

# Etude ab-initio des semi-conducteurs de type $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ qui sont choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires

S.Benatmane #1, B.Bouhafs #2

# Département de physique Faculté des sciences

Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, 22000,Algerie

<sup>1</sup>b.saadia@live.fr

**Résumé**— La demande croissante en énergie, soutenue par l'industrialisation des pays en développement et par la croissance démographique, ainsi que la sensibilisation de la population au développement durable ont encouragé la recherche de nouvelles sources d'énergie propre et renouvelable. Dans ce contexte, l'exploitation de l'énergie solaire à l'aide de cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité est particulièrement intéressante, puisque cette source d'énergie est très peu employée par rapport à son plein potentiel. La production d'électricité à grande échelle à l'aide de la génération actuelle de cellules photovoltaïques, soit les cellules à base de silicium, est toutefois freinée par le coût de fabrication des dispositifs. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, qui comprend les cellules photovoltaïques organiques à base de polymère, est donc en cours de développement afin de réduire radicalement les coûts de fabrication. L'usage de polymères semi-conducteurs conjugués dans ces dispositifs ouvre la voie à l'utilisation des procédés de fabrication rapide de grandes surfaces et à faibles coûts qui sont associés aux polymères. Cependant, l'efficacité de conversion d'énergie ainsi que la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques sont présentement trop faibles pour que ces dispositifs soient rentables. Une compréhension accrue du processus photovoltaïque organique est donc nécessaire afin d'améliorer, dans un premier temps, l'efficacité de conversion d'énergie des dispositifs.

Le matériau  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  est un des matériaux semi-conducteurs prometteurs choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires [1] à cause de ces propriétés remarquables. Un grand effort expérimental a permis d'étudier les propriétés de ces matériaux, non seulement pour les comprendre du point de vue fondamental, mais aussi dans le but de les optimiser.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés optiques des composés chalcopyrites  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ , ainsi que de leurs propriétés

électroniques. A cet effet, nous avons utilisé des méthodes théoriques plus sollicitées dite méthodes ab-initio [2] qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elles ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

**Keywords**— FP-LAPW –DFT-  $\text{CuInSe}_2$ -optique-GGA

I.

Introduction

Les énergies renouvelables regroupent un grand nombre de systèmes différents selon la ressource valorisée et la forme d'énergie obtenue. Ces dernières années, les évolutions observées concernent aussi bien l'amélioration des rendements de transformation et la diminution du prix de revient de l'énergie utile produite que la qualité du service énergétique et un confort accru à l'exploitation.

On considère qu'une énergie est renouvelable, toute source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle de l'homme mais aussi dans certains cas de l'humanité (solaire par exemple). Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels réguliers ou constants provoqués principalement par le soleil (l'énergie solaire mais aussi hydraulique, éolienne et biomasse...), la lune (énergie marémotrice, certains courants : énergie hydrolienne...) et la Terre (géothermique profonde...) [5].

### I.2 Les cellules photovoltaïques à base Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>

Les alliages à base de sélénure de cuivre indium CuInSe<sub>2</sub> ont été étudiés surtout par Boeing, puis par NEREL aux États-Unis, Matsushita au Japon, Siemens Solar (ex ARCO) et ZSW à Stuttgart. Le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite, très prometteur puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS (p) CuInSe<sub>2</sub> se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu (Ga,In)(Se,S)<sub>2</sub> ont récemment atteint des rendements de conversion record de 18,8 % [6] en laboratoire (NEREL). Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, 12,8 % ont été obtenus par ZSW. Une production industrielle a été amorcée par Siemens Solar depuis juillet 1998 avec la sortie d'un module de 10 W.

### I.3 Structure cristalline de nos matériaux

Le CuInSe<sub>2</sub> et le CuGaSe<sub>2</sub> sont des composés ternaires de la famille (I-III-IV<sub>2</sub>), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont:

**La sphalérite**, de structure analogue à celle de la zinc-blende, possède une maille cubique où l'occupation des sites tétraédriques est au hasard. En effet, les centres des tétraèdres cationiques. Les groupes d'espace associé à cette structure est *F43m* (figure 2).

