterized by an electronic band between the valence and conduction bands of the conventional semiconductor. Consequently, an increase in light absorption below the host gap due to this added intermediate band. Transition-metal doped chalcopyrite can be potential candidates for this aim. In this work, an In atom of  $\text{CuInSe}_2$  and a Ga atom of  $\text{CuGaSe}_2$  are substituted by 3d transition metal atom M (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Zn) atoms. To understand this substitution effect, we investigated formation energies, electronic structures, and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  using the density functional theory (DFT). We used generalized gradient approximation (PBEsol), reliable for new systems, within projector-augmented wave (PAW) method to examine structural, electronic and optical properties of  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ . Electronic and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  were calculated using hybrid functional (HSE06) closer to experiment. We reported here the structural parameters, electronic densities of states and the absorption coefficients for  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  and  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  systems.

**Keywords**: Chalcopyrites; transition metals; IBSCs; electronic and optical properties; ab initio calculations.

ملخص: الخلايا الشمسية ذات النطاق المتوسط (IBSCs) خلايا بصد البروز، ويحتمل أن تكون فعالة جدا. تستخدم هذه الخلايا مواد تتميز بوجود نطاق إلكتروني بين نطاق التكافؤ و نطاق التوصيل في أشباه الموصلات التقليدية ونتيجة لذلك، سيكون هناك زيادة في امتصاص الضوء تحت فجوة المضيف بسبب هذا النطاق المتوسط المضاف الكالكوبيرات المضاف إليها العناصر الانتقالية يمكن أن تكون مرشحة محتملة لهذا الهدف في هذا العمل، يتم استبدال ذرة غاليم (Ga) في الكالكوبيريت  $\text{CuGaSe}_2$  و ذرة انديوم (In) في  $\text{CuInSe}_2$  العناصر الانتقالية 3d (M= Sc, Ti, V, Cr, Mn Fe, Co, Ni, Zn) لفهم تأثير هذا الاستبدال، قمنا بحساب طاقات التكوين، البنى الإلكترونية والخصائص البصرية للأنظمة  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  و  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) استخدمنا تقريبا التدرج المعمم PBEsol، الذي يعتبر فعال بالنسبة للأنظمة الجديدة، بطريقة الأمواج المتزايدة المسقط (PAW) لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية للأنظمة  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  و  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ . تم حساب الخصائص الإلكترونية والبصرية للمركبات  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  باستخدام دالة وظيفية هجينة HSE06. أوردنا هنا المعاملات البنيوية، الكثافات الإلكترونية ومعاملات الامتصاص للأنظمة  $\text{CuInSe}_2$ ،  $\text{CuGaSe}_2$ ،  $\text{CuIn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$  و  $\text{CuGa}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Se}_2$ . كلمات مفتاحية: الكالكوبيرات، العناصر الانتقالية، IBSCs، الخصائص الإلكترونية والبصرية، المحاكاة بالمبادئ الأساسية.