



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 LMD

Spécialité : *Physique de la matière condensée et des semi-conducteurs*

Par :

BENAISSA Mohammed

Sur le thème

Étude ab-initio des propriétés interfaciales entre silicium et oxyde cuivreux pour les applications photovoltaïques

Soutenue publiquement le 19/07/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BOUCHAOUR Toufik	Professeur	Univ. de Tlemcen	Président
Mr. BABA AHMED Nassim	MCA	Univ. de Tlemcen	Examineur
Mr. HOUARI Ahmed	Professeur	C.U. Maghnia-Tlemcen	Examineur
Mlle. SI ABDELKADER Hayet	MCA	C.U. Maghnia-Tlemcen	Directrice de thèse
Mr. MERAD Ghouti	Professeur	Univ. de Tlemcen	Co-directeur de thèse

LABORATOIRE ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce modeste travail

À mes **Chers Parents** et à mes **Chères Sœurs** pour leur soutien et leurs encouragements constants.

**“It’s impossible to work hard for something you
don’t enjoy.”**

KEIKO AYANO « SILICA »

Remerciements

A travers ces quelques lignes, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mlle. SI ABDELKADER Hayet, Maître de conférences classe « A » au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen et la directrice de la thèse, pour sa disponibilité, ses conseils, ses orientations et l'aide qu'elle m'a apportée durant cette thèse sans laquelle je n'aurais pas pu mener à bien ce travail et aussi pour ses qualités scientifiques et humaines, sa patience et ses compétences.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. MERAD Ghouti, professeur au département de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen et le directeur du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) et le co-directeur de la thèse, pour ses précieux conseils et pour son aide lors de la préparation de ce travail.

Je remercie Mr. BOUCHAOUR Toufik, professeur au département de physique de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie sincèrement Mr. BABA AHMED Nassim, Maître de conférences classe « A » à l'Université de de Tlemcen, et Mr. HOUARI Ahmed, professeur au Centre Universitaire de Maghnia - Tlemcen, qui ont acceptés de faire partie de mon jury.

Je remercie tous les membres du laboratoire URMER. Notamment ; Ouahiba, Malika, Ammaria, Oussama, Amin, Benali, Boumadian, Mimoun.

Enfin, merci à tous mes camarades et mes amis ; Youcef, Aboubekr, Ismail, Younes, Abd Elrahman, Hmida, Zaki, Monaim, Boumadian, Mohammed, Ghouti, Habib, Imad, Amin.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>III</i>
<i>Table des matières</i>	<i>IV</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>VI</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>VII</i>
<i>Abréviation</i>	<i>IX</i>
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
<i>Chapitre I : Généralité sur les cellules solaires</i>	<i>7</i>
I.1. Introduction	8
I.2. Sources d'énergie	8
I.2.1. Non-renouvelable.....	8
I.2.2. Énergie renouvelable.....	11
I.3. Énergie Photovoltaïque	12
I.3.1. Introduction.....	12
I.3.2. Les Systèmes Photovoltaïques	16
I.3.3. Les Composants d'un système PV	17
I.3.4. Modules Photovoltaïque.....	18
I.3.5. Les générations du photovoltaïque.....	19
I.3.6. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire	20
I.3.7. Caractérisation d'une cellule solaire	23
I.4. Les semi-conducteurs	25
Références	29
<i>Chapitre II : Généralité sur l'oxyde cuivreux Cu₂O</i>	<i>32</i>
II.1. Introduction	33
II.2. L'oxyde cuivreux Cu₂O "cuprite"	34
II.2.1. Cristallographie et géométrie.....	35
II.2.2. Structure électronique	36
II.2.3. Propriétés optiques.....	37
II.2.4. Propriétés de conductivité.....	37
II.2.5. Surface de Cu ₂ O	38
II.2.6. Méthodes de fabrication.....	39
II.3. Cellules solaires à base de Cu₂O	41
II.3.1. Cellules solaires à base de jonction Métal/Cu ₂ O (Cellules Schottky).....	41
II.3.2. Cellules solaires homojonction p-n à base de Cu ₂ O	42
II.3.3. Cellules solaires à hétérojonction	43
II.3.4. Photodiode Cu ₂ O/Si.....	43
Références:	Error! Bookmark not defined.
<i>Chapitre III : Aperçu sur le cadre théorique</i>	<i>51</i>
III.1. Introduction	52
III.2. Équation de Schrödinger	52

III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	54
III.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	54
III.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	55
III.4.2. Les équations de Kohn et Sham	56
III.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	57
III.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	58
III.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	59
III.4.3.3 Les approximations hybrides.....	60
III.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	61
III.5. Méthode utilisée	63
III.5.1. Théorème de Bloch et ondes planes	63
III.5.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	64
III.5.3. Approximation des pseudo-potentiels	64
III.6. Les propriétés optiques.....	68
III.7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)	70
Références.....	70
Chapitre IV : Résultats et Discussion.....	75
IV.1. Étude des propriétés massives de Cu₂O et Si.....	76
IV.1.1. Détails de calcul	76
IV.1.2. Les tests de convergence	77
IV.1.3. Sélection de l'approximation.....	79
IV.1.4. Propriétés électroniques	80
IV.1.5. Propriétés optiques	81
IV.1.6. Conclusion.....	83
IV.2. Étude du dopage d'halogène (F, Cl, Br).....	83
IV.2.1. Détails de calcul	83
IV.2.2. Propriétés structurales	84
IV.2.3. Stabilité énergétique.....	85
IV.2.4. Propriétés électroniques	87
IV.2.5. Propriétés optiques	90
IV.2.6. Conclusion.....	92
IV.3. Étude de l'interface Cu₂O/Si.....	93
IV.3.1. Détails de calcul	93
IV.3.2. Calculs d'interface.....	95
IV.3.2.1 Géométrie d'interface	95
IV.3.2.2 Travail d'adhésion	96
IV.3.2.3 Structure électronique	97
IV.3.2.4 Propriétés optiques.....	99
IV.3.3. Effets de la couche intermédiaire de SiO ₂	100
IV.3.3.1 Géométrie et propriétés électroniques.....	100
IV.3.3.2 Propriétés optiques.....	102
IV.3.4. Conclusion.....	103
Références.....	104
CONCLUSION GÉNÉRALE	108
Perspectives	109
Publications	110

Liste des tableaux

➤ Chapitre II

Tableau II. 1: Les principales propriétés de Cu₂O.	34
--	----

➤ Chapitre IV

Tableau IV. 1: Paramètres des calculs déterminés par les tests de convergence.	78
Tableau IV. 2: Les propriétés d'équilibre de Cu₂O et Si calculés par GGA, GGA+U et HSE06.	79
Tableau IV. 3: Paramètres de réseau et longueurs de liaison des systèmes Cu₂O dopés halogènes.	85
Tableau IV. 4: Les énergies de formation ΔH_f (en eV) des systèmes Cu₂O pur et dopé aux halogènes.	87
Tableau IV. 5: Bande interdite calculée des systèmes Cu₂O pur et dopé aux halogènes.	89
Tableau IV. 6: Convergence de l'énergie de surface par rapport au nombre de couches.	95
Tableau IV. 7: Travail d'adhésion (W_{ad}) et séparation interfaciale (d_0) pour les deux terminaisons d'interface Cu₂O/Si.	97
Tableau IV. 8: Travail d'adhésion (W_{ad}) et séparation interfaciale (d_0) pour l'interface Cu₂O/SiO₂/Si.	101

Liste des figures

➤ Chapitre I

Figure I. 1: (a) La consommation d'énergie primaire du monde par source en 2019 [4] et (b) les différentes sources d'énergie et la façon d'utilisation [4].	10
Figure I. 2: Capacité installée de production d'énergie par source [6].	13
Figure I. 3: Croissance mondiale de la capacité photovoltaïque cumulée en gigawatts (GWc) avec contributions régionales [3].	14
Figure I. 4: Prix de vente mondiaux moyens d'un module PV par rapport à la puissance installée cumulée [3].	15
Figure I. 5: (a) une cellule solaire, (b) un module PV, (c) un panneau solaire, et (d) un réseau PV.	18
Figure I. 6: (a) l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur avec bande interdite E_g , (b) mécanisme de thermalisation.	21
Figure I. 7: Un modèle simple d'une cellule solaire. (1) L'absorption d'un photon conduit à la génération d'une paire électron-trou. (2) Recombinaison d'électrons et de trous. (3) la séparation des électrons et des trous. (4) la génération de courant électrique. (5) Recombinaison d'électrons et de trous dans le circuit externe.	23
Figure I. 8: Schématique des courbes J-V sous condition d'obscurité et d'illumination.	24
Figure I. 9: Les trois classes des matériaux.	26
Figure I. 10: Structure cristalline des semi-conducteurs.	27
Figure I. 11: (a) Transitions directe d'une bande à gap direct, (b) Transitions indirecte d'une bande à gap indirect.	28
Figure I. 12: Les trois types de semi-conducteurs.	29

➤ Chapitre II

Figure II. 1 : Représentation de la structure cristalline de Cu_2O (a) sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, (b) maille élémentaire de Cu_2O .	35
Figure II. 2: Structure des bandes du Cu_2O .	36
Figure II. 3: (a) Interaction électronique entre l'ion de O et le Cu et (b) Schéma de l'endroit où les niveaux d'énergie de Cu d^{10} et O $2p^6$.	38

➤ Chapitre III

Figure III. 1: Représentation du cycle auto cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham [20].	62
Figure III. 2: Représentation schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement [29].	65

➤ Chapitre IV

Figure IV. 2: (a) Structure cristalline de Cu_2O, les sphères bleue et rouge représentent respectivement les atomes de cuivre et d'oxygène. (b) Structure cristalline du Si.	77
Figure IV. 3: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour (a) Cu_2O et (b) Si, et en fonction de l'énergie de coupure pour (c) Cu_2O et (d) Si.	78
Figure IV. 4: Densités d'états totales et partielles de (a) Cu_2O et (b) Si.	81
Figure IV. 5: Fonction diélectrique imaginaire ϵ_2 calculée et expérimentale de (a) Cu_2O et (b) Si.	82
Figure IV. 6: Supercellule $2 \times 2 \times 2$ de Cu_2O dopé à l'halogène, les sphères bleue, rouge et verte représentent respectivement les atomes de Cu, O et d'halogène (F, Cl, Br).	84
Figure IV. 7: Densité d'états de Cu_2O (a) pur, (b) dopé F, (c) dopé Cl et (d) dopé Br. ...	89
Figure IV. 8: Le coefficient d'absorption calculé de Cu_2O dopé aux halogènes comparé au Cu_2O pur.	90
Figure IV. 9: La réflectivité calculée de Cu_2O dopé H comparé au Cu_2O pur.	91
Figure IV. 10: La variation de l'indice de réfraction de Cu_2O dopé H comparé au Cu_2O pur.	92
Figure IV. 11: Les supercellules des surfaces et de Cu_2O (001), terminées par (a) Cu et (b) O et (c) Si (001)	94
Figure IV. 12: Supercellule de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ (a) terminé par Cu et (b) terminé par O.	96
Figure IV. 13: Densités d'états partielles projetées en couches de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ (a) terminées en Cu et (b) terminées en O.	98
Figure IV. 14: Coefficient d'absorption de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ à terminaison (a) Cu et (b) O.	100
Figure IV. 15: Modèle de supercellule de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.	101
Figure IV. 16: Densités d'états partielles projetées par couches de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.	102
Figure IV. 17: Coefficient d'absorption de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.	103

Abréviation

PV Photovoltaïque

DC Courant continu (direct current)

AC Courant alternatif (alternating current)

FF Facteur de remplissage (fill-facteur)

J_{sc} Courant de court-circuit (short-circuit current)

V_{oc} Tension de circuit-ouvert (open-circuit voltage)

SE Ellipsométrie spectroscopique (spectroscopic ellipsometry)

IR Infrarouge

VUV Ellipsomètres à vide ultra-violet

HRSTEM Microscopie électronique à transmission haute résolution (High-resolution scanning transmission electron microscopy)

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

HF Hartree-Fock

XC Echange-corrélation (Exchange-correlation)

LDA Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)

HSE Heyd-Scuseria-Ernzerhof

r_c Rayon de coupure (Cutoff radius)

PP Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

US Ultra-doux (Ultra-Soft)

PAW Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented wave)

PBE Perdew-Burke-Ernzerh

E_{cut} Energie de coupure (Cutoff energy)

BZ Zone de Brillouin (Brillouin zone)

VASP Vienna ab initio Simulation Package

E_f Energie de Fermi (Fermi energy)

DOS Densité d'états (Density of States)

BC Bande de conduction (Conduction band)

BV Bande de valence (Valence band)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des dernières décennies, la consommation mondiale d'énergie électrique a augmenté de façon spectaculaire en raison de la croissance annuelle des secteurs de l'industrie, transports et communications. Cependant, la combustion d'énergies non renouvelables (pétrole, gaz, charbon, ...) reste actuellement la principale source d'énergie électrique dans le monde. L'ampleur de l'épuisement des ressources énergétiques et le changement climatique engendrent des préoccupations énergétiques et environnementales à long terme. Par conséquent, la communauté scientifique est confrontée au grand challenge de parvenir à un équilibre durable entre la production d'énergie pour l'économie et la protection de l'environnement. Dans ce cadre, des nouveaux matériaux sont étudiés et développés afin de produire, convertir, stocker et économiser l'énergie plus efficacement.

L'énergie solaire apparaît comme l'une des principales sources d'énergie remplaçant les combustibles fossiles en raison de son abondance par rapport aux autres énergies renouvelables. Les cellules solaires qui convertissent directement l'énergie solaire en énergie électrique sont les principaux dispositifs utilisés pour extraire cette énergie. Le principal obstacle empêchant l'adoption de l'énergie solaire est le coût élevé des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules solaires (principalement le silicium) et aussi des méthodes de fabrication coûteuses. L'amélioration de l'efficacité de ces cellules et la réduction de leur coût sont depuis longtemps une préoccupation majeure.

Depuis de nombreuses années, les oxydes métalliques sont exploités avec succès dans les technologies photovoltaïques. La remarquable polyvalence de leurs propriétés et la possibilité d'être fabriqué par des procédés simples, peu coûteuses et facilement modulables donnent aux oxydes métalliques une place privilégiée dans la technologie photovoltaïque de la nouvelle génération [1,2]. Les oxydes métalliques couvrent tout le spectre de la

conductivité, des isolants aux supraconducteurs, comprenant les semi-conducteurs et les conducteurs métalliques [3]. Par conséquent, le potentiel de production d'énergie solaire à partir de ces oxydes est très prometteur.

L'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O , oxyde cuivreux) en tant que matériau électronique a une longue histoire. Il a été la première substance connue à se comporter comme un semi-conducteur et a d'abord été étudié comme une plate-forme pour les dispositifs électroniques à semi-conducteurs [4]. Cependant, il a été oublié au profit de semi-conducteurs comme Si et Ge. Le matériau a ensuite connu un certain intérêt dans les années 1970, principalement sous l'effet de la crise pétrolière [5]. Cependant, les efficacités étaient très faibles par rapport aux cellules solaires traditionnelles à base de Si et CdTe. Ce n'est que récemment que le Cu_2O a retrouvé son intérêt grâce à une efficacité de conversion améliorée [6,7], atteignant jusqu'à 8,1% [7] pour l'hétérostructure $\text{MgF}_2/\text{Al:ZnO}/\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. L'oxyde de cuivre présente les avantages d'être non toxique avec des constituants largement disponibles (Cu et O), une bande interdite appropriée et un coefficient d'absorption élevé. En raison de la simplicité de ses méthodes de fabrication, le Cu_2O est un matériau de choix pour les applications à grande échelle dans les dispositifs photovoltaïques. Toutefois, le principal inconvénient du matériau est la difficulté du dopage de type-n en raison de l'effet de l'autocompensation [8], où la stœchiométrie du Cu_2O se modifie en réponse au dopage de type-n et produit plus de porteurs intrinsèques de type-p sous forme de lacunes de Cu pour équilibrer la charge globale, éliminant les porteurs de type-n induits.

Les cellules solaires à hétérojonction à base de Cu_2O ont été proposées comme solution, généralement les cellules sont fabriquées en déposant un semi-conducteur de type-n sur le Cu_2O . Plusieurs cellules solaires ont été étudiées et rapportées [9-13], où des semiconducteurs comme l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde d'étain (SnO_2) l'oxyde de galium (Ga_2O_3) et les oxydes à plusieurs composants comme, l'oxyde

d'aluminium-gallium (AGO), l'oxyde de germanium-zinc (ZGO)), l'oxyde d'aluminium-zinc (AZO) et l'oxyde d'aluminium-zinc-indium-étain (AZITO) ont été interfacés avec Cu_2O pour former les cellules photovoltaïques. Récemment, Lindberg et al. ont déposé un film de Cu_2O monocristallin sur un substrat de Si de type-n par pulvérisation magnétron réactive [13], pour fabriquer une photodiode à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$. Le dispositif a montré une amélioration du redressement du courant de 5 ordres de grandeur entre les tensions de polarisation directe et inverse. La modélisation des matériaux et des structures des cellules solaires offre un éclairage significatif sur la physique impliquée dans leur fonctionnement afin de mieux comprendre les moyens d'améliorer leur efficacité. Dans le cadre de cette thèse, nous présentons une étude par les techniques ab-initio, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), focalisons principalement sur les cellules solaires à hétérojonction Silicium/Oxyde de cuivre [12,13].

Le premier chapitre est destiné aux avantages économiques et écologiques de l'énergie solaire, ainsi que des généralités sur le domaine du photovoltaïque. En particulier, nous rappellerons les composants d'un système photovoltaïque, une brève description des principes de base qui régissent les cellules solaires, puis nous discuterons les différentes technologies existantes.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des caractéristiques physiques de l'oxyde métallique Cu_2O , et ses applications dans les cellules solaires. Les méthodes de fabrication et les types de cellules solaires à base de Cu_2O sont également présentés.

Le troisième chapitre est dédié aux méthodes ab initio qui ont permis la mise en place de cette étude. Les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ses principales approximations ; LDA, GGA, et la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06), ainsi que le code de calcul Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) sont définis.

Le quatrième chapitre est une présentation des principaux résultats obtenus et de leurs interprétations. La première section est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de Cu₂O et Si purs en utilisant les fonctionnelles GGA, GGA+U et HSE. La deuxième section est destinée à la présentation des résultats du dopage d'halogène au Cu₂O. Dans la dernière section, nous avons simulé un modèle de l'interface Cu₂O/Si, puis l'effet de la couche de Si₂O trouvée expérimentalement ainsi son influence sur le système. Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale, avec un résumé des principaux résultats.

Références

- [1] X. Zheng, F. Ren, S. Zhang, X. Zhang, H. Wu, X. Zhang, et al., A General Method for Large-Scale Fabrication of Semiconducting Oxides with High SERS Sensitivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 14534–14544. doi:10.1021/acsami.7b03839.
- [2] K.O. Ukoba, F.L. Inambao, A.C. Eloka-Eboka, Fabrication of Affordable and Sustainable Solar Cells Using NiO/TiO₂ P-N Heterojunction, *International Journal of Photoenergy*. 2018 (2018) 1–7. doi:10.1155/2018/6062390.
- [3] A. Pérez-Tomás, A. Mingorance, D. Tanenbaum, M. Lira-Cantú, Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells, *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. (2018) 267–356. doi:10.1016/b978-0-12-811165-9.00008-9.
- [4] L.O. Grondahl, P.H. Geiger, A new electronic rectifier, *Journal of the A.I.E.E.* 46 (1927) 215–222. doi:10.1109/jaiee.1927.6534186.
- [5] L. Olsen, F. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells, *Solar Cells*. 7 (1982) 247–279. doi:10.1016/0379-6787(82)90050-3.

- [6] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu_2O substrate, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 163502. doi:10.1063/1.2194315.
- [7] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Efficiency enhancement using a $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ thin film as an n-type window layer in Cu_2O -based heterojunction solar cells, *Applied Physics Express*. 9 (2016) 052301. doi:10.7567/apex.9.052301.
- [8] F. Biccari, *Defects and doping in Cu_2O* . Lulu Com; 2012.
- [9] Georgieva V, Ristov M. Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2002;73(1):67–73. doi:10.1016/s0927-0248(01)00112-x.
- [10] Tanaka H, Shimakawa T, Miyata T, Sato H, Minami T. Electrical and optical properties of TCO– Cu_2O heterojunction devices. *Thin Solid Films*. 2004;469-470:80–5. doi:10.1016/j.tsf.2004.06.180.
- [11] Mittiga A, Salza E, Sarto F, Tucci M, Vasanthi R. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu_2O substrate. *Applied Physics Letters*. 2006;88(16):163502. doi:10.1063/1.2194315.
- [12] Ismail RA. Characteristics of p- Cu_2O /n-Si Heterojunction Photodiode made by Rapid Thermal Oxidation. *JSTS:Journal of Semiconductor Technology and Science*. 2009;9(1):51–4. doi:10.5573/jsts.2009.9.1.051.
- [13] Lindberg PF, Gorantla SM, Gunnæs AE, Svensson BG, Monakhov EV. Electronic properties and morphology of copper oxide/n-type silicon heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017;29(31):315701. doi:10.1088/1361-648x/aa77bc.

Chapitre I : Généralité sur les cellules solaires

Sommaire

I.1. Introduction

I.2. Sources d'énergie

- I.2.1. Non-renouvelable
- I.2.2. Énergie renouvelable

I.3. Énergie Photovoltaïque

- I.3.1. Introduction
- I.3.2. Les Systèmes Photovoltaïques
- I.3.3. Les Composants d'un système PV
- I.3.4. Modules Photovoltaïque
- I.3.5. Les générations du photovoltaïque
- I.3.6. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire
- I.3.7. Caractérisation d'une cellule solaire

I.4. Les semi-conducteurs

Références

1.1. Introduction

Vu que la population mondiale continue de croître et de s'industrialiser, la demande d'énergie devient un défi de plus en plus critique. Par conséquent, un approvisionnement énergétique compétitif, durable et sûr est un problème de plus en plus exigeant. Dans la société moderne, les humains consomment de l'énergie à de nombreuses fins différentes, tels que le chauffage, la production d'aliments et de biens, le transport, le divertissement, ... etc. Le premier défi auquel l'humanité est confrontée est un problème d'offre et de demande d'énergie. La demande est en croissance à mesure que la population mondiale continue de croître rapidement, la population mondiale actuelle de 7,6 milliards devrait atteindre 8,6 milliards en 2030, 9,8 milliards en 2050 et 11,2 milliards en 2100, avec environ 83 millions de personnes ajoutées à la population mondiale chaque année [1]. Un deuxième défi est que les sources d'énergie conventionnelle sont les principales sources de stress environnemental dues aux émissions des combustibles fossiles comme le dioxyde de carbone (CO₂), qui entraînent une série de changements environnementaux mondiaux et régionaux [2].