**La chalcopyrite**, appartient au système tétragonal et dont la structure est ordonnée. Chaque atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium, tandis que chaque atome de sélénium a deux voisins de cuivre et deux voisins d'indium. La maille élémentaire renferme huit atomes de sélénium, quatre atomes de cuivre et quatre atomes d'indium. Le groupe d'espace associé à cette structure est *I42d* (figure 1)

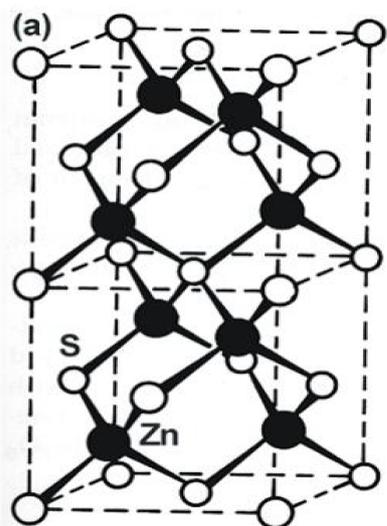


Fig. 1 Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS).

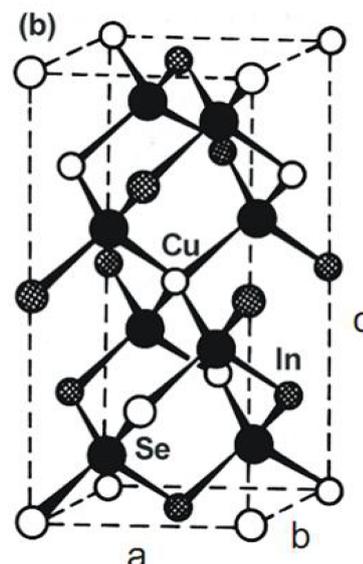


Fig. 2 Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du CuInSe<sub>2</sub>

Dans le tableau 1, nous présentons les coordonnées des différents atomes (Cu, In et Se) dans la maille élémentaire de CuInSe<sub>2</sub> à structure chalcopyrite

TABLE I

Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du CuInSe<sub>2</sub>.

<b>Cu</b>	(0, 0, 0)	(1/2, 0, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 1/2, 3/4)
<b>In</b>	(1/2, 1/4, 0)	(0, 1/2, 1/4)	(0, 0, 1/2)	(1/2, 0, 3/4)
<b>Se</b>	(3/4, 1/4+μ, 1/8)	(1/4, 3/4-μ, 1/8)	(1/4-μ, 1/4, 3/8)	(3/4+μ, 3/4, 3/8)
	(3/4, 1/4-μ, 5/8)	(1/4, 3/4+μ, 5/8)	(1/4+μ, 1/4, 7/8)	(3/4-μ, 3/4, 7/8)

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par une approche *ab-initio* dite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [5] implémentée dans le code *WIEN2K*.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *GGA* paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)* [6].

Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà démontré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la *GGA*. Par conséquent, il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles. Cependant, cette approche simple devient pratiquement impossible pour les systèmes qui

possèdent un degré de liberté égale à plus de trois. En d'autres termes, les structures avec défauts, surfaces et interfaces sont généralement très difficiles à étudier.

## 2 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X et de neutrons. Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la GGA. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

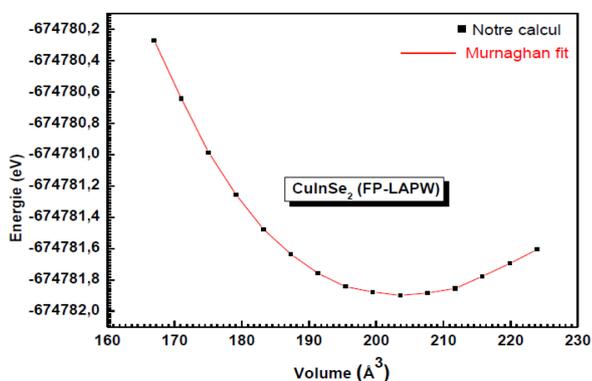


Fig. 3 Variation de l'énergie en fonction du volume du Composé CuInSe<sub>2</sub>.

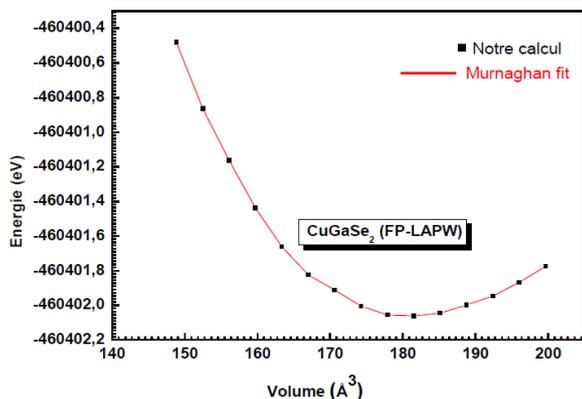


Fig. 4 Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume du Composé CuGaSe<sub>2</sub>.

Pour le volume d'équilibre, la valeur trouvée est supérieure par rapport aux résultats expérimentaux, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation GGA surestime la valeur du paramètre de maille.

Par rapport aux volumes d'équilibre, la valeur expérimentale du module de compressibilité est bien plus élevée que les valeurs trouvées par la GGA. Cette remarque a été observée dans la plupart des travaux basés sur la GGA.

## 3

### Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états. On a utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer les structures de bande des deux matériaux (CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>) dans la phase fondamentale.

#### 3. a Les structures de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence...

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergie employant l'approche de la GGA à l'aide d'un calcul self-consistent (SCF), en injectant les paramètres structuraux trouvées dans la section précédente. Les figures IV.4 et IV.5 représentent la structure de bande pour les composés CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>, respectivement.

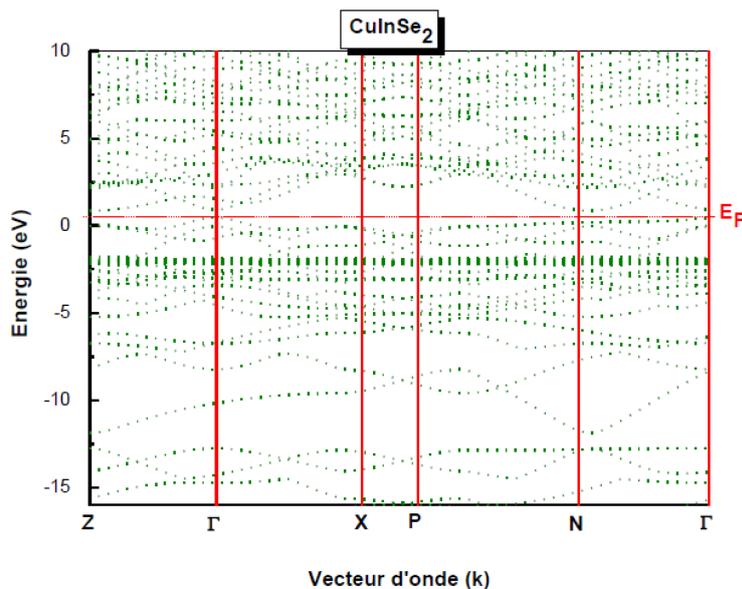


Fig. 5 Structure de bandes de CuInSe<sub>2</sub> en phase chalcopyrite

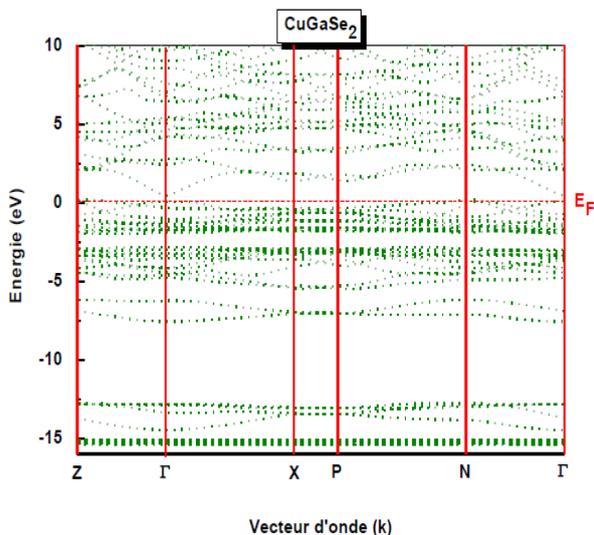


Fig. 6 Structure de bandes de CuGaSe2 en phase chalcopyrite

A partir de ces figures, on remarque que le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point de haute symétrie  $\Gamma^V$ , et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au niveau  $\Gamma^C$ . Il s'agit bien des matériaux à gap direct.