L'énergie renouvelable fournit des approvisionnements énergétiques fiables, ce qui améliore la sécurité énergétique, réduit les besoins et les risques de carburant, et contribue également à la conservation des ressources naturelles. Toutefois, afin d'atteindre une source d'énergie entièrement propre, il faut identifier les matériaux nécessaires pour piloter ces processus qui facilitent de façon écologique et économique la production d'énergies qui ne produisent pas de gaz à effet de serre tout en étant économiquement compétitifs par rapport aux combustibles fossiles actuels. Ce premier chapitre présente des généralités sur le domaine du photovoltaïque. En particulier, nous rappellerons les composants d'un système photovoltaïque, le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, puis nous passerons aux différentes technologies existantes.

1.2. Sources d'énergie

1.2.1. Non-renouvelable

Avant la révolution industrielle, la principale source d'énergie était le bois et la biomasse et depuis le début de la révolution industrielle, l'humanité est fortement dépendante

des combustibles fossiles. Le défi majeur est lié au fait que l'infrastructure énergétique dépend fortement des combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz, comme le montre la figure I.1. Les combustibles fossiles demandent des millions d'années pour se constituer et stocker sous forme d'énergie chimique [3]. Le problème est qu'ils sont épuisés beaucoup plus rapidement qu'ils sont générés par le processus photosynthétique dans la nature. Par conséquent, les combustibles fossiles ne sont pas une source d'énergie durable.

La figure I.1 a) montre les principales sources d'énergie primaire du monde par source en 2019. Généralement, l'énergie chimique stockée dans les combustibles fossiles est convertie sous forme d'énergie utilisable via la chaleur par combustion, avec une efficacité d'environ 90%. La figure I.1 b) montre différentes sources d'énergie et la façon d'utilisation. À l'aide de moteurs thermiques, l'énergie thermique peut être convertie en énergie mécanique. Les moteurs thermiques ont une efficacité de conversion allant jusqu'à 60%. L'énergie mécanique peut être convertie en électricité à l'aide de générateurs électriques avec un rendement allant jusqu'à 99%. L'énergie chimique peut être directement convertie en électricité à l'aide d'une pile à combustible. L'hydrogène est le combustible le plus couramment utilisé dans la technologie des piles à combustible. Les rendements de conversion typiques des piles à combustible sont de 60%. Dans les centrales nucléaires, l'énergie est libérée sous forme de chaleur lors des réactions de fission nucléaire. Avec la chaleur, la vapeur est générée qui entraîne une turbine à vapeur, puis produire de l'électricité à l'aide d'un générateur électrique [3].

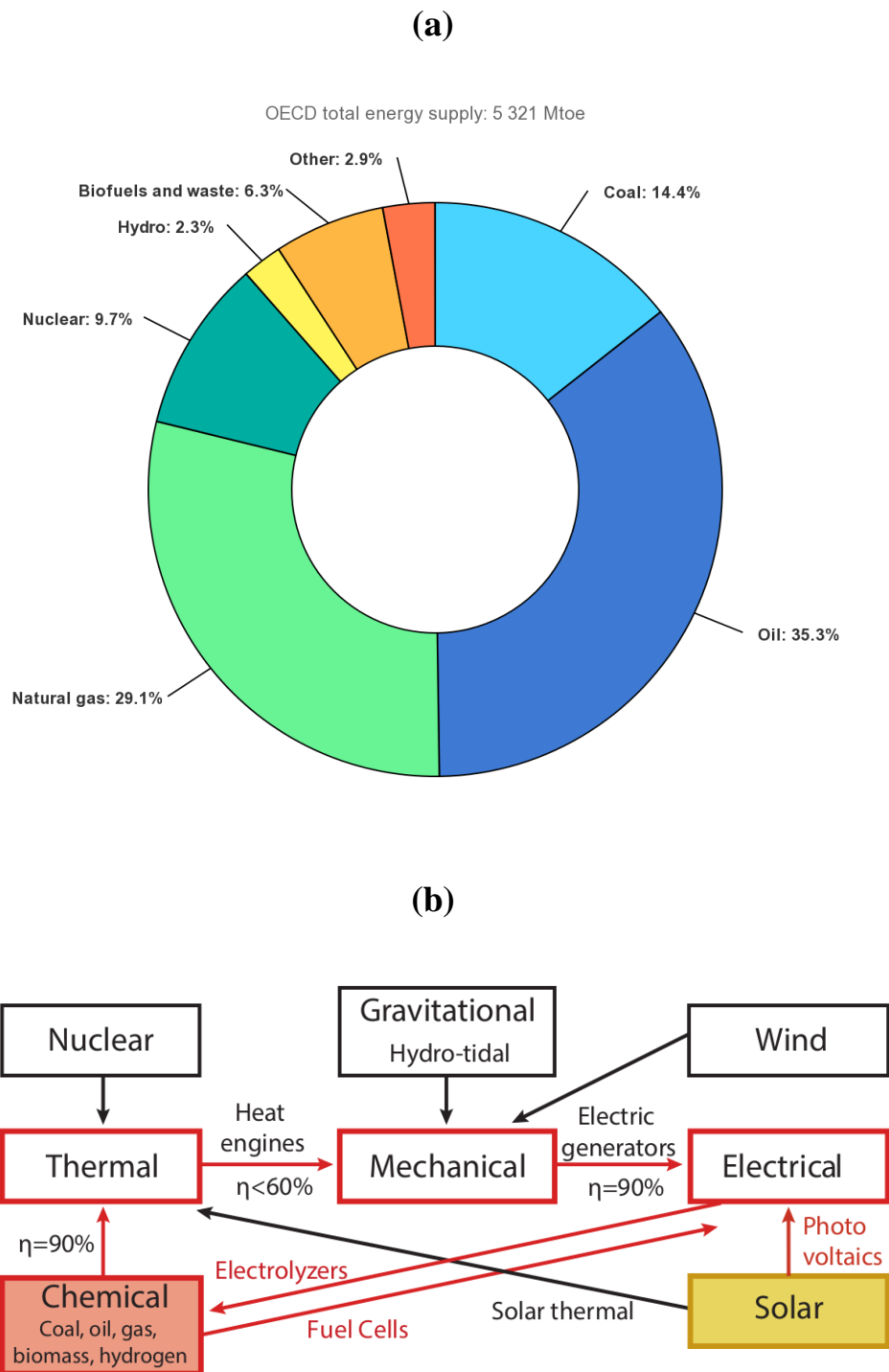


Figure I. 1: (a) La consommation d'énergie primaire du monde par source en 2019 [4] et (b) les différentes sources d'énergie et la façon d'utilisation [4].

1.2.2. Énergie renouvelable

Les sources d'énergie renouvelables sont des sources d'énergie qui sont alimentées par des processus naturels à un rythme comparable ou plus rapide que son taux de consommation. Par conséquent, l'énergie hydraulique, éolienne et solaire sont des sources d'énergie renouvelables. L'hydroélectricité ou énergie hydroélectrique constitue la première source renouvelable. L'hydroélectricité exploite l'énergie potentielle des flux d'eau (pluie, fleuves, rivières... ect) qui est convertie en énergie électrique via une turbine à eau. L'énergie potentielle stockée dans les marées peut également être convertie en énergie mécanique et ensuite en électricité. L'énergie cinétique du vent peut être convertie en énergie mécanique à l'aide des pales d'éoliennes, puis un générateur électrique convertit l'énergie mécanique en électricité. La puissance mécanique peut également être utilisée directement pour des tâches spécifiques telles que le pompage de l'eau [3]. L'énergie contenue dans la lumière du soleil, l'énergie solaire, peut également être convertie en électricité. Si cette énergie est convertie en électricité directement à l'aide d'appareils à base de matériaux semi-conducteurs, nous l'appelons photovoltaïque (PV). Le terme photovoltaïque se compose du mot grec (phos-), qui signifie lumière, et (-volt), qui fait référence à l'électricité et une référence au physicien italien Alessandro Volta (1745-1827). La lumière solaire peut également être convertie en chaleur, cette application est appelée énergie solaire thermique. Le chauffage de l'eau qui coule à travers un matériau absorbant noir qui est chauffé au soleil. Cette chaleur peut être utilisée pour le chauffage de l'eau, le chauffage des bâtiments ... etc. Les systèmes d'énergie solaire concentrés atteignent des températures de plusieurs centaines de degrés, ce qui est suffisant pour produire de la vapeur et ainsi conduire une turbine à vapeur et un générateur pour produire de l'électricité. L'énergie solaire peut également être convertie en énergie chimique. C'est ce que nous appelons les combustibles solaires. Pour la production de combustibles solaires, les cellules photovoltaïques et les piles à combustible régénératives peuvent être combinées. En outre, la lumière du soleil peut également être directement convertie en combustibles à l'aide de dispositifs photoélectrochimiques. On voit donc que l'énergie solaire peut être convertie en électricité, chaleur et énergie chimique.

1.3. Énergie Photovoltaïque

1.3.1. Introduction

Le soleil est la source d'énergie de presque tous les processus qui se produisent à la surface de notre planète. Le vent est le résultat de la différence de température dans l'atmosphère induite par l'irradiation solaire, les nuages et la pluie sont initialement formés par l'évaporation de l'eau due à la lumière du soleil. L'énergie solaire est une source attrayante. Il est abondant, pratiquement inépuisable, et peut fournir plus qu'assez d'énergie pour alimenter la société. La quantité d'énergie solaire incidente sur terre en un an est environ 10 000 fois supérieure à la consommation totale d'énergie de l'humanité au cours de la même période. Comme le soleil est la seule véritable source d'énergie dont nous disposons, nous devons passer à une époque où nous commençons à utiliser directement l'énergie fournie par le soleil pour satisfaire nos besoins énergétiques [5].

Figure I.2 indique la capacité installée (en GW) de plusieurs technologies de production d'électricité. On peut constater que l'énergie nucléaire installée est stable, tandis que l'hydroélectricité installée augmente encore légèrement au fil du temps. L'énergie éolienne croît à un rythme beaucoup plus rapide de 20 % par an. L'énergie solaire a de loin le taux de croissance le plus élevé avec une augmentation annuelle de la capacité installée dépassant 40% depuis 2008. Actuellement, l'énergie solaire produit à peu près la même quantité d'électricité que l'énergie éolienne, et environ la moitié de la production d'électricité hydraulique. Si nous extrapolons les tendances de la dernière décennie jusqu'en 2040, nous constatons que l'énergie solaire installée dépassera alors le nucléaire, l'éolien et l'hydroélectricité combinés. Ce n'est qu'une question de temps jusqu'à ce que l'électricité solaire soit la technologie de production d'électricité la plus importante qui n'est pas basée sur la combustion de fossiles [6].

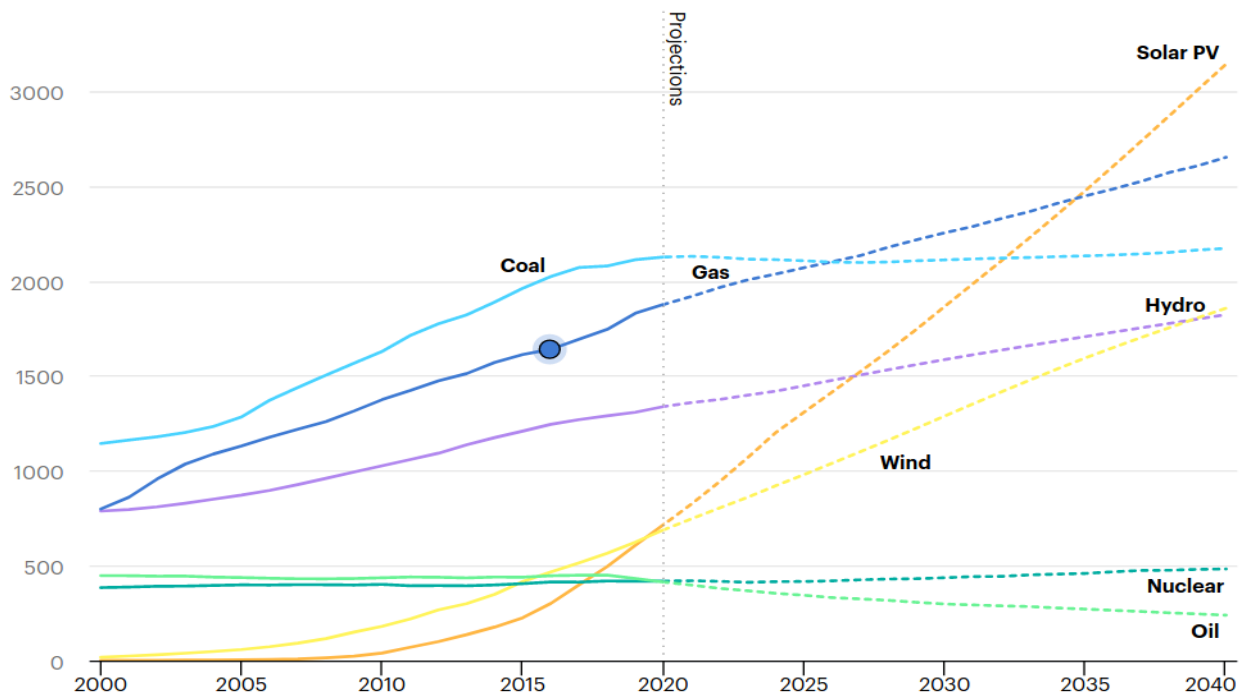


Figure I. 2: Capacité installée de production d'énergie par source [6].

La figure I.3 montre la production mondiale de modules PV au cours des dernières années. L'axe vertical représente la production annuelle exprimée par la puissance totale produite en GW_c. La lettre c désigne la puissance de crête (peak), cela signifie la puissance maximale qu'un module PV peut fournir s'il est éclairé avec le spectre solaire AM1.5 normalisé. Sur l'axe horizontal, les années sont affichées. On voit que la croissance mondiale de l'énergie photovoltaïque a été proche d'exponentielle entre 2006 et 2018. Au cours de cette période, l'énergie photovoltaïque (PV) a évolué à partir d'un marché des applications à petite échelle à une source d'électricité grand public. En 2018, l'Asie était la région avec la croissance la plus rapide, près de 75% des installations mondiales. Où la Chine seule a représenté plus de la moitié du déploiement mondial en 2017. En termes de capacité cumulée, l'Asie était la région la plus développée avec plus de la moitié du total mondial de 401 GW en 2017. L'Europe a continué de baisser en pourcentage du marché photovoltaïque mondial. En 2017, l'Europe représentait 28% de la capacité mondiale, les Amériques 19% et le Moyen-Orient 2% [3].

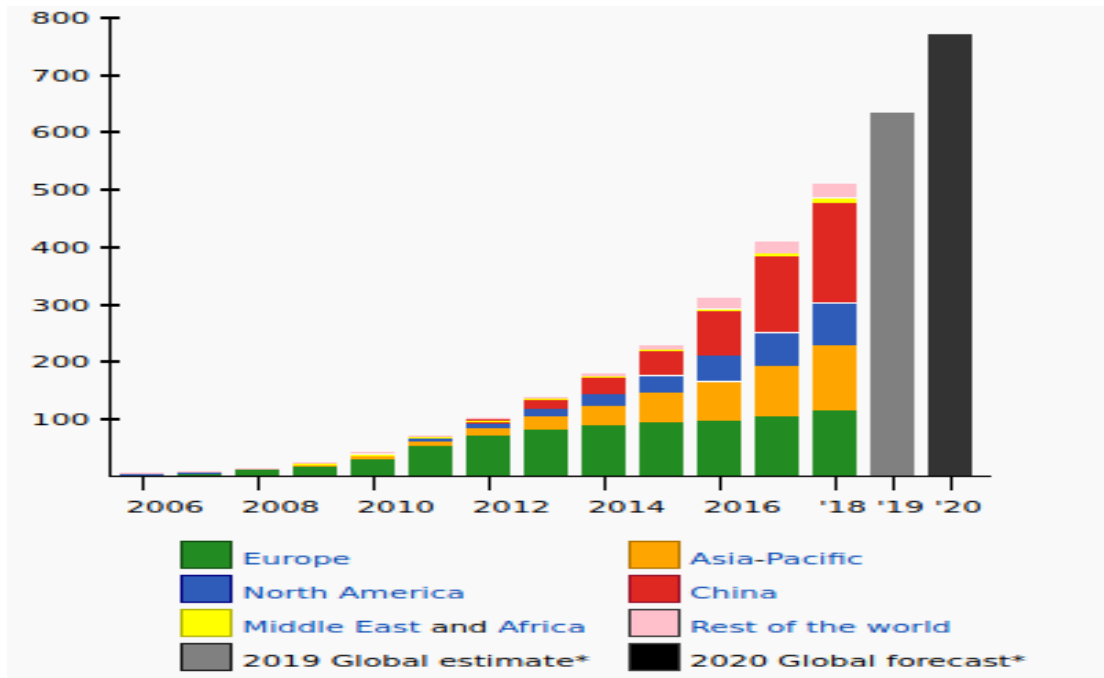


Figure I. 3: Croissance mondiale de la capacité photovoltaïque cumulée en gigawatts (GWc) avec contributions régionales [3].

La demande est également fortement stimulée par la baisse du prix de revient de la technologie PV. La Figure I.4 montre la courbe d'apprentissage de la technologie PV. Cette figure montre graphiquement l'évolution du prix de revient avec l'expérience, où l'expérience est exprimée par la capacité photovoltaïque installée cumulée. Avec l'augmentation de la production de PV et aussi avec le temps, l'industrie de photovoltaïque devient plus expérimentée. D'une part, l'industrie est capable d'augmenter l'efficacité de la conversion d'énergie sans augmenter le coût grâce à une meilleure compréhension du processus de production et donc une augmentation du rendement. D'autre part, l'industrie poursuit également des méthodes de production efficaces, ce qui signifie que la main-d'œuvre requise par unité de production peut être réduite. De plus, les matériaux et l'énergie nécessaires à la production des modules PV peuvent encore être réduits. Également, la mise à grande échelle réduit le coût [3]. Les courbes montrent généralement un prix de revient en baisse exponentielle, jusqu'à ce que la technologie ou le produit soit entièrement développé.

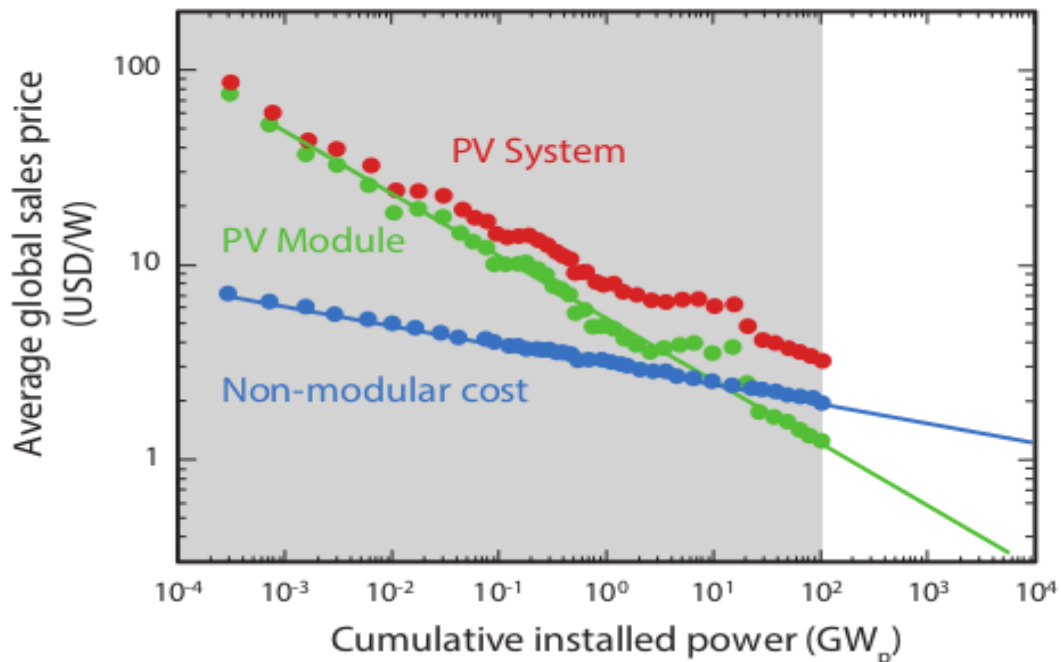


Figure I. 4: Prix de vente mondiaux moyens d'un module PV par rapport à la puissance installée cumulée [3].

Sur la figure I.4, les prix de vente mondiaux moyens d'un module PV par rapport à la puissance installée cumulée jusqu'à 10^2 GW sont indiqués. Les points jusqu'à 10^2 GW (jusqu'en 2009) dans la zone grise sont des points de données réels, tandis que les points dans la zone blanche sont une extrapolation de la tendance générale. Il est important de noter que les prix de vente, à l'exception de quelques fluctuations, suivent une décroissance largement exponentielle. Actuellement, le prix moyen de détail des modules PV est inférieur à 1 \$/Watt à crête. Cependant, le prix de revient d'une installation photovoltaïque n'est pas uniquement déterminé par le module. Les points rouges indiquent la diminution du prix de revient des systèmes photovoltaïques complets. Alors qu'au début de la technologie PV, le prix du système était dominé par le prix du module et actuellement, le coût des composants non modulaires des systèmes PV devient de plus en plus dominant. Pour les composants non modulaires, nous nous référons à des composants tels que le rayonnage, le câblage, l'onduleur, les batteries, ainsi que les coûts de maintenance. La différence entre la ligne rouge et la ligne verte correspond aux coûts non modulaires, qui baissent beaucoup plus lentement que celui des modules PV [3]. Par conséquent, les technologies photovoltaïques avec des rendements de conversion d'énergie plus élevés ont un avantage, car avec un rendement plus élevé, moins de surface est nécessaire pour installer la même puissance photovoltaïque. Comme la surface est

directement liée aux coûts non-modulaires, les technologies plus efficaces nécessitent moins de coûts modulaires, ce qui a un effet positif sur le coût de l'ensemble du système photovoltaïque.

1.3.2. Les Systèmes Photovoltaïques

La technologie photovoltaïque présente des avantages considérables tels que l'extension gratuite et massive de l'énergie solaire dans le monde entier, un rendement élevé, un faible entretien et une grande flexibilité de production (de milliwatts à mégawatts). Le système PV contient de nombreux composants différents en plus des modules PV. Pour planifier un système PV, il est essentiel de comprendre la fonction des différents composants et de connaître leurs principales spécifications. En outre, il est important de savoir l'effet de l'emplacement sur la performance (attendue) d'un système PV. Les systèmes sont adaptés pour répondre à des exigences particulières en faisant varier le type et la quantité des composants de base [3]. Selon la configuration du système, nous pouvons distinguer trois principaux types de systèmes PV : autonomes, connectés-au-réseau et hybrides :

Systèmes autonomes :

Les systèmes autonomes dépendent uniquement de l'énergie solaire. Ces systèmes nécessitent l'utilisation de batteries pour le stockage d'énergie. Lors de l'utilisation des batteries, les régulateurs de courant sont inclus ; ils ont pour rôle, en autres, de contrôler la charge de la batterie et de limiter sa décharge. Les batteries doivent avoir une capacité suffisante pour stocker l'énergie produite pendant la journée pour être utilisée la nuit et pendant les périodes de mauvais temps.

Systèmes connectés au réseau :

Ces systèmes ne nécessitent pas de batteries, ils sont connectés au réseau via des onduleurs qui convertissent le courant continu produit par le système photovoltaïque en un courant alternatif. Dans les petits systèmes tels qu'ils sont installés dans des maisons résidentielles, l'onduleur est connecté au compteur, d'où l'énergie générée par le PV est transférée au réseau électrique ou aux appareils de la maison.

Systèmes hybrides :

Les systèmes hybrides consistent en une combinaison de modules PV et d'autre méthode complémentaire de production d'électricité telle qu'un générateur diesel, gaz ou

éolien. Afin d'optimiser les différentes méthodes de production d'électricité, les systèmes hybrides nécessitent généralement des contrôles plus sophistiqués.

1.3.3. Les Composants d'un système PV

En raison de la taille limitée de la cellule solaire, elle ne fournit qu'une quantité limitée de puissance dans des conditions courant-tension fixes qui ne sont pas pratiques pour la plupart des applications. Afin d'utiliser l'électricité solaire dans les appareils qui nécessitent une tension et/ou un courant particulier pour leur fonctionnement, un certain nombre de cellules solaires doivent être connectées ensemble pour former un panneau solaire, également appelé module PV. Pour la production à grande échelle de l'électricité solaire, plusieurs panneaux solaires sont reliés entre eux dans un réseau solaire. Bien que les panneaux solaires soient au cœur d'un système PV, de nombreux composants sont nécessaires pour produire de l'électricité [7]. Les composants requis dépendent du type d'installation photovoltaïque, où les plus importants sont :

- Une structure de montage est utilisée pour fixer les modules et les diriger vers le soleil.
- Le stockage d'énergie est un élément essentiel des systèmes autonomes car il garantit que le système peut fournir de l'électricité pendant la nuit et en cas de mauvais temps.
- Les convertisseurs DC-DC sont utilisés pour convertir la sortie du module, qui aura une tension variable en fonction de l'heure de la journée et des conditions météorologiques, en une sortie de tension fixe qui peut être utilisée pour charger une batterie ou qui est utilisée comme entrée pour un onduleur dans un système connecté au réseau.
- Les onduleurs ou convertisseurs DC-AC sont utilisés dans les systèmes connectés au réseau pour convertir l'électricité DC provenant des modules PV en électricité AC qui peut être injectée dans le réseau électrique.
- Les câbles sont utilisés pour connecter les différents composants du système PV entre eux et au réseau électrique. Il est important de choisir des câbles d'épaisseur suffisante afin de minimiser les pertes résistives.

1.3.4. Modules Photovoltaïque

Un module PV est un appareil dans lequel de nombreuses cellules solaires sont connectées, comme illustré sur la figure I.5. Un panneau solaire se compose de plusieurs modules PV connectés électriquement et montés sur une structure porteuse. Enfin, un réseau PV se compose de plusieurs panneaux solaires. La tension et le courant peuvent être partiellement réglés via les dispositions des connexions des cellules solaires. On peut connecter les cellules solaires de manières différentes : connexion série ou connexion parallèle.

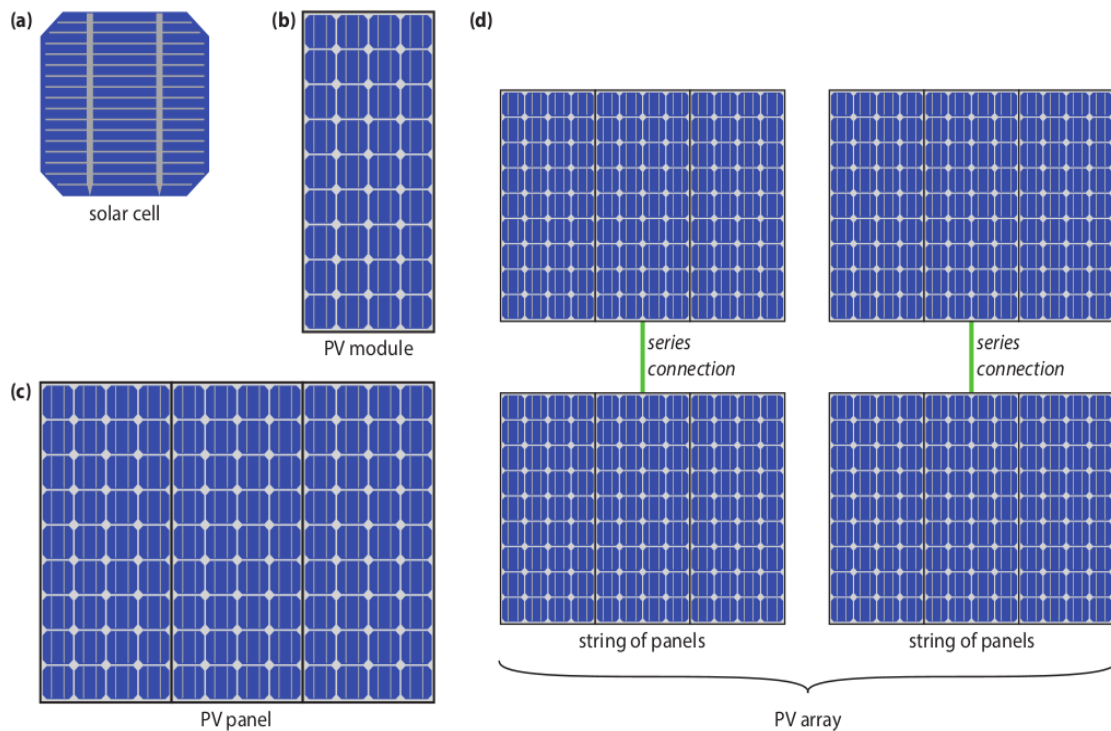


Figure I. 5: (a) une cellule solaire, (b) un module PV, (c) un panneau solaire, et (d) un réseau PV.

I.3.5. Les générations du photovoltaïque

Les cellules solaires sont généralement constituées d'un matériau semi-conducteur. Pour absorber la lumière du soleil, ces matériaux doivent avoir certaines propriétés. Certaines cellules sont destinées à l'utilisation terrestre, tandis que d'autres sont adaptées à l'utilisation dans l'espace. Les cellules solaires peuvent être constituées d'une seule couche de matériau absorbant (mono-jonction) ou plusieurs configurations physiques (multi-jonctions) pour profiter de divers mécanismes d'absorption et de séparation des charges.

a) 1^{ère} Génération

Les cellules de première génération, également connues sous le nom de cellules classiques ou à base de wafers, sont généralement fabriquées de silicium cristallin, ne comprennent qu'une seule jonction p-n. C'est la technologie photovoltaïque prédominante sur le plan commercial qui comprend des matériaux tels que le silicium polycristallin et monocristallin, avec substrat à épaisseur supérieure à 100 μm . La technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché PV, avec un rendement de 21% pour les cellules monocristallines et 15% pour les cellules polycristallines) [8].

b) 2^{ème} Génération

Les cellules solaires de deuxième génération, également appelées cellules à couche mince d'épaisseur inférieure à 50 μm de matériaux active, sont fabriquées en déposant une ou plusieurs couches minces de matériau photovoltaïque sur un substrat, tel que du verre, du plastique ou du métal. Ils sont utilisés commercialement dans plusieurs technologies de cellules solaires, y compris le silicium amorphe, les composés II-VI tels que l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules par rapport à la première génération. De plus, ils sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant, les étapes de production nécessitent plus d'énergie car les procédés sous vide et les traitements à haute température sont utilisés donnant des cellules avec un rendement compris entre 10% et 21% [8].

b) 3^{ème} Génération

La troisième génération de cellules solaires comprend un certain nombre de technologies à couche mince souvent décrites comme des technologies photovoltaïques émergentes. La plupart d'entre elles n'ont pas encore été appliquées commercialement et elles sont encore en phase de recherche ou de développement. Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours dans le domaine du photovoltaïque pour des types de cellules dont le rendement peut dépasser de 20 %. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en plus du silicium, y compris les nanotubes, les encres solaires, les colorants organiques et les polymères [9]. Actuellement, la plupart des travaux sur les cellules solaires de troisième génération sont effectués en laboratoire et sont développés par de nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé.

1.3.6. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Le module photovoltaïque se compose de cellules solaires individuelles. Une cellule solaire est un dispositif électrique qui, par l'effet photovoltaïque, transforme directement l'énergie lumineuse en électricité. C'est un type de cellule photoélectrique dont les caractéristiques électriques, y compris le courant, la tension et la résistance, changent lorsqu'il est exposé à la lumière. Le principe de fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire la génération d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux différents en réponse au rayonnement électromagnétique (lumière) [3]. Les semi-conducteurs ayant une bande interdite intrinsèque (gap) sont utilisés pour absorber la lumière. En général, on peut résumer ce mécanisme de fonctionnement dans les étapes suivantes : absorption du photon, séparation des charges, et transport et collecte des charges.

- 1. Génération de porteurs de charges** dus à l'absorption de photons dans les matériaux qui forment une jonction. L'absorption d'un photon dans un matériau signifie que son énergie est utilisée pour exciter un électron d'un niveau d'énergie initial E_i à un niveau d'énergie supérieur E_f , comme le montre la figure I.6. Les photons ne peuvent être absorbés que si la différence entre les niveaux d'énergie des électrons E_i et E_f soit égale à l'énergie des photons, $h\nu = E_f - E_i$. Dans un semi-conducteur idéal, les électrons peuvent peupler les niveaux d'énergie sous le bord de la bande de valence

(BV), E_V , et au-dessus du bord de la bande de conduction (BC), E_C . Entre ces deux bandes, il n'existe aucun état d'énergie autorisé. Par conséquent, cette différence d'énergie est appelée la bande interdite, $E_g = E_C - E_V$. Si un électron est excité de E_i à E_f , un vide est créé à E_i . Ce vide se comporte comme une particule avec une charge élémentaire positive appelé « trou ». L'absorption d'un photon conduit donc à la création d'une paire électron-trou, comme l'illustre la figure I.7 (1). L'énergie radiative du photon est convertie en énergie chimique de la paire électron-trou. L'efficacité de conversion maximale de l'énergie radiative en énergie chimique est limitée par la thermodynamique. Cette limite thermodynamique se situe entre 67% pour la lumière solaire non concentrée et 86% pour la lumière solaire entièrement concentrée [10].

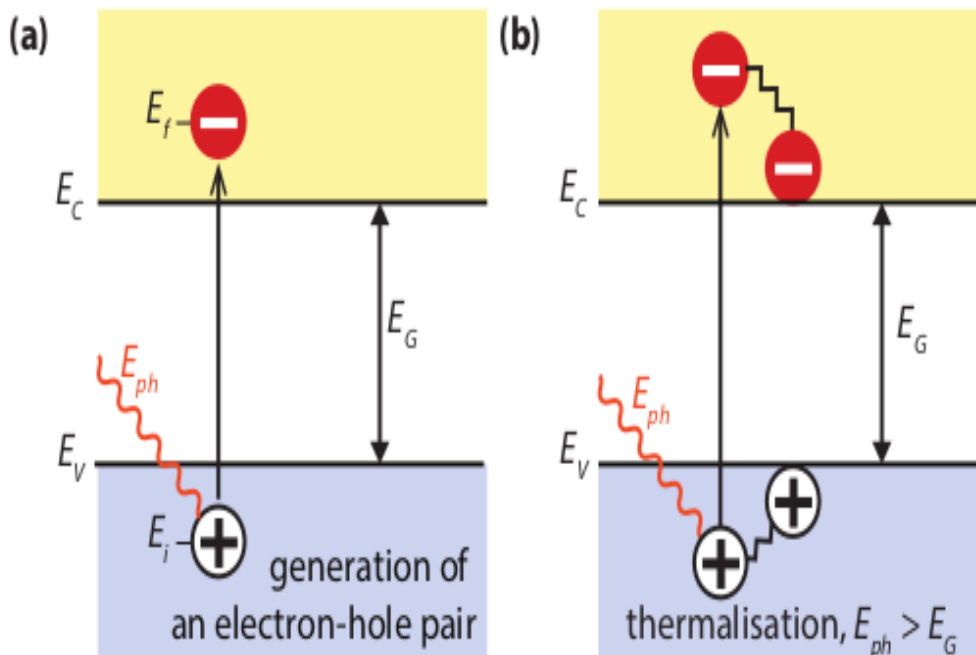


Figure I. 6: (a) l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur avec bande interdite E_g , (b) mécanisme de thermalisation.

2. Séparation ultérieure des porteurs de charge photo-générés dans la jonction. Habituellement, la paire électron-trou se recombine, c'est-à-dire que l'électron retournera au niveau d'énergie initial E_i , comme illustré sur la figure I.7 (2). L'énergie sera ensuite libérée sous forme de photon (recombinaison radiative) ou transférée à d'autres électrons ou trous ou sous forme de vibrations de réseau (recombinaison non radiative). Si on veut utiliser l'énergie

stockée dans la paire électron-trou pour effectuer un travail dans un circuit externe, des membranes semi-perméables doivent être présentes des deux côtés de l'absorbeur, de sorte que seuls les électrons peuvent s'écouler à travers une membrane et que seuls les trous puissent s'écouler à travers l'autre membrane [10], comme illustré sur la figure I.7 (3). Dans la plupart des cellules solaires, ces membranes sont formées de matériaux de type n et p. Une cellule solaire doit être conçue de telle sorte que les électrons et les trous puissent atteindre les membranes avant de se recombiner, c'est-à-dire que le temps nécessaire aux porteurs de charge pour atteindre les membranes doit être plus court que leur durée de vie. Cette exigence limite l'épaisseur de l'absorbeur.

3. Collection des porteurs de charge photo-générés aux bornes de la jonction. Enfin, les porteurs de charge sont extraits des cellules solaires avec des contacts électriques afin de pouvoir effectuer un courant électrique dans un circuit externe (figure I.7 (4)). L'énergie chimique des paires électron-trou est finalement convertie en énergie électrique. Une fois que les électrons ont traversé le circuit, ils se recombinent avec des trous à l'interface métal-absorbeur, comme illustré à la figure I.7 (5).

4. Mécanismes de perte : Les deux mécanismes de perte les plus importants dans les cellules solaires sont l'incapacité de convertir les photons avec des énergies inférieures à la bande interdite en électricité et la thermalisation des énergies photoniques dépassant la bande interdite, comme illustré sur la figure I.6 (b). Ces deux mécanismes représentent à eux seuls la perte d'environ la moitié de l'énergie solaire incidente [10]. Ainsi, l'efficacité maximale de conversion d'énergie de la cellule solaire à jonction unique est considérablement inférieure à la limite thermodynamique. Cette limite a été calculée pour la première fois par Shockley et Queisser en 1961 [11], donnant une efficacité maximale de 30% à 1,1 eV.

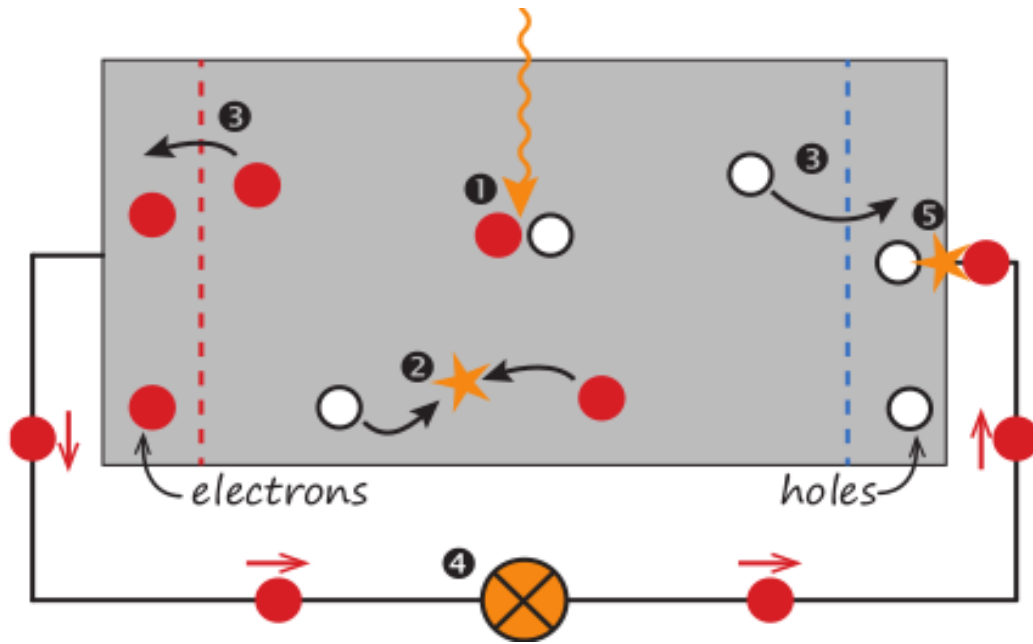


Figure I. 7: Un modèle simple d'une cellule solaire. (1) L'absorption d'un photon conduit à la génération d'une paire électron-trou. (2) Recombinaison d'électrons et de trous. (3) la séparation des électrons et des trous. (4) la génération de courant électrique. (5) Recombinaison d'électrons et de trous dans le circuit externe.

1.3.7. Caractérisation d'une cellule solaire

La façon la plus connue de classer une cellule solaire est de mesurer la courant-tension (courbe $J - V$) sous un rayonnement standard dit 1-sun (1-soleil). Cela peut être réalisé en appliquant une tension électrique V à chacune des électrodes d'une cellule tout en mesurant le courant I . Dans l'obscurité, une cellule solaire idéale fonctionne comme une diode et sa fonction $J(V)$ suit l'équation [12] :

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{\eta kT}} - 1 \right] \quad (I.1)$$

Où J_0 est la densité de courant saturée, le facteur d'idéalité ($\eta = 1$ pour une diode idéale), k la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire et T la température.

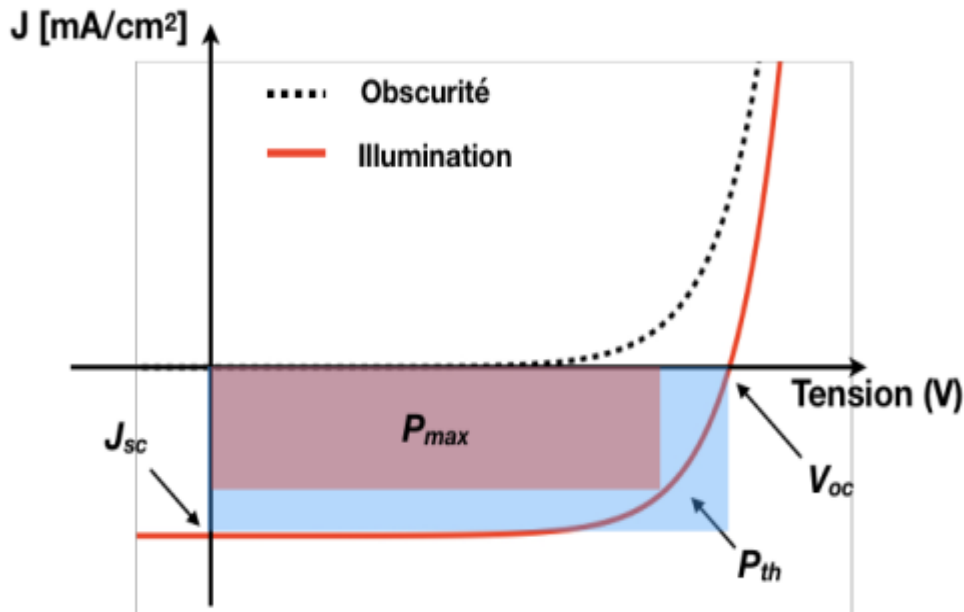


Figure I. 8: Schématisation des courbes $J-V$ sous condition d'obscurité et d'illumination.

La Figure I.8 montre schématiquement les courbes $J - V$ dans l'obscurité et à la lumière. Le rectangle rouge indique la puissance de sortie maximale de la cellule. Le rectangle bleu indique la puissance de sortie maximale d'une cellule idéale (P_{th}). Le rapport des surfaces dans les deux rectangles donne le facteur de remplissage (fill-factor FF). La courbe $J - V$ de la diode se décale vers le bas (figure I.8) lorsqu'une cellule solaire est éclairée en raison du courant photoélectrique produit par la cellule solaire elle-même.

La courbe $J - V$ d'une cellule sous illumination comporte de nombreux paramètres essentiels : le courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit-ouvert (V_{oc}) et le facteur de remplissage (FF). Plus précisément, V_{oc} est la tension mesurée entre les deux contacts d'une cellule en circuit ouvert ; J_{sc} est la densité de courant entre deux contacts d'une cellule en court-circuit. Enfin, FF est donné par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (I.2)$$

P_{max} est la puissance de sortie maximale qu'une cellule solaire peut délivrer en conditions réelles. P_{th} est la puissance de sortie maximale fournie par une cellule solaire modèle. Le rendement d'une cellule solaire est déterminé par le rapport de P_{max} et la puissance incidente P_{inn} :

$$Eff = \frac{P_{max}}{P_{inn}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{inn}} \quad (I.3)$$

Il convient de noter que d'autres facteurs affectent également l'efficacité, notamment l'énergie du gap, l'intensité de la lumière incidente ainsi que la température. C'est pourquoi les conditions de mesure sont normalisées afin de pouvoir comparer les performances des différentes cellules solaires.