Les résultats que nous avons obtenu pour l'énergie de gap sont 0.89 eV et 0.46

eV ( $\Gamma^C - \Gamma^V$ ) pour les deux matériaux CuInSe2 et CuGaSe2, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les autres calculs théoriques (Belhadj et al. [11], Jaffè et al [45, 46] et Alonso et al [54]) ; mais inférieure aux valeurs expérimentales [0.98 eV (CuInSe2) et 1.68 eV (CuGaSe2)].

Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Elle est due au fait que le potentiel d'échange et de corrélation exact – qui, du reste, est inconnu – a une discontinuité quand le système passe de  $N$  à  $N \pm 1$  particules car la DFT n'a pas l'équivalent du théorème de Koopmans de la méthode Hartree-Fock pour calculer  $E(N) - E(N \pm 1)$  où  $E$  est l'énergie totale du système.

Les fonctionnelles hybrides (B3LYP, B3PW, ...), basées en partie sur un potentiel d'échange exact de type Hartree-Fock, présentent également cette discontinuité. Toutefois, comparés aux gaps calculés à l'aide de la LDA ou de la GGA, les gaps calculés avec les fonctionnelles hybrides sont généralement plus proches des gaps expérimentaux. La sous-estimation du gap se traduit en fait par un déplacement en bloc des états de conduction vers les états occupés.

Certains auteurs y remédient en utilisant un opérateur ciseaux ; ceci revient à déplacer, vers les énergies supérieures, les états de conduction calculés d'une quantité égale à la différence entre le gap expérimental et le gap calculé. Pour notre part, nous avons préféré présenter nos résultats tels qu'ils ont été obtenus.

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés

mentionnées ci-dessus à la structure de bande très grande. Une information crucial sur

les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence / énergie dépendante des propriétés optiques.

#### 4.a La fonction diélectrique

La fonction diélectrique se divisé en deux parties : réelles et imaginaires.

La partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique sont représentées sur les figures suivantes pour les deux matériaux.

En utilisant la structure de bandes, il sera intéressant d'identifié les transitions inter-bandes qui sont responsables de la structure de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Comme la GGA sous-estime la largeur du gap, les positions des structures observées sur nos courbes de variation des propriétés optiques devraient être inférieures à celles déduites des spectres expérimentaux, l'écart devant être plus ou moins égal à la différence entre le gap expérimental et le gap calculé. Nous avons préféré présenter nos courbes telles qu'elles ont été obtenues et ne pas utiliser d'opérateur ciseaux pour « corriger » les positions en énergie.

Notre analyse du spectre d'absorption montre que : l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique se trouve environ 0.59 eV, 1.15 eV pour CuInSe2 et CuGaSe2 respectivement. Ces points sont les énergies ( $\Gamma^V - \Gamma^C$ ) qui donnent le seuil des transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Au-delà des ces points, les courbes croissent rapidement. Ceci est dû au fait que le nombre des points qui contribue à la partie imaginaire de fonction diélectrique croît brusquement. Ainsi, nous remarquons qu'il y a un caractère anisotrope très clair au-delà de 2 eV.