1.4. Les semi-conducteurs

Chaque atome possède des niveaux d'énergie discrets où se placent les électrons [13]. Quand les atomes sont liés entre eux pour former un solide, les niveaux énergétiques discrets de chaque atome se scindent et forment des bandes d'énergie continues. Sur la base de cette configuration des bandes électroniques, les matériaux peuvent être divisés en trois catégories : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs (figure I.9). Pour un métal, tous les niveaux au-dessus du niveau de Fermi sont autorisés et presque tous ces niveaux restent inoccupés à température ambiante ; alors, la totalité des longueurs d'onde peut alors être absorbée. En revanche, cette énergie absorbée est convertie en phonons (thermalisation des électrons). Dans un isolant, la radiation solaire ne peut pas être absorbée par celui-ci car son gap (8-10 eV) est plus élevé que les énergies de ce spectre. Par contre, un semi-conducteur comporte un gap plus faible qu'un isolant (0,6-2 eV). Par exemple, le silicium cristallin (Si) a un gap de 1,12 eV, le germanium (Ge) 0,7 eV, le tellure de cadmium (CdTe) 1,5 eV. Ainsi, le spectre solaire absorbé par les semi-conducteurs transmet l'énergie aux électrons et les libère dans la bande de conduction pour participer à la conduction.

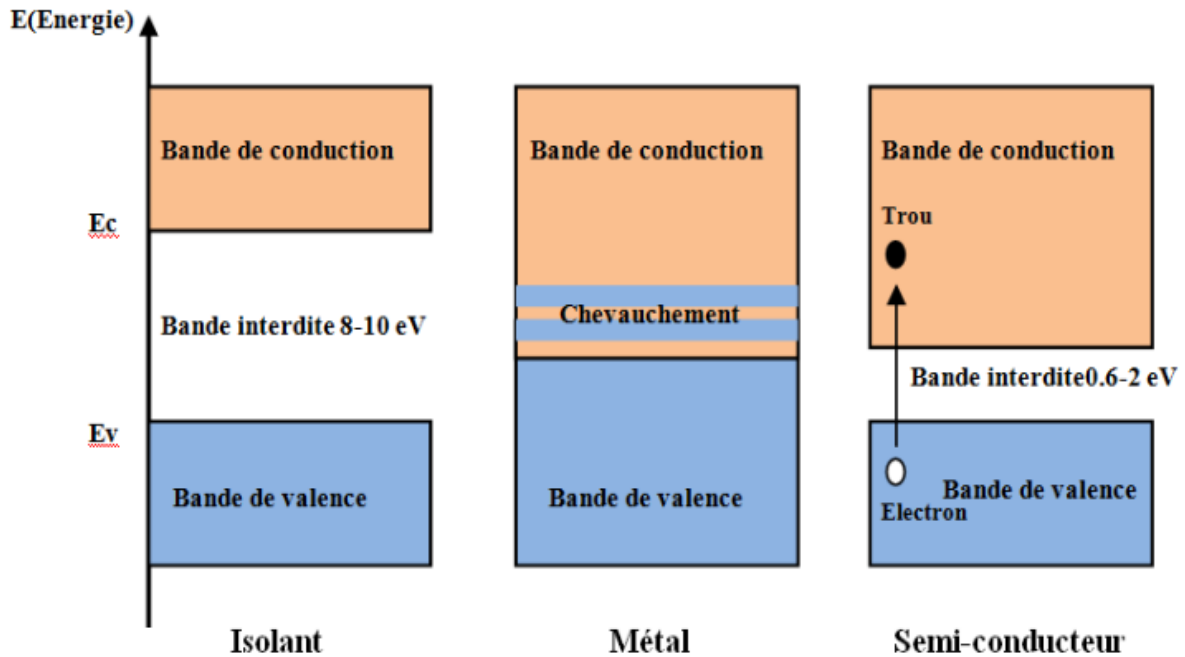


Figure I. 9: Les trois classes des matériaux.

La majorité des semi-conducteurs cristallisent dans la structure « diamant » comme Si et Ge ou « zinc blende » comme ZnO, ZnS et CdTe. Les deux structures comportent des liaisons covalentes tétraédriques, chaque atome est entouré de quatre atomes voisins placés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Les deux structures peuvent être considérées comme deux structures cubiques à faces centrées qui sont décalées d'un quart ($a/4$) dans les trois directions. Dans la structure « diamant », les deux structures cubiques se composent d'atomes identiques (par exemple Si ou Ge), alors que dans la structure « zinc blende », les deux structures cubiques comprennent des atomes différents (par exemple Ga et As) (figure I.10).

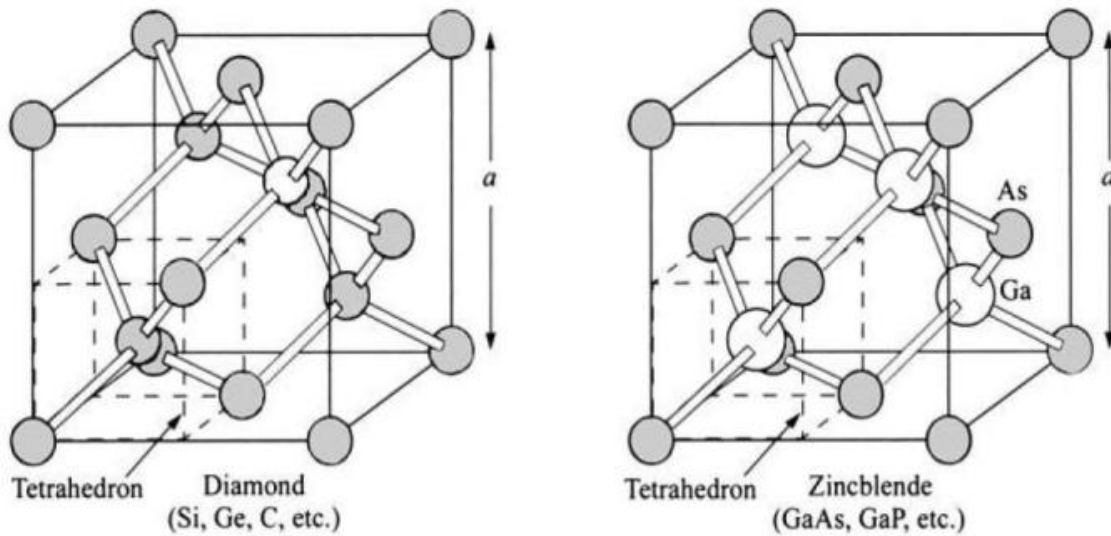


Figure I. 10: Structure cristalline des semi-conducteurs.

Dans un semi-conducteur réel, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) ne sont pas plates, mais varient en fonction du vecteur d'onde k qui décrit le moment cristallin. Si le maximum de BC et le minimum de BC se trouve dans le même vecteur k , un électron peut être excité de BV vers BC sans changement de moment cristallin. Un tel semi-conducteur est appelé matériau à bande interdite directe (par exemple ZnO, CdTe). Néanmoins, si la transition de l'électron se fait via le changement du vecteur d'onde k , nous parlons d'un matériau à bande interdite indirecte (par exemple Si, Ge). Le coefficient d'absorption dans un matériau à bande interdite directe est beaucoup plus élevé que dans un matériau à bande interdite indirecte, donc le semi-conducteur peut être beaucoup plus mince. La Figure 1.11 présente les transitions directes et indirectes d'une bande à gap direct et indirect, respectivement.

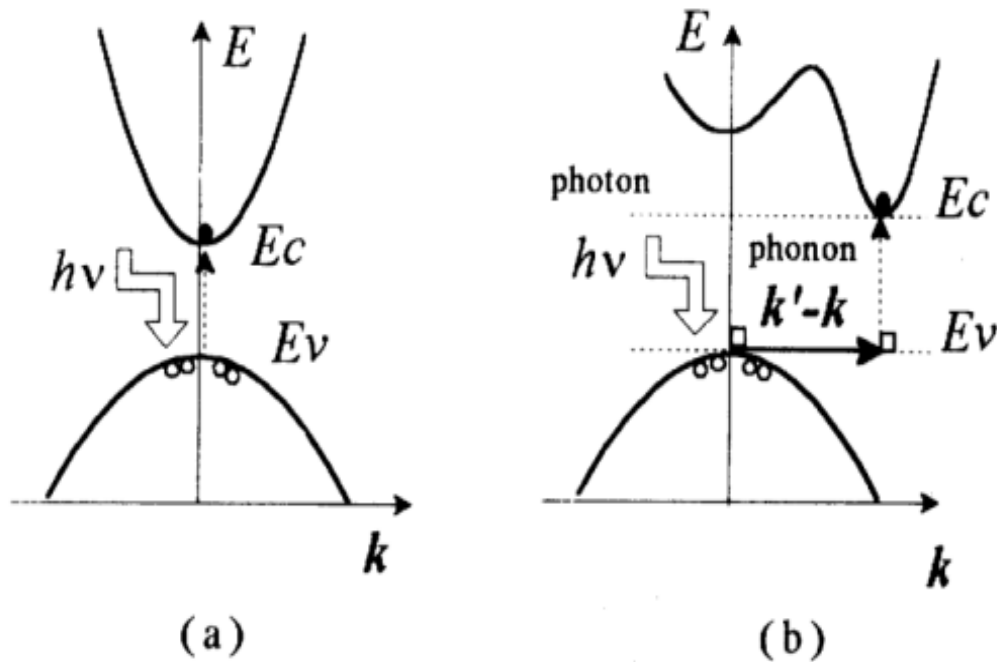


Figure I. 11: (a) Transitions directe d'une bande à gap direct, (b) Transitions indirecte d'une bande à gap indirect.

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si, dans sa forme pure, il est dépourvu de toute impureté susceptible d'altérer la densité du porteur électrique. Dans ce cas, la densité des électrons et des trous est la même, et on peut écrire :

$$n = p = n_i \quad (I.4)$$

n_i est la densité intrinsèque des porteurs, c'est une caractéristique du semi-conducteur à une température définie. Le niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque se situe approximativement au milieu de la bande interdite (figure I.12). Le dopage d'un semi-conducteur avec des atomes spécifiques tels que le bore (atome accepteur) ou le phosphore (atome donneur) dans le silicium modifie sensiblement ses propriétés électriques. On dit qu'un semi-conducteur extrinsèque est de type n si la densité des donneurs (N_d) est supérieure à la densité des accepteurs ; dans le cas contraire, le semi-conducteur est de type p . Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , le niveau de Fermi est supérieur au milieu de la bande interdite et proche du bas de la bande de conduction quand le dopage est élevé (figure I.12). Pour un semi-conducteur de type p , le niveau de Fermi est inférieur au milieu de la bande interdite et s'approche de la bande de valence lorsque le dopage augmente (Figure I. 12).

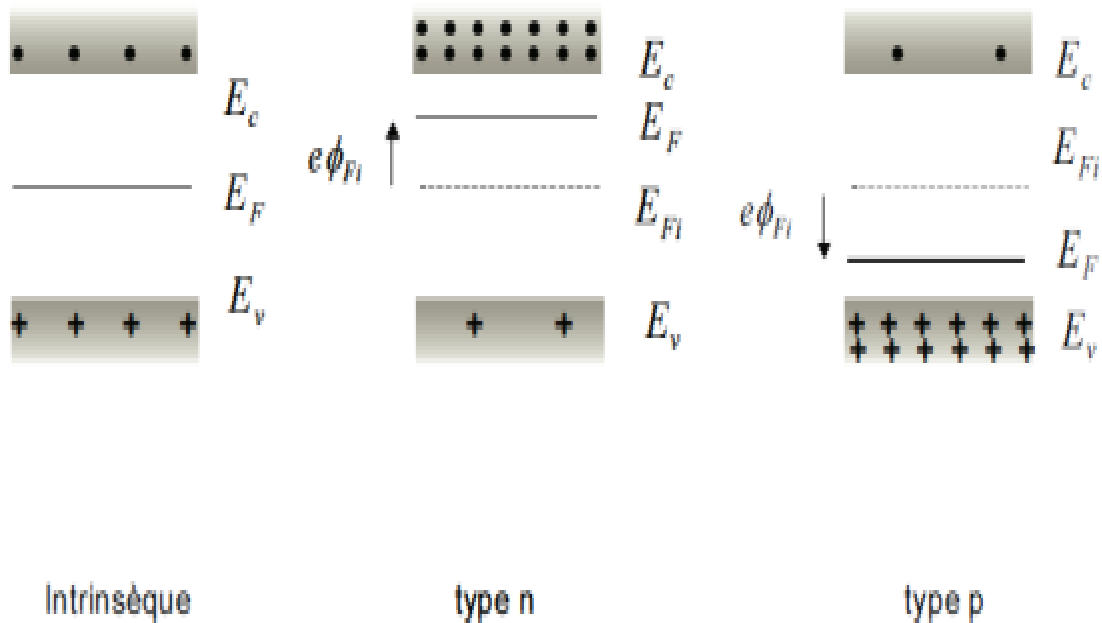


Figure I. 12: Les trois types de semi-conducteurs.

Références

- [1] World population projected to reach 9.8 billion in 2050, and 11.2 billion in 2100 | UN DESA Department of Economic and Social Affairs, (n.d.). <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2017.html>.
- [2] Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide: NOAA Climate.gov, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov. (2020). <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed July 12, 2020).
- [3] A.H.M. Smets, Jäger Klaus, O. Isabella, Swaaij René ACMM van, M. Zeman, Solar energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems, UIT Cambridge Ltd., Cambridge, England, 2016.
- [4] IEA (2020), *Key World Energy Statistics 2020*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>

- [5] S.M. Shahrestani, Electro deposition of cuprous oxide for thin film solar cell applications, Thesis, 2013.
- [6] IEA, *Installed power generation capacity by source in the Stated Policies Scenario, 2000-2040*, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/installed-power-generation-capacity-by-source-in-the-stated-policies-scenario-2000-2040>
- [7] J. Balfour, M. Shaw, N.B. Nash, Introduction to photovoltaic system design, Jones & Bartlett Learning, Burlington, MA, 2013.
- [8] Green, M., 2017. Corrigendum to “Solar cell efficiency tables (version 49).” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(4), pp.333–334.
- [9] G. Conibeer, Third-generation photovoltaics, *Materials Today*. 10 (2007) 42–50. doi:10.1016/s1369-7021(07)70278-x.
- [10] P. Würfel, *Physics of Solar Cells* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2005).
- [11] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [12] Shockley, W. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell Labs Tech. J.* 1949, 28 (3), 435.
- [13] N. Bohr, I. On the constitution of atoms and molecules, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 26 (1913) 1–25. doi:10.1080/14786441308634955.

Chapitre II : Généralité sur l'oxyde cuivreux Cu₂O

Sommaire

II.1. Introduction

II.2. L'oxyde cuivreux Cu₂O "cuprite"

- II.2.1. Cristallographie et géométrie
- II.2.2. Structure électronique
- II.2.3. Propriétés optiques
- II.2.4. Propriétés de conductivité
- II.2.5. Surface de Cu₂O
- II.2.6. Méthodes de fabrication

II.3. Cellules solaires à base de Cu₂O

- II.3.1. Cellules solaires à base de jonction Métal/Cu₂O (Cellules Schottky)
- II.3.2. Cellules solaires homojonction p-n à base de Cu₂O
- II.3.3. Cellules solaires à hétérojonction
- II.3.4. Photodiode Cu₂O/Si

Références:

II.1. Introduction

La production électrique à partir de l'énergie solaire est coûteuse, principalement à partir des matériaux (silicium) utilisés dans la construction des cellules (méthodes de fabrication coûteuses). L'oxyde métallique est une classe attrayante de matériaux qui sont extrêmement peu coûteux et peuvent être produits à l'échelle nécessaire pour répondre à la demande croissante. Par conséquent, la récupération d'énergie solaire par des semi-conducteurs à oxyde métallique est très prometteuse. Par exemple, le dioxyde de titane (TiO₂) est produit en tonnes par heure par des procédés à flamme pour être utilisé comme pigment de peinture [1]. Cependant, le silicium cristallin ne peut être produit qu'en quantités relativement faibles.

Les oxydes métalliques sont appliqués dans les technologies photovoltaïques depuis de nombreuses années. La polyvalence remarquable de leurs propriétés, la faisabilité de leur fabrication par des méthodes simples, peu coûteuses et facilement industrialisables confèrent aux oxydes une place unique dans la prochaine génération de dispositifs PV. Les oxydes métalliques couvrent toute la gamme de la conductivité, par l'intermédiaire d'isolants, semi-conducteurs et des conducteurs métalliques à supraconducteurs [2]. Leur capacité exceptionnelle à préserver ou à améliorer les caractéristiques des dispositifs PV permet l'application dans les PVs flexibles, semi-transparents et dans l'électronique imprimée [3]. Les oxydes métalliques peuvent améliorer la stabilité de la durée de vie des PVs tels que les PV organiques et les halogénures de pérovskite, ce qui est une étape importante de leur industrialisation et commercialisation. En outre, les oxydes métalliques peuvent être utilisés dans les cellules solaires comme le principal matériau d'absorption de la lumière [4].

En raison de la grande gamme d'énergie de bande interdite couverte par les oxydes métalliques, il existe de nombreux oxydes potentiellement appropriés comme matériau d'absorption de la lumière. Néanmoins, comme le silicium et les autres semi-conducteurs III-V ont historiquement reçu beaucoup plus d'attention, seuls quelques oxydes métalliques ont été sérieusement étudiés. Parmi ces oxydes métalliques, les oxydes de cuivre (Cu-O) sont de loin les matériaux les plus populaires [5]. Les phases binaires stables des oxydes de cuivre sont Cu₂O (cuprite ou oxyde cuivreux), CuO (ténorite ou oxyde cuivrique) et Cu₄O₃ (paramélaconite) où la bande interdite peut être réglée pour couvrir une plage entre 1,4 et 2,2 eV [6].

II.2. L'oxyde cuivreux Cu₂O "cuprite"

Le nom "cuprite" pour l'oxyde cuivreux Cu₂O vient du latin "cuprum", qui signifie cuivre. La couleur de la cuprite varie du rouge au rouge foncé qui peut apparaître presque noir. Les principales propriétés sont rassemblées dans le tableau II.1 [7].

Tableau II. 1: Les principales propriétés de Cu₂O.

	L'acide	L'eau	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Cu ₂ O	Soluble	Insoluble	143,09	6,0	1235	1800

L'oxyde cuivreux en tant que matériau électronique a une longue histoire. Dans les années 1920, ce matériau a été étudié pour la première fois comme plate-forme pour les appareils électroniques à semi-conducteurs [8]. Il a ensuite connu un certain intérêt dans les années 1970, principalement sous la forme de cellules solaires Schottky (semi-conducteur/métal) [9]. Ce n'est que récemment que le Cu₂O a regagné l'intérêt poussé par l'amélioration de l'efficacité de conversion [10,11], atteignant jusqu'à 8 % [11] et aussi par son application comme photocathode dans les cellules photoélectrochimiques [12,13]. Il a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, mais de nouvelles applications du Cu₂O en nanoélectronique, spintronique et photovoltaïque restent à découvrir.

Le Cu₂O est un semi-conducteur intrinsèque de type p avec une bande interdite directe de 2,17 eV à 4 K, qui est approprié pour la conversion photovoltaïque. Sur la base de la limite de Shockley-Queisser, son efficacité théorique de conversion est d'environ 20 %. Toutefois, basant sur l'analyse détaillée des pertes de photons et de porteurs réalisée pour les cellules Cu/Cu₂O [7], les valeurs finales du photo-courant pour les cellules Cu₂O seraient de 12-14 mA/cm², qui indique que l'efficacité pratique est d'environ 11 à 14 %. Cela en fait un matériau attrayant pour les applications de cellules solaires mais les rendements expérimentaux obtenus jusqu'à présent sont bien inférieurs aux valeurs attendues [11].

II.2.1. Cristallographie et géométrie

La cuprite cristallise dans une structure cubique simple avec un paramètre de maille de 4,27 Å [14]. Cu₂O appartient au groupe d'espace $Pn\bar{3}m$, qui a une symétrie octaédrique complète. La structure peut être considérée comme deux mailles, une maille cubique à faces centrées (cfc) formée par les cations de cuivre et une maille cubique centrée (cc) formée par les anions d'oxygène (figure II.1). L'oxygène est coordonné tétraétralement par le cuivre, tandis que le cuivre est coordonné linéairement par deux atomes d'oxygène voisins. Ces faibles nombres de coordination sont inhabituels pour les oxydes métalliques (sauf pour Ag₂O et Pb₂O).

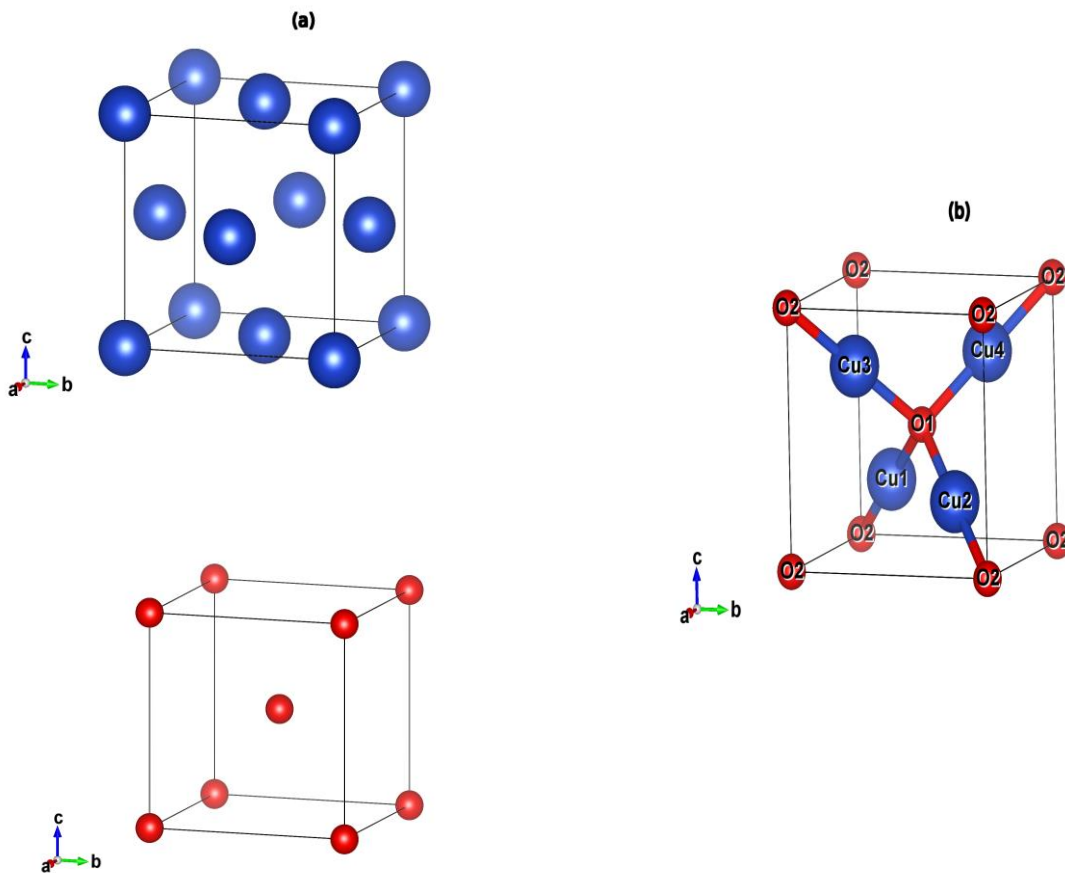


Figure II. 1 : Représentation de la structure cristalline de Cu₂O (a) sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, (b) maille élémentaire de Cu₂O.

II.2.2. Structure électronique

La structure électronique du Cu₂O a été largement étudiée [15-17], principalement en raison de son spectre d'exciton particulier, qui présente une longue série de transitions d'exciton, où la première transition est interdite [18, 19]. Selon les résultats expérimentaux, la bande interdite de l'oxyde de cuivre est de 2,17 eV à 4 K [20]. Il s'agit d'un gap direct au centre de la zone de Brillouin, qui est formée par les orbitales de cuivre 3d¹⁰ et 4s, correspondant respectivement aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC). Cela signifie que les bandes ont la même parité [21]. La figure II.2 représente la structure des bandes de Cu₂O [22], où Γ_6^+ et Γ_7^+ sont les BC et BV, respectivement. À température ambiante, la bande interdite est de 2,096 eV [20]. Pour la masse effective dans les deux bandes, la courbure des bandes prédit une masse effective plus élevée pour les électrons dans la bande de conduction que pour les trous dans la bande de valence. Les valeurs expérimentales confirment ce fait et montrent une masse effective de 0,99 pour les électrons et de 0,58 pour les trous [23].

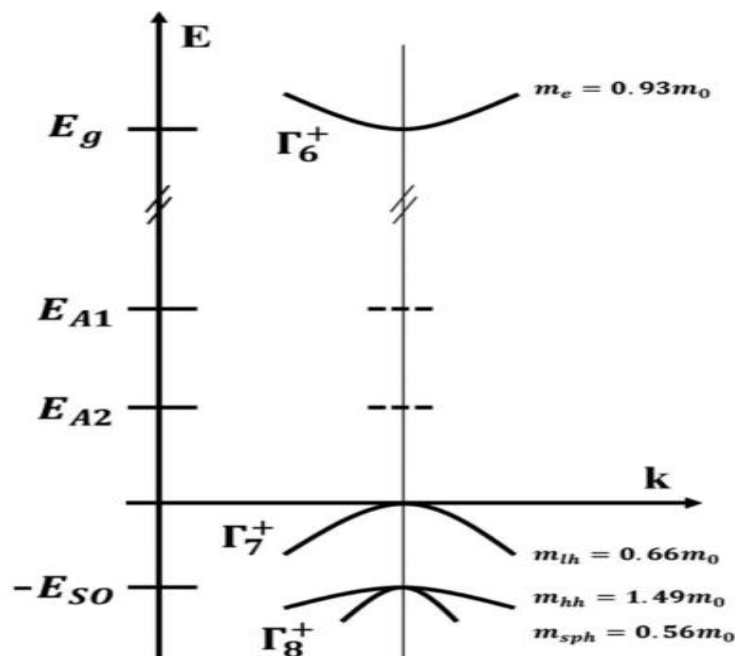


Figure II. 2: Structure des bandes du Cu₂O.

II.2.3. Propriétés optiques

Même si Cu₂O est connu depuis des décennies, il existe encore des rapports divergents concernant ses propriétés électroniques et optiques. Les premières mesures optiques dans une large gamme spectrale ont été rapportées par Brahms et al. (Bande spectrale de 2,5 à 6,5 eV) [24], Balkanski et al. (2–6 eV) [25], et Tandon et al. (1,24–6,2 eV) [26]. Des mesures d'ellipsométrie spectroscopique (SE) effectuées par Ito et al. ont révélé des caractéristiques bien séparées dans la fonction diélectrique [27]. Cependant, ils ont utilisé des oscillateurs lorentziens dans la modélisation des données ellipsométriques ; tandis que la rugosité de surface n'a pas été prise en compte. En raison de leurs grandes amplitudes, l'utilisation de pics lorentziens se traduit par un comportement de type absorption même dans la gamme rouge et proche infrarouge (IR), en contradiction avec la transparence évidente de la cuprite dans la région rouge du spectre électromagnétique. Récemment, Haidu et al. [28] ont rapporté la réponse optique de la cuprite déterminée dans la gamme spectrale de 0,73 à 10 eV en chevauchant les données mesurées avec l'ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE) et les ellipsomètres à vide ultra-violet (VUV) dans une région d'énergie entre 4 et 5 eV.

II.2.4. Propriétés de conductivité

Dans le réseau de Cu₂O, chaque atome de cuivre coordonné linéairement par deux oxygènes voisins et chaque atome d'oxygène entouré de quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie 2:1. Cependant, cette stœchiométrie n'est pas totalement respectée et l'oxyde de cuivre est l'un des matériaux non stœchiométriques. Par conséquent, la structure a besoin de s'équilibrer par la présence des défauts. Dans le cristal de Cu₂O, ce sont des défauts ponctuels qui se produisent uniquement au niveau ou autour d'un seul point de réseau et ne sont pas étendus dans l'espace. Il est généralement admis que les principaux défauts atomiques responsables de la conductivité de type p dans Cu₂O sont des lacunes de cuivre [29]. Le comportement de type p de l'oxyde cuivreux découle de la configuration spéciale de la bande de valence, par rapport à d'autres oxydes [29]. Dans la plupart des oxydes, la grande électronégativité de l'oxygène crée des états formés par les niveaux O 2p de bande de valence qui sont fortement localisés. Par conséquent, la masse effective des trous est relativement élevée et la mobilité des trous est faible. Cependant, le haut de la bande de valence du Cu₂O

est formé par les états $3d^{10}$ du cation Cu^+ , comme montré sur la figure I-15. L'existence de ces différents niveaux contribue à une moindre localisation des trous, ce qui améliore la mobilité de ces charges. De ce fait, les valeurs de mobilité dans Cu_2O peuvent atteindre jusqu'à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en monocristaux [30], faisant de ce matériau l'un des rares oxydes à mobilité de type p élevée.

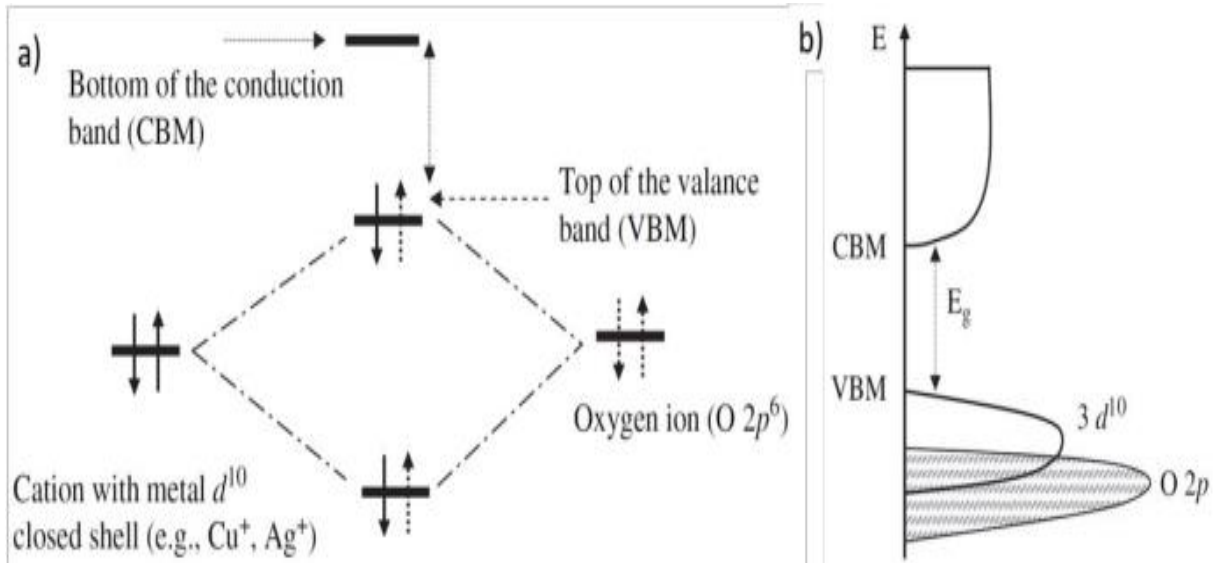


Figure II. 3: (a) Interaction électronique entre l'ion de O et le Cu et (b) Schéma de l'endroit où les niveaux d'énergie de Cu d^{10} et O $2p^6$.

II.2.5. Surface de Cu_2O

La structure atomique et électronique de surfaces propres et riches en oxygène de monocristaux de Cu_2O a été étudiée expérimentalement [31-33]. Önsten et al. ont utilisé la microscopie à diffraction électronique à faible énergie et à effet tunnel pour sonder la structure atomique de surface du Cu_2O (1 1 1) de divers échantillons. Ils ont découvert que le recuit dans l'oxygène conduit à une surface stœchiométrique (1 x 1) à terminaison d'oxygène. Tandis que des lacunes d'oxygène sont créées lors du recuit dans le vide ultra-élevé donnant une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Cette concentration est interprétée comme une perte d'un tiers des ions d'oxygène les plus externes [31]. Schulz et al. ont étudié les propriétés géométrique et électronique des surfaces monocristallines de Cu_2O oxygéné par spectroscopies photoélectroniques aux rayons X et ultraviolets et par diffraction d'électrons à basse énergie [32]. Ils ont découvert que la surface non polaire (111) peut être préparée sous

une forme presque stœchiométrique (1 x 1) par bombardement ionique et recuit sous vide. Ils ont également constaté que la surface polaire de Cu₂O (100) peut être préparée en tant que riche en Cu ou en O (en fonction de l'exposition à l'oxygène) et elle présente divers modèles de reconstruction en fonction du degré d'oxydation et de l'historique de recuit. Récemment, Zhang et al. ont utilisé la microscopie à effet tunnel à haute résolution (STM) pour déterminer la structure atomique de la surface (111) de Cu₂O. Ils ont découvert que la surface monocristalline, traitée par un nettoyage sous vide ultra-élevé et recuit à l'oxygène, présente une périodicité (1 x 1) dans le diagramme de diffraction d'électrons à faible énergie. Sous l'STM, la surface pure de Cu₂O (111) présente un réseau à symétrie hexagonale qui est attribué aux liaisons pendantes des atomes de cuivre non saturés de manière coordonnée à la surface [33].

II.2.6. Méthodes de fabrication

La cristallisation influence les propriétés optiques, mécaniques, thermiques et chimiques du matériau et le degré de cristallisation diffère selon la méthode de fabrication. L'oxyde de cuivre peut facilement être préparé par différentes méthodes de synthèse. La méthode la plus largement utilisée pour produire du Cu₂O est l'oxydation thermique via l'oxydation du cuivre métallique.

a) Oxydation thermique

C'est la méthode de synthèse de Cu₂O la plus utilisée pour la fabrication de cellules solaires. La procédure implique l'oxydation du cuivre de haute pureté à une température élevée (1000 - 1500 °C) pour des durées allant de quelques minutes à plusieurs heures en fonction de l'épaisseur du matériau de départ (pour l'oxydation totale) et de l'épaisseur souhaitée de Cu₂O (pour oxydation partielle). Le processus d'oxydation peut être effectué sous une atmosphère composée uniquement d'oxygène pur, soit sous air ambiant. Le Cu₂O a été identifié comme étant stable à des gammes limitées de températures et de pression d'oxygène. Pendant l'oxydation, Cu₂O se forme d'abord et après un temps d'oxydation suffisamment long, CuO peut également être formé [34].

b) Pulvérisation cathodique

Le dépôt par pulvérisation cathodique (ou *sputtering*) est un procédé de dépôt physique en phase vapeur pour la préparation de films minces. La pulvérisation cathodique est

un phénomène dans lequel les particules sont extraites d'un matériau dans une atmosphère raréfiée. La technique permet la synthèse de matériaux à partir de la condensation d'une vapeur atomique d'une source solide (cible) sur un substrat. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante). La pulvérisation réactive est utilisée dans la production de Cu₂O. Une réaction chimique qui se produit avec le matériau de la cathode (Cu dans ce cas) par le gaz actif (oxygène) ajouté au gaz de travail ou en tant que gaz de travail lui-même [35]. La résistivité du film déposé Cu₂O peut être contrôlée dans une large gamme en faisant simplement varier la pression d'oxygène. Des films de Cu₂O de résistivité aussi faible que 25 Ωcm ont été obtenus de manière reproductible par cette technique [36].

c) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus chimique qui produit des matériaux solides de grande pureté. Le Cu₂O produit pour être polycristallin ou amorphe selon les matériaux et les conditions du réacteur. Le dépôt chimique en phase vapeur a un débit élevé, une grande pureté et un faible coût de fonctionnement. Plusieurs facteurs importants tels que la température de dépôt, les propriétés du précurseur, la pression de traitement, le substrat, le débit de gaz porteur et la géométrie de la chambre affectent la qualité du film déposé.

d) Électrodéposition

Une autre méthode de production de films minces de Cu₂O est par électro-dépôt. Des couches minces de Cu₂O peuvent être électrodéposées par réduction cathodique d'une solution alcaline de lactate cuivrique, sur des substrats métalliques ou sur des substrats de verre recouverts de semi-conducteurs de faibles résistivités [37].

Les films minces de Cu₂O peuvent également être préparés par d'autres méthodes, notamment par voie sol-gel ou par l'oxydation anodique ou d'autres techniques de dépôt en phase gazeuse [7]. Le choix de la méthode de synthèse dépend de la morphologie et des propriétés électriques désirées.

II.3. Cellules solaires à base de Cu₂O

Le Cu₂O a été lancé par la communauté scientifique photovoltaïque en tant que matériau semi-conducteur à faible coût pour les applications aux cellules solaires. Une cellule solaire remplit deux fonctions : la photogénération de porteurs de charge et la séparation des ces porteurs en un contact conducteur qui transmet l'électricité. Dans sa forme la plus simple, la cellule solaire est constituée d'une interface formée entre des semi-conducteurs de type n et de type p, soit du même matériau (homojonction) ou de matériaux différents (Schottky ou hétérojonction). L'interface joue un rôle important dans diverses propriétés physiques et chimiques. De nombreuses propriétés importantes des matériaux dans les applications technologiques sont fortement affectées, voire déterminées, par la présence d'interfaces. Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau peuvent être modifiées de manière significative autour de l'interface. Les interfaces entre différents matériaux, par exemple entre les oxydes et les semi-conducteurs, sont assez particulières. En général, la jonction entre un semi-conducteur et un oxyde métallique présente une zone de transition où les propriétés physiques sont différentes de celles des matériaux de base. Il peut y avoir plusieurs phénomènes : formation de liaisons spécifiques, création de dipôles, ...ect. Il en résulte des modifications des propriétés structurales et électroniques autour de l'interface. Au-delà de cette interface, l'oxyde et le semi-conducteur conservent leurs propriétés de l'état massif. Pour le Cu₂O, la jonction nécessaire pour créer la cellule solaire peut être une jonction Schottky, une interface homojonction p-n ou hétérojonction p-n.

II.3.1. Cellules solaires à base de jonction Métal/Cu₂O (Cellules Schottky)

Au cours des années 1970, il y a eu un regain d'intérêt pour le Cu₂O en tant que semi-conducteur pour les applications PV en raison de la nécessité de développer des dispositifs PV terrestres pour la conversion de l'énergie solaire en réponse à la première crise pétrolière de 1973. Les cellules solaires Cu₂O étudiées au cours de cette période étaient les dispositifs PV à jonction Schottky (métal/semi-conducteur) [35,38,39]. Deux projets de recherche sur ces appareils soutenus par la « National Science Foundation des États-Unis » ont été menés au « Joint Center for Graduate Study ». Cette focalisation sur la structure de la jonction Schottky était due à la difficulté de la formation d'une homojonction p-n à base de Cu₂O. Deux inconvénients majeurs sont liés au Cu₂O ; la formation de Cu métallique à sa surface lors du

dépôt et l'effet d'autocompensation [35]. Le meilleur rendement obtenu n'était que de l'ordre de 1% quel que soit le métal déposé [40]. Des cellules solaires à barrière Schottky Cu₂O avec divers métaux à faible fonction de travail ont été fabriquées. Plusieurs métaux ont été testés où les meilleures performances ont été obtenues avec une jonction Cu/Cu₂O [41]. Les mesures de hauteur de barrière dans diverses cellules solaires à barrière Schottky ont montré un plateau apparent de valeurs dans la plage de 0,7 à 0,9 eV quel que soit le métal utilisé avec Cu₂O [39-41]. Ces études ont indiqué que quel que soit le choix du métal, il existe toujours une région riche en cuivre à l'interface entre le métal et Cu₂O. En effet, toutes les cellules de type Schottky sont généralement des interfaces Cu₂O/Cu expliquant la constance des valeurs de hauteur de barrière et le faible rendement de conversion d'énergie électrique.

II.3.2. Cellules solaires homojonction p-n à base de Cu₂O

La meilleure approche pour améliorer l'efficacité des cellules dans les dispositifs photovoltaïques à base de Cu₂O consiste à réaliser des couches de type p et n et donc une homojonction p-n. Historiquement, la faible efficacité des cellules Cu₂O a été attribuée au manque de couche de type n, car il n'y avait pas des approches pour réaliser un dopage de type n [35]. Par conséquent, les premières études ont dû s'appuyer sur les jonctions Schottky et les hétérojonctions p-n pour les dispositifs photovoltaïques, qui ne fournissent pas une efficacité élevée. Récemment, Wei et al. [42] ont rapporté une approche de dépôt électrochimique pour la fabrication d'une cellule solaire à homojonction basée sur Cu₂O en sélectionnant des électrolytes appropriés avec différents pH pour la couche de type n et p. La croissance épitaxiale de l'homojonction Cu₂O avec des films n/p de la même orientation cristalline réduit les états d'interface tandis que la formation d'une structure texturée à la surface aide les photons à être absorbés plus efficacement, ce qui améliore l'efficacité de conversion photovoltaïque de la cellule solaires [42]. Dans un autre travail, Hsu et al. [43] a étudié la performance des cellules solaires à homojonction Cu₂O avec différentes épaisseurs de couche de type n et p utilisant l'électrodéposition, la meilleure cellule atteignant un rendement de conversion de 0,42% [43]. Des cellules solaires à homojonction avec des films de Cu₂O dopés Fluor comme couche de type n ont été fabriquées par Yu et al. [44] utilisant le dépôt électrochimique. L'efficacité de conversion de la meilleure cellule avec Cu₂O :F comme couche de type n est presque huit fois supérieure à celle du Cu₂O, fournissant une stratégie pour l'amélioration des propriétés des cellules solaires de Cu₂O par dopage de F.

II.3.3. Cellules solaires à hétérojonction

Des cellules solaires à hétérojonction à base de Cu₂O ont également été suggérées comme solutions au manque de Cu₂O de type n. Généralement, une cellule solaire à hétérojonction est fabriquée en déposant un semi-conducteur de type n de bande interdite appropriée sur Cu₂O. Des procédés tels que le dépôt sous vide, la pulvérisation et l'électrodéposition ont été utilisés pour le dépôt [45-50]. Plusieurs structures de cellules solaires à hétérojonction ont été étudiées [45-50]. Herion et al. [45] ont analysé la cellule solaire ZnO/Cu₂O, mais cette cellule a montré de faibles performances. Les caractéristiques de la cellule ont été influencées par la région riche en cuivre adjacente au substrat Cu₂O en raison de la réactivité de Zn envers Cu. Tanaka et al. [47] ont étudié les dispositifs d'hétérojonction formés par le Cu₂O interfacé avec des oxydes conducteurs transparents (TCO) telles que l'oxyde d'indium (In₂O₃), l'oxyde d'étain (SnO₂) et les oxydes à plusieurs composants comme l'oxyde d'aluminium-zinc (AZO) et l'oxyde d'aluminium-zinc-indium-étain (AZITO). Ces cellules ont montré des faibles performances principalement en raison de la résistivité élevée des couches d'hétérojonction. Les principaux facteurs limitant le rendement de conversion sont les défauts au niveau de l'interface et la qualité du film, et une efficacité maximale de 1,2% a été obtenue dans le dispositif AZO/Cu₂O tandis que d'autres ont donné de faibles rendements [47]. Les films minces d'oxyde multi-composant de ZnO, Ga₂O₃, (Ga_{1-x}Al_x)₂O₃ et Zn_{1-x}Ge_xO ont été fabriqués par Minami et al. [49,50] sous forme de couches semi-conductrices de type n dans des cellules solaires à hétérojonction, qui présentaient des rendements supérieurs à 4, 5, 6 et 8%, respectivement. Une efficacité maximale de 8,1% a été obtenue dans une cellule solaire à hétérojonction MgF₂/AZO/Zn_{0,38}Ge_{0,62}O/Cu₂O : Na [50].

II.3.4. Photodiode Cu₂O/Si

Les caractéristiques de la photodiode à hétérojonction p-Cu₂O/n-Si fabriquée par oxydation thermique rapide ont été rapportées par A. Ismail [51]. La photodiode a été fabriquée en déposant un Cu₂O non dopé sur un substrat de n-Si monocristallin texturé en couche mince en utilisant la technique d'oxydation thermique rapide, et sans couche interfaciale. Les caractéristiques I-V ont révélé que la jonction a des propriétés de

redressement relativement médiocres par rapport aux autres couches de type n étudiées. Les données C-V ont montré des caractéristiques de redressement d'un seul ordre de grandeur entre ± 1 V pour la polarisation directe et inverse. Il a également trouvé une valeur élevée de densité de courant de fuite pour la photodiode, et il l'a attribuée à des défauts d'interface résultant d'un décalage élevé du paramètre de maille entre Cu₂O et Si (21,4%). Récemment, des films de Cu₂O monocristallins ont été réalisés sur des substrats Si de type n par pulvérisation magnétron réactive à 400 °C par Lindberg et al. [52]. L'hétérojonction Cu₂O/Si a montré un redressement de courant amélioré par 5 ordres de grandeur entre les tensions de polarisation directe et inverse. La microscopie électronique à transmission haute résolution (HRSTEM) détecte une couche interfaciale SiO₂ amorphe de 2 nm d'épaisseur à la jonction de film d'oxyde métallique et le substrat de Si. En raison de l'effet tunnel des porteurs, une telle couche mince ne semble pas limiter considérablement le flux de courant ; ce qui peut expliquer l'amélioration des performances par rapport à la cellule fabriquée par A. Ismail. Le traitement thermique à 550 °C conduit à la formation de siliciure de Cu, Cu₃Si à l'interface Cu₂O/Si, comme le montre le HRSTEM et le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La formation d'une couche conductrice de Cu₃Si peut entraîner une plus grande surface efficace de diode en raison de la tension latérale et de la distribution du courant le long de cette couche conductrice [52]. L'application potentielle du film d'hétérojonctions à base de Cu₂O en PV nécessite de comprendre ses propriétés physiques et son mécanisme de transport. L'hétérojonction Cu₂O/Si est l'une des structures importantes, bien que très peu de données aient été rapportées sur ce sujet. Dans ce contexte, les cellules solaires à hétérojonction à base de Cu₂O utilisant Si comme couche de type n sont prometteuses pour une conversion à haut rendement et un faible coût de production. Pour cela, les propriétés d'interface entre Cu₂O et Si sont très pertinentes et méritent plus d'investigation.