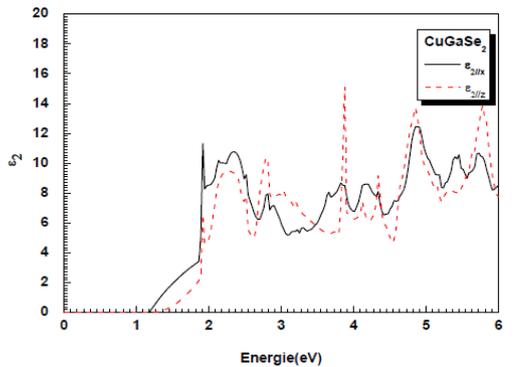
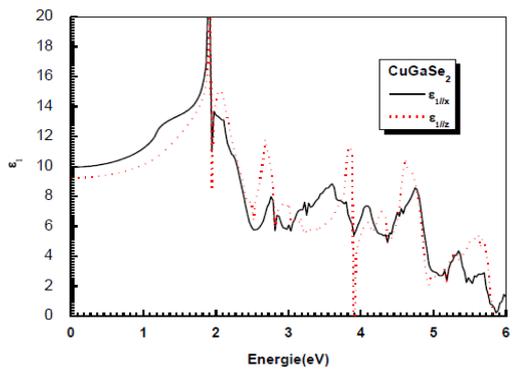
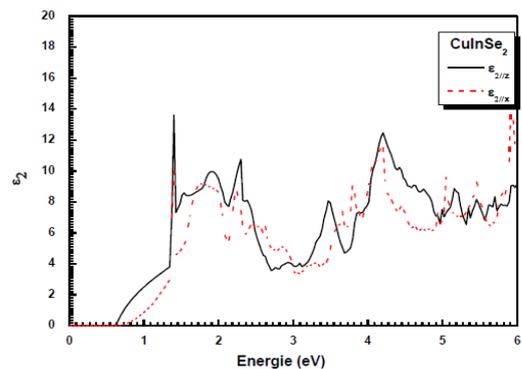
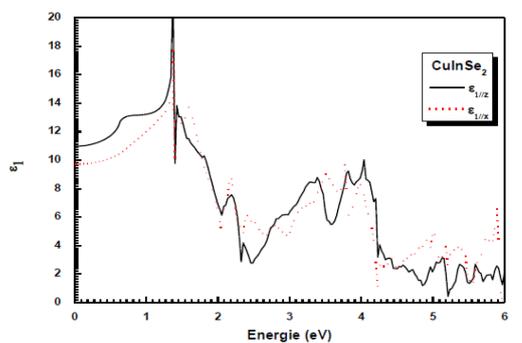


Fig. 7 Partie réelle ordinaire et extraordinaire de la fonction diélectrique pour CuInSe2 et du CuGaSe2

4. b L'indice de réfraction

En utilisant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique nous pouvons déterminé l'indice réfraction et le coefficient d'extinction donnés par :

$$1.1$$

$$1.2$$

Où n représente la partie réelle de l'indice de réfraction et K est le coefficient d'extinction.

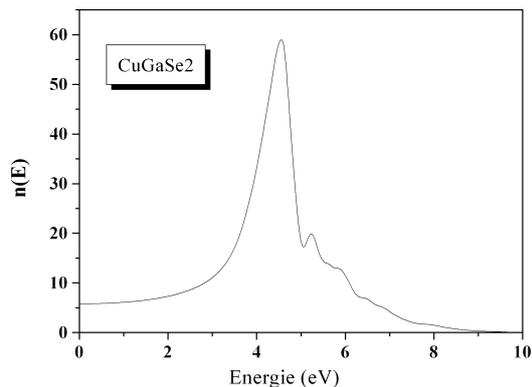
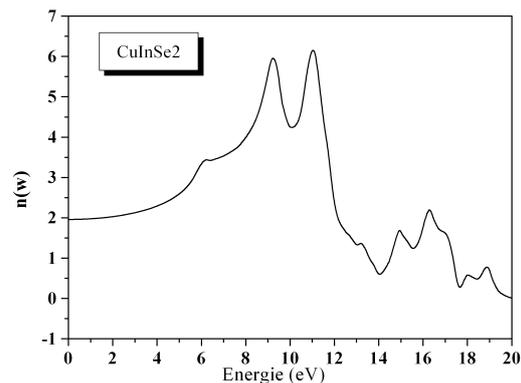


Fig. 7 L'indice de réfraction en fonction de l'énergie de photon pour le CuInSe2 et le CuGaSe2

5 Conclusion

Le concept des cellules photovoltaïques est un objectif majeur dans le développement des sociétés, elle permet de fournir l'électricité en utilisant des matériaux semi-conducteurs avec des propriétés physiques bien définis. L'outil utilisé est la simulation numérique qui permet d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée. C'est pourquoi, dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressé à l'étude des propriétés physico-chimiques des chalcopyrites (CuInSe2 et CuGaSe2) en utilisant la

méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques, telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande la fonction diélectrique, l'indice de réfraction pour chaque matériau.