Références :

[1] H. Chang, S.J. Kim, H.D. Jang, J.W. Choi, Synthetic routes for titania nanoparticles in the flame spray pyrolysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 313-314 (2008) 282–287. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.111.

- [2] Perez-Tomas, Amador & Mingorance, Alba & Tanenbaum, David & Lira-Cantu, Monica. (2017). Metal Oxides in Photovoltaics: All Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells. 10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9.
- [3] A. Facchetti, T.J. Marks, Transparent electronics: from synthesis to applications, Wiley, Chichester, West Sussex, 2010.
- [4] M. Lira-Cantu, G.S. Korotčenkov, The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [5] T. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, G. Dalapati, Current Status and Future Prospects of Copper Oxide Heterojunction Solar Cells, *Materials*. 9 (2016) 271. doi:10.3390/ma9040271.
- [6] A.Y. Anderson, et al., Quantum efficiency and bandgap analysis for combinatorial photovoltaics: sorting activity of Cu–O compounds in all-oxide device libraries, *ACS Comb. Sci.* 16 (2) (2014) 53–65.
- [7] S.M. Shahrestani, Electro deposition of cuprous oxide for thin film solar cell applications, Thesis, 2013.
- [8] L.O. Grondahl, P.H. Geiger, A new electronic rectifier, *Journal of the A.I.E.E.* 46 (1927) 215–222. doi:10.1109/jaiee.1927.6534186.
- [9] L. Olsen, F. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells, *Solar Cells*. 7 (1982) 247–279. doi:10.1016/0379-6787(82)90050-3.
- [10] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 163502. doi:10.1063/1.2194315.
- [11] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_x-O thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells, *Applied Physics Express*. 9 (2016) 052301. doi:10.7567/apex.9.052301.
- [12] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nature Materials*. 10 (2011) 456–461. doi:10.1038/nmat3017.
- [13] I. Sullivan, B. Zoellner, P.A. Maggard, Copper(I)-Based p-Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion, *Chemistry of Materials*. 28 (2016) 5999–6016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00926.
- [14] A. Werner, H.D. Hochheimer, High-pressure x-ray study of Cu₂O and Ag₂O, *Physical Review B*. 25 (1982) 5929–5934. doi:10.1103/physrevb.25.5929.

- [15] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J.V. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, et al., Electronic structure of Cu₂O and CuO, *Physical Review B*. 38 (1988) 11322–11330. doi:10.1103/physrevb.38.11322.
- [16] G. Schön, ESCA studies of Cu, Cu₂O and CuO, *Surface Science*. 35 (1973) 96–108. doi:10.1016/0039-6028(73)90206-9.
- [17] P. Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, et al., Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu₂O and CuO thin films on Cu (110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*. 138 (2013) 024704. doi:10.1063/1.4773583.
- [18] R.J. Elliott, Intensity of Optical Absorption by Excitons, *Physical Review*. 108 (1957) 1384–1389. doi:10.1103/physrev.108.1384.
- [19] R.J. Elliott, Symmetry of Excitons in Cu₂O, *Physical Review*. 124 (1961) 340–345. doi:10.1103/physrev.124.340.
- [20] H. Al-Jawhari, A review of recent advances in transparent p-type Cu₂O-based thin film transistors, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 40 (2015) 241–252. doi:10.1016/j.mssp.2015.06.063.
- [21] Biccari, F.; Malerba, C.; Mittiga, A. Defects and Doping in Cu₂O: General Properties and Applications. 2009, No. 688774, 1–28
- [22] S. Brochen, L. Bergerot, W. Favre, J. Resende, C. Jiménez, J.-L. Deschanvres, et al., Effect of Strontium Incorporation on the p-Type Conductivity of Cu₂O Thin Films Deposited by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C*. 120 (2016) 17261–17267. doi:10.1021/acs.jpcc.6b05479.
- [23] J.W. Hodby, T.E. Jenkins, C. Schwab, H. Tamura, D. Trivich, Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu₂O, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 9 (1976) 1429–1439. doi:10.1088/0022-3719/9/8/014.
- [24] S. Brahms, S. Nikitine, Intrinsic absorption and reflection of cuprous oxide in the 2.5 to 6.5 eV region, *Solid State Communications*. 3 (1965) 209–212. doi:10.1016/0038-1098(65)90293-0.
- [25] M. Balkanski, Y. Petroff, D. Trivich, Optical properties of cuprous oxide in the ultra-violet, *Solid State Communications*. 5 (1967) 85–88. doi:10.1016/0038-1098(67)90053-1.
- [26] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Diffuse Reflectance Spectrum of Cuprous Oxide, *Physica Status Solidi (b)*. 37 (1970) 43–45. doi:10.1002/pssb.19700370105.

- [27] T. Ito, T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, S. Adachi, Optical Properties of Cu₂O Studied by Spectroscopic Ellipsometry, *Journal of the Physical Society of Japan*. 67 (1998) 2125–2131. doi:10.1143/jpsj.67.2125.
- [28] F. Haidu, M. Fronk, O.D. Gordan, C. Scarlat, G. Salvan, D.R.T. Zahn, Dielectric function and magneto-optical Voigt constant of Cu₂O: A combined spectroscopic ellipsometry and polar magneto-optical Kerr spectroscopy study, *Physical Review B*. 84 (2011). doi:10.1103/physrevb.84.195203.
- [29] João Avelãs Resende, Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices, Doctoral Thesis, 2006
- [30] Matsuzaki, K.; Nomura, K.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Epitaxial Growth of High Mobility Cu₂O Thin Films and Application to P-Channel Thin Film Transistor. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93 (20), 202107.
- [31] A. Önsten, M. Göthelid, U.O. Karlsson, Atomic structure of Cu₂O (111), *Surface Science*. 603 (2009) 257–264. doi:10.1016/j.susc.2008.10.048.
- [32] K.H. Schulz, D.F. Cox, Photoemission and low-energy-electron-diffraction study of clean and oxygen-dosed Cu₂O (111) and (100) surfaces, *Physical Review B*. 43 (1991) 1610–1621. doi:10.1103/physrevb.43.1610.
- [33] Zhang, R., Li, L., Frazer, L., Chang, K. B., Poepelmeier, K. R., Chan, M. K., & Guest, J. R. (2018). Atomistic determination of the surface structure of Cu₂O(111): Experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(43), 27456-27463. doi:10.1039/c8cp06023a.
- [34] A. Musa, T. Akomolafe, M. Carter, Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 51 (1998) 305–316. doi:10.1016/s0927-0248(97)00233-x.
- [35] Y. Abdu, A. Musa, Copper (I) oxide (Cu₂O) based solar cells - a review, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*. 2 (2011). doi:10.4314/bajopas.v2i2.63717.
- [36] V. Drobny, L. Pulfrey, Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films, *Thin Solid Films*. 61 (1979) 89–98. doi:10.1016/0040-6090(79)90504-2.
- [37] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, et al., Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties, *CrystEngComm*. 13 (2011) 2871. doi:10.1039/c0ce00829j.
- [38] A. Rakhshani, Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide, a review, *Solid-State Electronics*. 29 (1986) 7–17. doi:10.1016/0038-1101(86)90191-7.

- [39] L.C. Olsen, R.C. Bohara, M.W. Urie, Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells, *Applied Physics Letters*. 34 (1979) 47–49. doi:10.1063/1.90593.
- [40] L. Olsen, F. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells, *Solar Cells*. 7 (1982) 247–279. doi:10.1016/0379-6787(82)90050-3.
- [41] R. Iwanowski, D. Trivih, Cu/Cu₂O Schottky barrier solar cells prepared by multistep irradiation of a Cu₂O substrate by H ions, *Solar Cells*. 13 (1985) 253–264. doi:10.1016/0379-6787(85)90018-3.
- [42] H.M. Wei, H.B. Gong, L. Chen, M. Zi, B.Q. Cao, Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 10510–10515. doi:10.1021/jp301904s.
- [43] Y.-K. Hsu, J.-R. Wu, M.-H. Chen, Y.-C. Chen, Y.-G. Lin, Fabrication of homojunction Cu₂O solar cells by electrochemical deposition, *Applied Surface Science*. 354 (2015) 8–13. doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.142.
- [44] L. Yu, L. Xiong, Y. Yu, Cu₂O Homojunction Solar Cells: F-Doped N-type Thin Film and Highly Improved Efficiency, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 22803–22811. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06736.
- [45] J. Herion, E. Niekisch, G. Scharl, Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials*. 4 (1980) 101–112. doi:10.1016/0165-1633(80)90022-2.
- [46] V. Georgieva, M. Ristov, Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 73 (2002) 67–73. doi:10.1016/s0927-0248(01)00112-x.
- [47] H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, H. Sato, T. Minami, Electrical and optical properties of TCO–Cu₂O heterojunction devices, *Thin Solid Films*. 469-470 (2004) 80–85. doi:10.1016/j.tsf.2004.06.180.
- [48] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 163502. doi:10.1063/1.2194315.
- [49] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum–gallium–oxide thin film and p-type sodium-doped Cu₂O sheet, *Applied Physics Express*. 8 (2015) 022301. doi:10.7567/apex.8.022301.

[50] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_x-O thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells, *Applied Physics Express*. 9 (2016) 052301. doi:10.7567/apex.9.052301.

[51] R.A. Ismail, Characteristics of p-Cu₂O/n-Si Heterojunction Photodiode made by Rapid Thermal Oxidation, *JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science*. 9 (2009) 51–54. doi:10.5573/jsts.2009.9.1.051.

[52] P.F. Lindberg, S.M. Gorantla, A.E. Gunnæs, B.G. Svensson, E.V. Monakhov, Electronic properties and morphology of copper oxide/n-type silicon heterostructures, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 29 (2017) 315701. doi:10.1088/1361-648x/aa77bc.

Chapitre III : Aperçu sur le cadre théorique

Sommaire

III.1. Introduction

III.2. Équation de Schrödinger

III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

III.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

III.4.2. Les équations de Kohn et Sham

III.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

III.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

III.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

III.4.3.3 Les approximations hybrides

III.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

III.5. Méthode utilisée

III.5.1. Théorème de Bloch et ondes planes

III.5.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

III.5.3. Approximation des pseudo-potentiels

III.6. Les propriétés optiques

III.7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Références

III.1. Introduction

Les matériaux sont considérés comme "composés" d'atomes ou, plus communément, un ensemble de particules chargées d'un noyau positif et d'électrons négatifs. L'interaction de Coulomb entre ces particules chargées est la force physique essentielle aux phénomènes physiques et chimiques. Les matériaux sont distincts par la composition et/ou les arrangements des atomes et leurs formes géométriques. Il est important de connaître l'état des particules à l'origine de ces propriétés, c'est-à-dire les électrons, pour comprendre les propriétés physico-chimiques d'une molécule ou d'un matériau. À cette fin, les travaux préliminaires en mécanique quantique ont cherché à trouver une équation capable d'expliquer le comportement des électrons dans l'espace et dans le temps, comme le fait la mécanique classique.

En mécanique quantique, l'étude théorique exige l'équation d'onde du système, et l'équation d'onde à plusieurs corps ne peut pas être résolue, alors elle doit être approchée. Au fil des années, le développement d'approximations de plus en plus précises a rendu les méthodes ab-initio capables de quantifier les propriétés des matériaux avec une précision comparable à celle des résultats des mesures expérimentales [1,2]. Depuis les années 1960 et 1970, l'utilisation des ordinateurs est désormais fréquente dans de nombreux domaines scientifiques. Cela a créé un nouveau domaine de la physique/chimie computationnelle.

La question centrale de la physique/chimie computationnelles est que les systèmes d'une ou deux particules peuvent être résolus avec précision par des méthodes mathématiques, offrant ainsi des solutions analytiques. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas résoudre des systèmes composés de plus de deux particules [2]. Heureusement, les méthodes de calcul peuvent produire des solutions approximatives qui peuvent être affinées à n'importe quel degré de précision/vitesse.

III.2. Équation de Schrödinger

Les caractéristiques physiques d'un système solide, illustrées par la représentation des électrons légers entourant des noyaux lourds, dépendent du comportement de leur structure électronique. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante. Cela peut être fait théoriquement par l'équation

de Schrödinger. La forme simple de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste est :

$$H\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (III.1)$$

Dans laquelle, H est l'opérateur hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E l'énergie du système. $\{\vec{R}\}$ et $\{\vec{r}\}$ représentent les variables décrivant les coordonnées nucléaires et électronique, respectivement.

La définition détaillée de l'Hamiltonien dépend du système physique décrit par l'équation de Schrödinger. Dans la situation des solides et des molécules (un problème multicorps), où plusieurs électrons interagissent entre eux et avec plusieurs noyaux. La résolution de l'équation de Schrödinger est plus compliquée. Dans ce cas, l'opérateur Hamiltonien d'un cristal est la somme de 5 termes :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (III.2)$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement.

$$T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \vec{r}_i, \quad \text{et} \quad T_n = - \sum_k^M \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 \vec{R}_k \quad (III.3)$$

V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, respectivement.

$$V_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \text{et} \quad V_{NN} = \sum_{i<j}^M \frac{Z_i Z_j e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (III.4)$$

V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons,

$$V_{Ne} = - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (III.5)$$

Où e la charge élémentaire et ϵ_0 est la permittivité du vide. Z_i et Z_j sont les numéros atomiques des noyaux i et j , $\hbar = h/2\pi$, et h la constante de Planck, m_e la masse d'un électron, m_n la masse du noyau.

Cependant, la solution exacte de l'Eq. (III.2) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Dans les solides et les molécules, où il y a un problème complexe à plusieurs corps, résoudre l'Eq. (III.2) devient beaucoup plus difficile, nécessitant des approximations. La première approximation, connue sous le nom d'approximation de Born Oppenheimer, traite les noyaux comme gelés, qui séparent le mouvement électronique du mouvement atomique.

III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] constitue une première simplification qui consiste à séparer le mouvement des noyaux du mouvement des électrons en le répartissant en deux sous-systèmes distincts : l'un pour les électrons et l'autre pour les noyaux.

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{\text{elec}} \times \Psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{III.6})$$

Cette approximation repose sur le fait que les noyaux atomiques sont considérablement plus massifs que les électrons isolés. Ainsi, les électrons réagissent bien plus rapidement que les noyaux aux perturbations de leur environnement. Par conséquent, le mouvement du noyau est considéré comme statique [2]. Pour un ensemble donné d'électrons se déplaçant dans le champ d'un ensemble de noyaux, l'énergie cinétique des noyaux T_N devient nulle et l'énergie potentielle des noyaux V_{NN} devient une constante externe au nuage électronique. Les Hamiltoniens électroniques et nucléaires ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{\text{elec}} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{III.7})$$

$$H_{\text{noyaux}} = T_N + V_{NN} \approx V_{NN} \quad (\text{III.8})$$

III.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Au cours des dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory DFT) a été la méthode la plus performante et la plus couramment utilisée pour expliquer les caractéristiques des systèmes de la matière condensée, qui comprennent

non seulement des matériaux massifs, mais aussi des matériaux complexes tels que des molécules, des protéines, des interfaces et des nanoparticules. Le concept clé de la DFT consiste à expliquer l'interaction d'un système multicorps en utilisant sa densité de charge plutôt que la fonction d'onde multicorps. Son importance est de réduire le degré de liberté $3N$ du système N -corps à seulement trois coordonnées spatiales grâce à la densité de charge [1,2].

III.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est définie par la probabilité de trouver un électron N dans un volume élémentaire $d\vec{r}$:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (III. 9)$$

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] :

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (III. 10)$$

Théorème 2 : Hohenberg et Kohn ont établi que la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. Ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$. Les autres propriétés de l'état fondamental sont également fonctionnelles de cette densité :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (III. 11)$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (III. 12)$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (III. 13)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est déjà connue, il est relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de cette fonctionnelle [2,4,5].

III.4.2. Les équations de Kohn et Sham

La méthode Kohn-Sham est fondée sur un modèle du gaz de particules fictives sans interactions qui présente, à l'état fondamental, la même densité électronique que le gaz électronique réel [5]. Kohn et Sham ont défini la densité électronique comme étant la somme des densités de particules indépendantes, et ont appliqué le principe variationnel pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. L'énergie minimale calculée par cette méthode est l'énergie de l'état fondamental du système réel, qui dépend de la densité électronique de l'état fondamental défini par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (III. 14)$$

Puisque les électrons sont indépendants, les fonctions d'onde sont orthogonales et l'Hamiltonien est également symétrique. L'énergie totale de la méthode Kohn-Sham est donnée par l'équation suivante :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (III. 15)$$

Où :

$$T_{KS}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (III. 16)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (III.17)$$

Le terme T_{KS} désigne l'énergie cinétique du système sans interaction, E_H l'énergie de Hartree (l'interaction coulombienne classique entre électrons), E_{xc} le terme couvrant les effets de l'échange et de la corrélation, et $\int V_{ext}$ représente l'énergie de l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres, ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. E_{xc} est la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction coulombienne réelle et celle de Hartree. À ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque l'énergie E_{xc} ne présente pas une formulation explicite. Il faut donc inclure une fonctionnelle approximative pour le terme d'échange et corrélation. La précision de la description de la structure électronique d'un système réside dans l'adéquation et la capacité de cette fonctionnelle à représenter le système réel [1,2]. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sont les approximations les plus utilisés.

III.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Ce potentiel E_{xc} est l'élément central de la DFT puisqu'il permet de rattraper la perte d'information sur les propriétés d'échange-corrélation du gaz électronique induite par le transfert d'une fonction d'onde multi-particules réelle à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham. Trois types d'effets découlant des interactions entre les électrons :

- L'effet d'échange (énergie d'échange E_x), encore appelé corrélation de Fermi, découle de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, qui indique que la probabilité de rencontrer deux électrons de même spin au même endroit est nulle.

- Le deuxième effet, la corrélation de Coulomb E_c , qui est due à la charge des électrons. E_c est reliée à la répulsion des électrons. Contrairement à l'effet de l'échange, elle est indépendante du spin.

- Le dernier effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont décrites en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "auto-interaction", qui peut contribuer à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La méthode Kohn-Sham intègre un terme d'échange-corrélation pour faciliter la correction du terme d'énergie cinétique. Bien que la densité du système fictif considéré soit proche de celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle en raison de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) implique que la densité électronique subit une variation lente à l'intérieur du système. La LDA repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité de charge, c'est-à-dire un système non homogène qui est homogène au niveau local. À chaque position, l'énergie d'échange-corrélation est considérée comme étant la même que pour un gaz à électron homogène de même densité :

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

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Dans le cas des systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin up et down :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (III. 19)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc}^{hom} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (III. 20)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (III. 21)$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes manières. Par exemple, en utilisant les calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Ceperly et Alder [6], Perdew et Zunger [7], Hedin et Lundqvist [8] et Perdew et Wang [9]. Malgré son efficacité, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes avec une délocalisation électronique importante. En outre, certaines erreurs, dues au fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a une tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion excessives.

III.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans certains cas, la LDA a fourni des résultats précis, mais dans d'autres, les résultats expérimentaux ont les contredits. La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique lorsqu'on n'est pas devant une densité lentement variable. La prise en compte des variations de la densité locale conduit à l'approximation du gradient généralisé (Generalised Gradient Approximations GGA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est une fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (III. 22)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ représente la fonction d'échange-corrélation de GGA. On distingue, comme auparavant, les termes d'échange et de corrélation. Il y avait différentes expressions des énergies d'échange et de corrélation. Plus précisément, on trouve la corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [10] et de Becke (B88) [11] et les plus fréquemment utilisées sont celles de Perdew et Wang [12] et Perdew [13].

III.4.3.3 Les approximations hybrides

Cependant, les fonctionnelles LDA et GGA posent quelques problèmes. Le traitement des électrons d'état d et f ne peut pas être effectué de manière correcte en raison de corrélations électroniques insuffisantes. Pour remédier à ces lacunes, Becke a proposé en 1993 de tenir en compte une fraction d'échange Hartree-Fock (HF), (également appelé échange exact) dans l'expression de E_{xc} [14]. Les fonctionnelles hybrides sont une classe d'approximations d'énergie d'échange-corrélation dans la DFT qui incorporent une partie de l'échange exact de la théorie Hartree-Fock avec le reste de l'énergie d'échange-corrélation de la DFT LDA ou GGA. L'hybridation avec l'échange Hartree-Fock (HF) fournit un schéma simple pour améliorer le calcul de nombreuses propriétés, telles que les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison, les fréquences de vibration, les énergies de bande interdite et les propriétés optiques, qui ont tendance à être mal décrites avec les fonctionnelles simples comme LDA et GGA [15]. Les versions les plus couramment utilisées sont B3LYP (Becke, 3 paramètres, Lee-Yang-Parr), PBE0 (Perdew-Ernzerhof-Burke) et HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof).

$$E_x^{HF} = \frac{-1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (III. 23)$$

Les paramètres déterminant le poids de chaque fonctionnelle individuelle sont généralement spécifiés en ajustant les prédictions de la fonctionnelle à des données thermochimiques expérimentales ou calculées à haute précision.

a) B3LYP

La populaire fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [16] est :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (III. 24)$$

Où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, et $a_c = 0.81$

b) PBE0

La fonctionnelle PBE0 [15] combine l'énergie d'échange Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) et l'énergie d'échange Hartree–Fock dans un rapport défini :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (III. 25)$$

c) HSE06

La fonctionnelle d'échange-corrélation HSE [17,18] utilise un potentiel de Coulomb filtré par une fonction d'erreur pour calculer la partie d'échange de l'énergie afin d'améliorer l'efficacité du calcul, en particulier pour les systèmes d'oxydes métalliques :

$$E_{xc}^{\omega HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR} + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (III. 26)$$

Où a est le paramètre d'hybridation et ω est un paramètre ajustable contrôlant la courte portée de l'interaction. $E_x^{HF,SR}(\omega)$ est la fonction d'échange exacte Hartree–Fock à courte portée, $E_x^{HF,SR}(\omega)$ et $E_x^{PBE,LR}(\omega)$ sont les composants à courte et longue portée de la fonction d'échange PBE, respectivement. Les valeurs standard de $a = 1/4$ et $\omega = 0,207$, généralement appelées HSE06 [17] donnent de bons résultats pour la plupart des systèmes.

III.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution numérique des équations de Kohn et Sham exige de définir les fonctions des ondes mono-électroniques sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être exprimées par une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (III. 27)$$

Où $\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ji} sont les coefficients du développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à calculer les coefficients de C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale [19]. Pour simplifier les calculs, nous devons résoudre les équations de Kohn-Sham correspondant aux points de haute

symétrie de la première zone de Brillouin. La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent présenté dans l'organigramme de la figure (III.1).

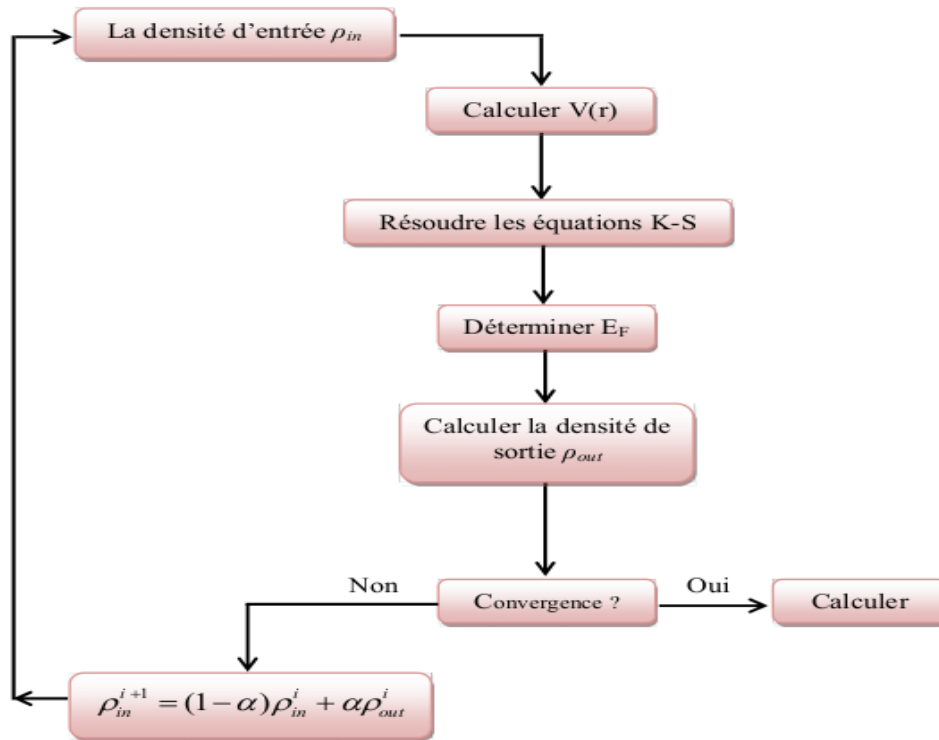


Figure III. 1: Représentation du cycle auto cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham [20].

Les coefficients C_{ji} sont déterminés en résolvant l'équation séculaire de manière auto-cohérente pour les orbitales occupées en minimisant l'énergie totale par le fait de garder les orbitales orthogonales les unes par rapport aux autres :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \tag{III. 28}$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Dans la première itération, on commence par introduire une densité de charge initiale ρ_{in} ; on utilise, typiquement, une superposition de densités atomiques, puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et on résout les équations des coefficients d'expansion C_{ji} . Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation de Kohn-Sham [21,22]. Si les calculs ne convergent pas, il est nécessaire de recommencer la première étape, où on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} comme suit :

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

Où α est le paramètre de mixage.

III.5. Méthode utilisée

III.5.1. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [23] établit qu'à 0 K, 0 Pa et dans un cristal parfait, les atomes sont exactement ordonnés de façon uniforme et périodique. Les potentiels externes engendrés par les électrons sont donc périodiques et possèdent une période correspondant au vecteur du réseau direct \vec{R} de la cellule unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position indiquée par le vecteur \vec{r} est comme suit :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (III. 30)$$

Ceci permet de représenter la fonction d'onde mono-particule Ψ_K au sein d'un cristal parfait en utilisant les fonctions d'onde des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais :

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (III. 31)$$

Où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque et \vec{r} le vecteur de la maille direct. Le premier terme correspond à la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme correspond au développement en nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont les vecteurs du réseau réciproque du cristal. Le théorème de Bloch permet donc de caractériser les conditions aux limites des fonctions d'onde mono-particule formulées dans le cadre de l'équation ci-dessous :

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_G C_G(\vec{k}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_G C_G(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (III. 32)$$

Où \vec{G} indique les vecteurs du réseau réciproque. Habituellement, un nombre fini d'ondes planes est utilisé pour représenter $\Psi_i(\vec{r})$ avec $G \leq G_{max}$ qui est généralement spécifié en termes d'énergie cinétique de l'électron libre appelée aussi énergie de coupure E_{cut} :

$$\frac{\hbar}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (III.33)$$

Plus l'énergie de coupure est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important. Par conséquent, il est pratique d'effectuer un test de convergence pour E_{cut} .

III.5.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini avec un nombre infini de points k . Il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB) dans le calcul de l'énergie du système. Une intégration précise nécessite un échantillonnage aussi fin que possible de la ZB. Cela requiert un maillage très dense, ce qui accroît considérablement les temps de calcul. On peut réduire le nombre de points d'intégration en exploitant les symétries du système. La méthode la plus utilisée est celle développée par Monkhorst et Pack [24] qui consiste à obtenir une grille uniforme de points k de dimension donnée.

En pratique, le choix du maillage en points k est un élément essentiel de chaque calcul. En effet, ces points appartiennent au réseau réciproque, dont la dimension est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. En revanche, lorsque le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important afin d'intégrer convenablement le ZB. En outre, il faut que le nombre de points k répartis dans une direction de l'espace soit aussi proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si la maille est doublement plus grande dans une direction par rapport à une autre, le nombre de points k sera divisé par deux. Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

III.5.3. Approximation des pseudo-potentiels

Les propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule dépendent principalement aux électrons de valence des atomes qui les constituent. On appelle les électrons les plus internes, les électrons de cœur, qui sont souvent fortement liés aux noyaux. Contrairement aux électrons de valence, les électrons de cœur ne possèdent pas de liaisons

chimiques et sont légèrement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham [2]. Dans la mesure où ces électrons ne sont pas explicitement associés à la cohésion globale du système, le cœur électronique peut ainsi être considéré comme étant gelé ; c'est l'approximation du cœur gelé (frozen core approximation). De plus, la description de ces électrons, proches du noyau, se fait par des fonctions d'ondes à fortes variations d'amplitude, exigeant une description avec un grand nombre d'ondes planes, qui augmente la taille de la base nécessaire et par conséquent le temps de calcul.

Le principe de l'approximation des pseudo-potentiels (PP) est basé sur le fait que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons du cœur. Lors de la construction du pseudo-potentiel, la région du cœur est définie par un rayon de coupure (r_c). En dehors de cette région du cœur, le pseudo potentiel agit comme un potentiel réel comme illustré sur la figure III.2. Dans cette méthode, la génération des pseudo-potentiels constitue la partie la plus difficile, plus que le calcul lui-même. Plusieurs formalismes de pseudo-potentiels se distinguent par la conservation ou non de la charge dans la région du cœur. Ainsi, trois grandes familles de pseudo-potentiels ont été constituées : les pseudo-potentiels standards dits « à norme conservée » [25], les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultradoux (ultra-soft) [26] et les pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) [27].

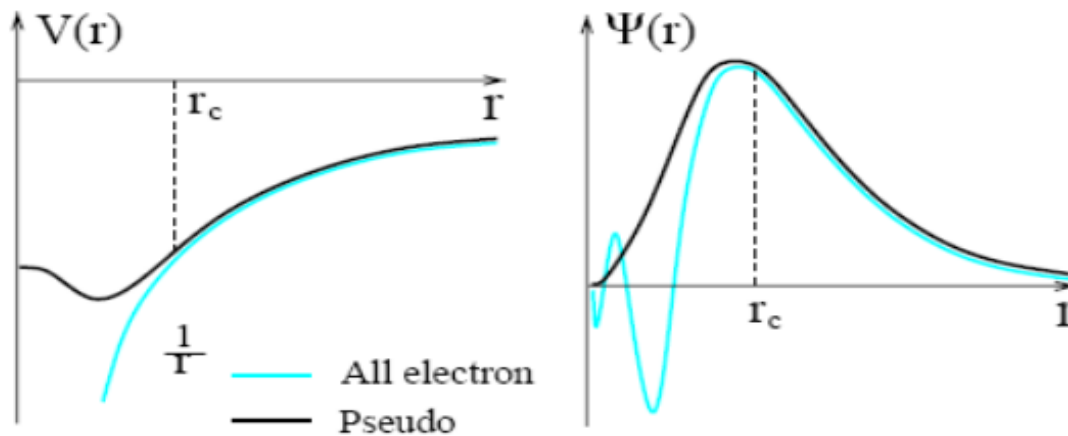


Figure III. 2: Représentation schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potential V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement [29].

a) Pseudo-potentiels à normes conservées

Pour qu'un pseudo-potentiel soit effectif, sa densité nécessite de reproduire le plus précisément possible la densité de valence [25,29]. Par ailleurs, la validité d'un pseudo-potentiel est assurée s'il est doux et transférable. La notion « doux » signifie que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire avec un nombre restreint d'ondes planes. En ce qui concerne la transférabilité, elle signifie qu'un pseudo-potentiel généré pour une certaine configuration atomique doit permettre de reproduire avec précision d'autres configurations. Ces caractéristiques des pseudo-potentiels peuvent être obtenues par la notion de conservation des normes [25,29,30]. Selon cette approche, les pseudo-potentiels sont construits de manière à ce qu'ils soient équivalents aux fonctions d'ondes réelles au-delà d'un certain rayon de coupure. Néanmoins, si $r \leq r_c$, les fonctions sont différentes des fonctions réelles, mais leurs normes sont imposées d'être les mêmes.

$$\int_0^{r_c} \Psi_{pseudo}^*(\vec{r}) \Psi_{pseudo}(\vec{r}) r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} \Psi_v^*(\vec{r}) \Psi_v(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad (III. 34)$$

Cette conservation de norme trouve des limites dans l'étude des systèmes possédant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

b) Pseudo-potentiels ultradoux (US-PP)

Une nouvelle approche a été introduite par David Vanderbilt [26,31], selon laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont soumises à des contraintes pour être identiques aux fonctions d'ondes tout-électron au-delà de r_c . Cette approche garantit la création de pseudo-fonctions les plus douces possibles, mais au prix de la conservation de la norme [25]. Des valeurs élevées de r_c peuvent donc être utilisées, ce qui peut réduire considérablement l'énergie de coupure de l'onde plane nécessaire au calcul. Il faut néanmoins tenir compte des défauts suivants :

- Les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas normalisées, elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électron dans l'espace interstitiel (même norme), mais différentes dans le cœur. Ce qui introduit un chevauchement non diagonal dans l'équation séculaire.
- La densité de pseudo-charge n'est pas calculée comme la méthode de conservation standard. Il convient d'ajouter un terme augmenté au niveau de la région du cœur.
- Le fait de ne pas conserver la norme entraîne une diminution de la transférabilité des pseudo-potentiels.

Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour des calculs à grande échelle. Où le coût de génération des PP étant presque négligeable par rapport au coût des calculs. Le diagramme de Vanderbilt exprime l'énergie totale comme suit :

$$E = \sum_{occ} \langle \Psi_j | T + V^{NL} | \Psi_j \rangle + \int V^L(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (III. 35)$$
$$+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + V_{ion}$$

Où T est l'opérateur d'énergie cinétique, V^L la constante locale du PP et Ψ_j les pseudo-fonctions d'ondes. En ce qui concerne la composante non locale du PP, V^{NL} est définie par une somme de coefficients correspondant à des fonctions harmoniques sphériques et radiales. La densité de pseudo-charges se calcule par le carré des pseudo-fonctions plus une augmentation des sphères.

c) Pseudo-potentiels et onde augmentée (PAW)

Blöch [27] a proposé la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet aussi de générer des pseudo-potentiels ultradoux mais la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. En associant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) d'autre part. Le concept d'onde plane augmentée linéaire (LAPW) est décrit par la superposition de différents termes [27,32] : (1) une onde plane, (2) une pseudo-fonction d'onde, et (3) des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques. On utilise le terme (1) afin de décrire les régions liantes et les traces de la fonction d'onde. Toutefois, son utilisation exige une grande base pour bien décrire toutes les oscillations de la fonction d'onde près du noyau. On retrouve ce dernier aspect dans le terme (3) auquel il manque la prise en compte des degrés de liberté variationnel. Par conséquent, la méthode PAW permet de regrouper tous les aspects précédents dans une base bien établie. Les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, cette performance découle du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur, et cela pour des rayons de coupure plus petits. La fonction d'onde des états du cœur dans les potentiels de PAW s'exprime comme suit :

$$\langle \Psi^c \rangle = \langle \Psi_{pseudo}^c \rangle + \langle \Phi^c \rangle - \langle \Phi_{pseudo}^c \rangle \quad (III.36)$$

Où $\langle \Psi_{pseudo}^c \rangle$, $\langle \Phi^c \rangle$ et $\langle \Phi_{pseudo}^c \rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde du cœur, la fonction d'onde tous-électroniques du potentiel du cœur et la pseudo-fonction d'onde partielle des états du cœur.

Pour éviter un double calcul de structure électronique (ondes planes et orbitales atomiques), la méthode PAW ne calcule pas les coefficients des orbitales atomiques dans le schéma variationnel. Ces coefficients sont considérés comme étant des fonctions uniques des coefficients des ondes planes. En effet, l'énergie totale et les autres quantités obtenues par le calcul sont constituées de contributions provenant de l'onde plane et d'une paire d'orbitales atomiques étendues. Les contributions liées aux orbitales atomiques sont affectées à chaque atome. Ce qui implique qu'il n'y a pas de chevauchement entre les orbitales des différents sites atomiques, diminuant ainsi le temps de calcul.

III.6. Les propriétés optiques

On observe dans les solides des mécanismes optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission. Ces mécanismes peuvent être quantifiés dans un ensemble de facteurs qui peuvent être décrits par les propriétés des systèmes à une échelle microscopique et macroscopique. A l'échelle microscopique et dans le domaine de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe est étroitement liée à la structure des bandes. Les propriétés optiques des semi-conducteurs peuvent être obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe dépendant de la fréquence $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (III.37)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. ω est la fréquence de photons. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ a été obtenue par sommation sur les bandes de conduction selon l'équation [33] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \times \sum_{c,v,k} 2 \omega_k \delta(E_c - E_v - \omega) |\langle c | \vec{e} \cdot \vec{q} | v \rangle|^2 \quad (III.38)$$

où $|\langle c|\vec{e} \cdot \vec{q}|v\rangle|$ sont les transitions optiques des états de valence (v) aux états de conduction (c), \vec{e} est la direction de polarisation du photon et \vec{q} est l'opérateur du moment électronique. L'intégration sur \vec{k} est effectuée par sommation sur des points spéciaux k avec un facteur de poids correspondant ω_k . La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig classique [34] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (III. 39)$$

Où P désigne la valeur principale et η est le paramètre de décalage complexe. Les spectres optiques dépendant de la fréquence, par exemple l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ peuvent être calculés à partir des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ [35] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III. 40)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III. 41)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III. 42)$$

$$L(\omega) = I \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (III. 43)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (III. 44)$$

III.7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Le code VASP [32] (Vienna ab-initio Simulation Package) permet de réaliser des calculs DFT en appliquant l'approche périodique. Selon cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est idéale pour les solides et les surfaces. Le code de calcul VASP se caractérise notamment par l'utilisation de la méthode auto-cohérente de Kohn-Sham dans les approximations LDA, GGA, HSE. En outre, le code utilise des pseudo-potentiels et des bases d'ondes planes. Il est reconnu pour son excellente parallélisation qui rend possible le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il assure la précision et l'efficacité de la simulation numérique ab initio et pour ces raisons il est devenu un code largement utilisé.

Dans nos calculs, les pseudo-potentiels de type PAW utilisés dans les simulations ont été repris de la bibliothèque associée avec le code. On a choisi les fonctionnelles GGA-PBE et HSE06 comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation. Pour la zone de Brillouin, le calcul est réalisé à l'aide d'une grille des points-k de taille finie afin de déterminer numériquement les intégrales relatives aux états occupés de chacun des points-k. La méthode de Monkhorst et Pack est utilisée pour générer automatiquement cette grille de points-k dans le code VASP. L'intégration des états occupés est réalisée par la méthode du tétraèdre [36], avec les corrections de Blöchl et al [27]. Pour la relaxation des structures, le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué. Concrètement, pour relaxer les structures atomiques, on minimise les forces de Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome atteignent une valeur inférieure à 0,01 eV/Å.

Références

- [1] X. Che, Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2018.
- [2] D. Sholl, J.A. Steckel, Sholl, Density Functional Theory: a Practical Introduction, Wiley, Somerset, 2011.

- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Der Physik*. 389 (1927) 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 136 (1964) 864. doi:10.1103/physrev.136.b864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 140 (1965) 4A. doi:10.1103/physrev.140.a1133.
- [6] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*. 45 (1980) 566–569. doi:10.1103/physrevlett.45.566.
- [7] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*. 23 (1981) 5048–5079. doi:10.1103/physrevb.23.5048.
- [8] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 4 (1971) 2064–2083. doi:10.1088/0022-3719/4/14/022.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*. 45 (1992) 13244–13249. doi:10.1103/physrevb.45.13244.
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*. 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/physrevb.37.785.
- [11] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*. 38 (1988) 3098–3100. doi:10.1103/physreva.38.3098.
- [12] J.P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*. 33 (1986) 8800–8802. doi:10.1103/physrevb.33.8800.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
- [14] A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics*. 98 (1993) 1372–1377. doi:10.1063/1.464304.
- [15] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics*. 105 (1996) 9982–9985. doi:10.1063/1.472933.

- [16] J. Tirado-Rives, W.L. Jorgensen, Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 4 (2008) 297–306. doi:10.1021/ct700248k.
- [17] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics*. 118 (2003) 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060.
- [18] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *The Journal of Chemical Physics*. 125 (2006) 224106. doi:10.1063/1.2404663.
- [19] H. Bennacer, Contribution au developpement des nouvelles cellules solaires a base des semiconducteurs composes, Thèse de doctorat, Université D-L de sidi bel abbes, 2015.
- [20] R. Rahmani, Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité, Thèse de doctorat, Université d’Oran1 A.B, 2018.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*. 6 (1996) 15–50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*. 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/physrevb.54.11169.
- [23] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift für Physik*. 52 (1928) 555–600. doi:10.1007/bf01339455.
- [24] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*. 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/physrevb.13.5188.
- [25] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters*. 43 (1979) 1494–1497. doi:10.1103/physrevlett.43.1494.
- [26] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*. 41 (1990) 7892–7895. doi:10.1103/physrevb.41.7892.
- [27] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/physrevb.50.17953.
- [28] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045-1097. doi:10.1103/revmodphys.64.1045

- [29] T. Starkloff, J.D. Joannopoulos, Local pseudopotential theory for transition metals, *Physical Review B*. 16 (1977) 5212–5215. doi:10.1103/physrevb.16.5212.
- [30] A. Zunger, S. Topiol, M.A. Ratner, First-principles pseudopotential in the local-density-functional formalism, *Chemical Physics*. 39 (1979) 75–90. doi:10.1016/0301-0104(79)85078-8.
- [31] A.A. Adllan, A.D. Corso, Ultrasoft pseudopotentials and projector augmented-wave data sets: application to diatomic molecules, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 23 (2011) 425501. doi:10.1088/0953-8984/23/42/425501.
- [32] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/physrevb.59.1758.
- [33] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Physical Review B*. 73 (2006). doi:10.1103/physrevb.73.045112.
- [34] V. Wang, N. Xu, VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code, Preprint submitted to *Computer Physics Communications* (2020).
- [35] M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [36] O. Jepsen, O. Anderson, The electronic structure of h.c.p. Ytterbium, *Solid State Communications*. 9 (1971) 1763–1767. doi:10.1016/0038-1098(71)90313-9.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Sommaire

IV.1. Étude des propriétés massives de Cu₂O et Si

- IV.1.1. Détails de calcul
- IV.1.2. Les tests de convergence
- IV.1.3. Sélection de l'approximation
- IV.1.4. Propriétés électroniques
- IV.1.5. Propriétés optiques
- IV.1.6. Conclusion

IV.2. Étude du dopage d'halogène (F, Cl, Br)

- IV.2.1. Détails de calcul
- IV.2.2. Propriétés structurales
- IV.2.3. Stabilité énergétique
- IV.2.4. Propriétés électroniques
- IV.2.5. Propriétés optiques
- IV.2.6. Conclusion

IV.3. Étude de l'interface Cu₂O/Si

- IV.3.1. Détails de calcul
- IV.3.2. Calculs d'interface
 - IV.3.2.1 Géométrie d'interface
 - IV.3.2.2 Travail d'adhésion
 - IV.3.2.3 Structure électronique
 - IV.3.2.4 Propriétés optiques
- IV.3.3. Effets de la couche intermédiaire de SiO₂
 - IV.3.3.1 Géométrie et propriétés électroniques
 - IV.3.3.2 Propriétés optiques
- IV.3.4. Conclusion

Références

Cette étude s'est focalisée sur la recherche de bonnes propriétés électroniques et optiques du matériau Cu_2O et pour mieux saisir la manière d'investir ces propriétés pour les applications photovoltaïques. Dans la première section, nous allons exposer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Cu_2O et Si qui sont nécessaires pour décrire les propriétés de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$. Puis, nous présenterons les résultats de nos calculs sur le dopage d'halogène au Cu_2O . Dans cette section, nous avons effectué des calculs HSE pour analyser l'impact du dopage halogène (H= F, Cl, Br) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du Cu_2O avec une concentration de $x = 6,25\%$. Dans la dernière section, nous avons effectué des calculs HSE pour analyser les caractéristiques des surfaces : Cu_2O (001) et Si (001), leurs interfaces terminées par Cu et O, et l'effet de la couche intermédiaire de SiO_2 . La géométrie optimisée, l'adhésion, la structure électronique et les propriétés optiques des interfaces ont été étudiées.

IV.1. Étude des propriétés massives de Cu_2O et Si

IV.1.1. Détails de calcul

Les calculs ab-initio ont été effectués en utilisant le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1,2] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4]. Nous avons adopté la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5] avec la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) pour décrire les interactions électron-ion [6]. Les configurations d'électrons de valence utilisées étaient : $3d^{10}4s^1$ pour Cu, $2s^22p^4$ pour O et $3s^23p^2$ pour Si. Dans un premier temps, nous avons calculé les propriétés physiques de Cu_2O et Si à l'état massif, en utilisant les approximations GGA [5], GGA +U [7] et HSE06 [8,9,10].

L'oxyde cuivreux Cu_2O est un oxyde semi-conducteur de type p, qui cristallise dans une structure cubique avec le groupe spatial $Pn\bar{3}m$ (Figure IV.1 (a)). Il est constitué de 4 atomes de Cuivre situés sur un réseau cubique à faces centrées et 2 atomes d'oxygène aux positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Les atomes d'oxygène sont situés au centre des tétraèdres idéaux ; alors que, les atomes de cuivre ont deux fois coordonnés linéairement. Cependant, le

réseau Si a une structure cubique diamant (Figure IV.1 (b)). Il se compose de deux réseaux de Bravais cubiques à faces centrées inter-pénétrantes, décalées d'un quart de la diagonale.

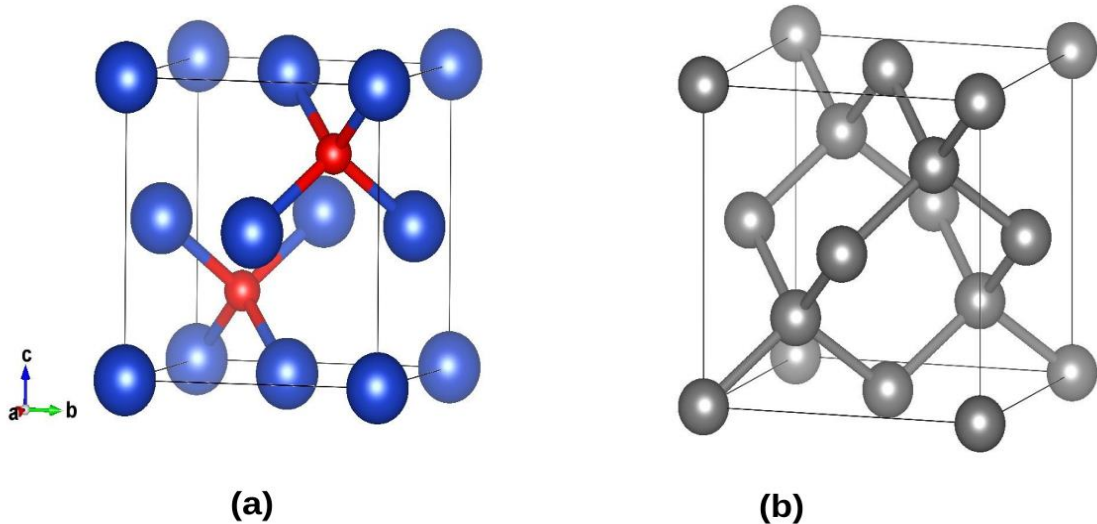


Figure IV. 1: (a) Structure cristalline de Cu_2O , les sphères bleue et rouge représentent respectivement les atomes de cuivre et d'oxygène. (b) Structure cristalline du Si.

IV.1.2. Les tests de convergence

Nous avons effectué des tests de convergence avant de commencer les calculs des propriétés des matériaux à l'état massif. La première étape consiste à optimiser le nombre de points spéciaux "k" pour l'intégration de la première zone de Brillouin (ZB). L'intégration de la première ZB a été réalisée en utilisant une grille de points spéciaux « k » centrée sur Gamma générée selon le schéma de Monkhorst-Pack [11]. L'énergie de coupure (ENCUT) qui minimise le nombre d'ensembles d'ondes planes des systèmes étudiés est aussi optimisée. L'optimisation de ces paramètres permet un compromis entre précision, temps de calcul et capacité de mémoire. L'énergie totale par atome a été convergée à 1 meV/cellule. Les figures IV.2 (a) et (b) représentent l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (kpoints) pour Cu_2O et Si, alors que (c) et (d) représentent l'énergie totale en fonction des énergies de coupure pour Cu_2O et Si.

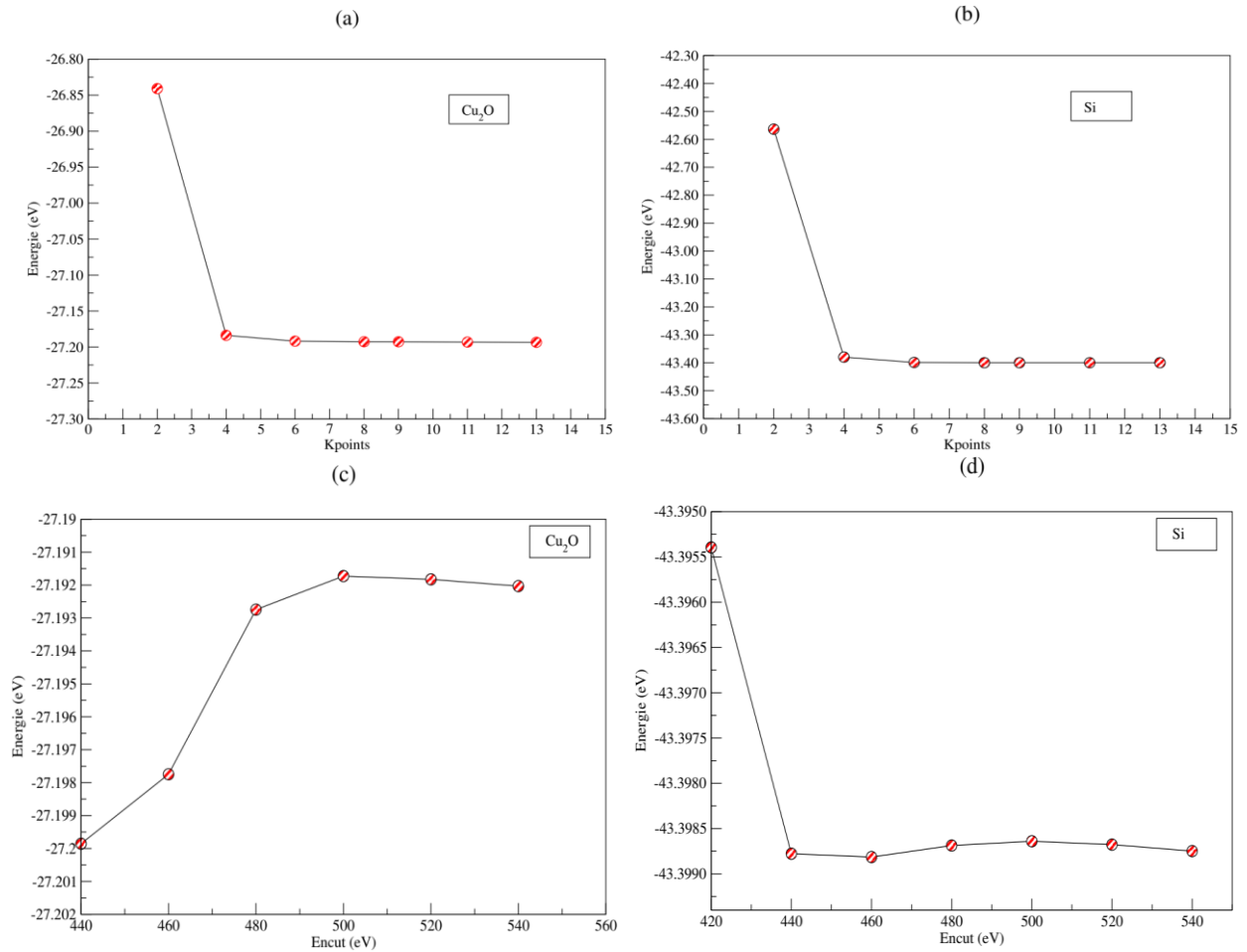


Figure IV. 2: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour (a) Cu₂O et (b) Si, et en fonction de l'énergie de coupure pour (c) Cu₂O et (d) Si.

Le tableau IV.1 résume les valeurs optimisées et utilisées pour le reste de nos calculs.

Tableau IV. 1: Paramètres des calculs déterminés par les tests de convergence.

	Groupe d'espace	Points spéciaux "k"	ENCUT
Cu ₂ O	$Pn\bar{3}m$	$6 \times 6 \times 6$	520
Si	$Fd\bar{3}m$	$6 \times 6 \times 6$	520

IV.1.3. Sélection de l'approximation

Afin de calculer les propriétés géométriques, toutes les structures ont été relaxées selon les forces de Hellman-Feynman en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à $1 \text{ meV}/\text{Å}^3$. La tolérance de convergence de l'énergie totale est fixée à 1 meV . Les valeurs des paramètres du réseau et énergie de gap sont regroupées dans le tableau IV.2, et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales existant dans la littérature [12-19].

Tableau IV. 2: Les propriétés d'équilibre de Cu_2O et Si calculés par GGA, GGA+U et HSE06.

Méthode	a (Å)		E _{gap} (eV)	
	Cu ₂ O	Si	Cu ₂ O	Si
GGA	4,325	5,460	0,47	0,54
GGA + U=2	4,312	5,467	0,52	0,50
GGA + U=3	4,312	---	0,59	0,44
GGA + U=4	4,312	---	0,63	0,38
GGA + U=5	4,292	---	0,66	0,32
GGA + U=6	4,290	---	0,71	0,27
GGA + U=7	4,291	---	0,76	0,18
GGA + U=8	4,287	---	0,80	---
GGA + U=9	4,282	---	0,84	---
HSE06	4,291	5,402	1,89	1,23
Théo (PAW-PBE)	4,32 ^a	5,46 ^c	0,48 ^e	0,58 ^g
Exp.	4,27 ^b	5,43 ^d	2,10 ^f	1,12 ^h

^aRef. [12]. ^bRef. [13]. ^cRef. [14]. ^dRef. [15]. ^eRef. [16]. ^fRef. [17]. ^gRef. [18]. ^hRef. [19].

Les résultats des paramètres de maille obtenus par GGA-PBE et HSE06 sont en très bon accord avec les calculs PAW-PBE précédents et les données expérimentales [12-19] pour les deux matériaux étudiés. L'introduction de l'approximation de la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [8,9] a permis de corriger les faiblesses de la GGA et GGA+U dans l'estimation des énergies de gap. La méthode HSE06 donne la meilleure valeur des énergies de gap de Cu₂O et Si. Pour le reste de nos calculs, les calculs de l'énergie totale, la structure électronique et les propriétés optiques sont effectués en utilisant l'approche HSE06 [8,9] ; où HSE06 donne la structure électronique la plus précise pour les oxydes métalliques et les semi-conducteurs [8-10].

IV.1.4. Propriétés électroniques

Les figures IV.3 (a) et (b) montrent respectivement les densités d'états (DOS) totales et partielles du Cu₂O et Si, calculées par l'approche HSE06. Le DOS du Cu₂O comprend deux régions dans la bande de valence. La première se situe entre -4 eV et 0 eV et il se compose des états 3d Cu, avec une contribution mineure des états 2p O. La seconde région entre -8 eV et -5 eV, comprenant principalement les états O 2p et Cu 3d, et conduit à une forte hybridation entre ces états. En ce qui concerne la bande de conduction, elle est dominée principalement par les états Cu 3d et O 2p. Une énergie de gap de 1,89 eV sépare la bande de conduction de la bande de valence, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale de 2,10 eV [17].

Le DOS de Si est composé de trois régions dans la bande de valence. La première région de -14 eV à -9 eV se compose principalement des états Si 3s avec une contribution mineure des états Si 3p. La deuxième région, entre -9 eV et -5 eV, comprend principalement d'hybridation entre les états 3s et 3p. La troisième région entre -5 eV et 0 eV est composée principalement des états Si 3p avec une contribution mineure des états Si 3s. Les niveaux d'anti-bonding au-dessus de l'énergie de Fermi sont formés principalement d'hybridation des états Si 3s et 3p. Un écart d'énergie de 1,23 eV sépare la bande de conduction de la bande de valence, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale de 1,12 eV [19].

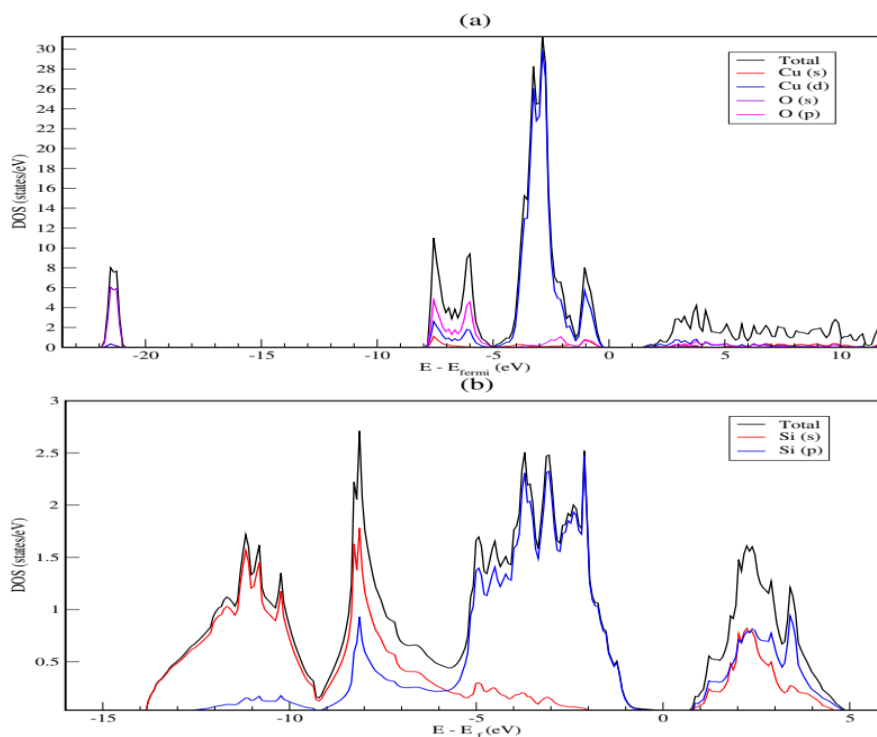


Figure IV. 3: Densités d'états totales et partielles de (a) Cu_2O et (b) Si.

IV.1.5. Propriétés optiques

Nous pouvons déterminer les propriétés optiques en utilisant la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [20]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ a été calculée à partir des éléments de la matrice d'impulsion entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées. Alors que, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est tirée directement de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers–Kronig [21]. Ensuite, la fonction diélectrique est utilisée pour obtenir des différentes propriétés optiques du matériau telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ [22].

Pour évaluer la précision de la méthode HSE06, nous avons calculé la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cu_2O et de Si, et comparé les résultats avec les mesures expérimentales [23,24]. Les figures III.4 (a) et (b) montrent $\varepsilon_2(\omega)$ calculée et expérimental de Cu_2O et Si, respectivement. Pour Cu_2O , nous pouvons voir que la fonction diélectrique imaginaire calculée est qualitativement bien reproduite ; où les calculs reproduisent les pics clés de l'expérience. Les pics de mesure expérimentale à 2,7 eV, 3 eV, 4,5 eV et 5,3 eV sont bien recréés dans 4 eV, 5 eV, 6,2 eV, 7 eV [23]. Cependant, ces pics sont légèrement décalés

vers des énergies de photons plus élevées car nos résultats sont calculés en 0 K, tandis que ceux de l'expérience sont pris à température finie. Pour Si, il existe une certaine similitude dans la fonction diélectrique imaginaire entre notre calcul et l'expérience [24]. Le calcul reproduit bien les pics à 3,6 eV et 4,5 eV (3,4 eV et 4,3 eV). Néanmoins, le pic descendant à 2,6 eV est sous-estimé par rapport à la valeur de 3,7 eV pour la mesure expérimentale, mais l'accord qualitatif global existe entre l'expérience et notre simulation. Les valeurs de gap des matériaux étudiés sont relativement précises, ce qui permet de reproduire des propriétés optiques comparables aux expériences. Les résultats ont prouvé que la fonctionnelle hybride HSE06 fournit une bonne description des caractéristiques électroniques et optiques.

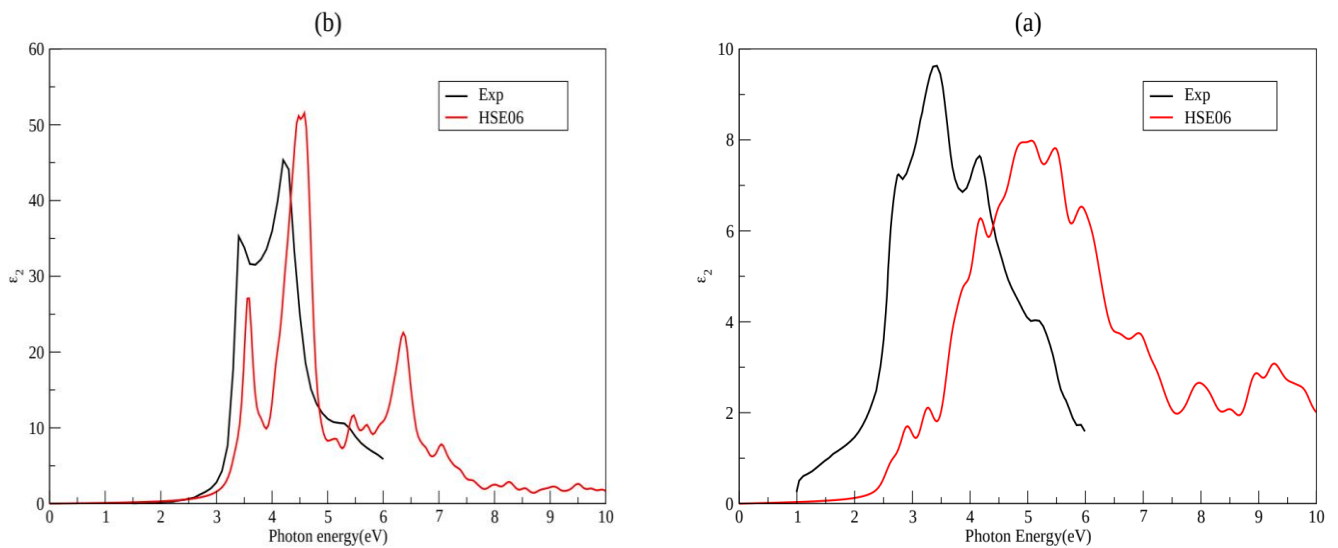


Figure IV. 4: Fonction diélectrique imaginaire ϵ_2 calculée et expérimentale de (a) Cu_2O et (b) Si.

IV.1.6. Conclusion

Des calculs ab-initio ont été effectués pour analyser les propriétés des matériaux : Cu₂O et Si, en utilisant les fonctionnelle ; GGA, GGA + U et HSE06, les résultats montrent que :

- Les paramètres de maille obtenus par GGA et GGA+U sont en très bon accord avec les données expérimentales pour les deux matériaux étudiés.

- Les calculs des propriétés électronique et optique de Cu₂O et Si en utilisant l'approximation HSE06 montre un bon accord qualitatif avec l'expérience.

Ces résultats nous ont permis de trouver la meilleure méthode, où l'approximation HSE06 est utilisée pour le reste du travail.

IV.2. Étude du dopage d'halogène (F, Cl, Br)

IV.2.1. Détails de calcul

L'étude de dopage a été simulée à l'aide de la technique de supercellules périodiques pour les systèmes de Cu₂O_{1-x}H_x, (H : F, Cl, Br). Une supercellule 2 × 2 × 2 de la maille élémentaire de Cu₂O contenant 48 atomes a été construite ; où un ion de O est remplacé par un ion halogène (H : F, Cl, Br) comme illustré sur la figures IV.5. Cette supercellule correspond à une concentration de dopants de x= 6,25%. Les configurations d'électrons de valence des halogènes utilisées étaient 2s²2p⁵ pour F, 3s²3p⁵ pour Cl et 4s²4p⁵ pour Br. Dans les calculs, les intégrations de la première ZB ont été faites en utilisant un ensemble de 4 × 4 × 4 k-points, généré selon le schéma de Monkhorst-Pack centré sur Gamma. La relaxation des structures a été effectuée en minimisant les forces de Hellmann Feynman en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que la variation de l'énergie totale soit inférieure à 0,001 eV/cellule.

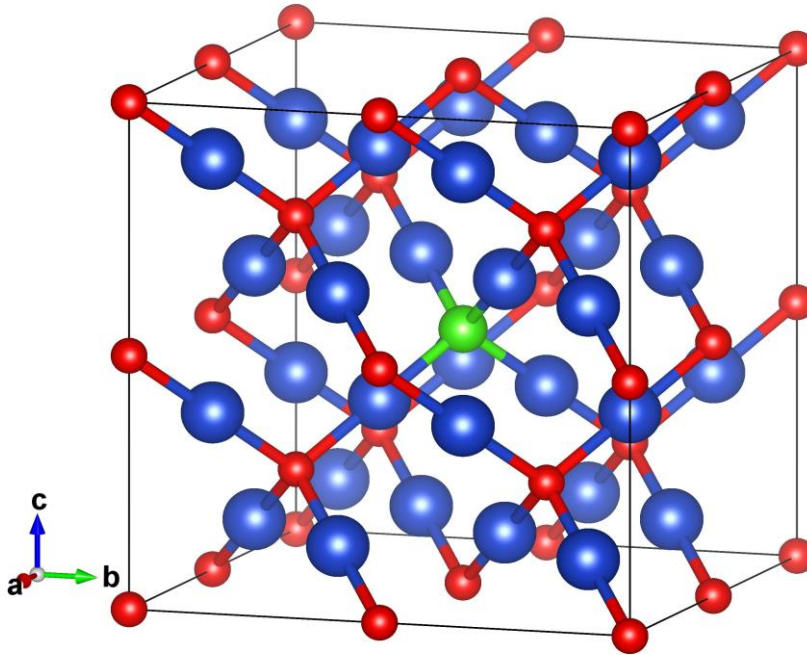


Figure IV. 5: Supercellule $2 \times 2 \times 2$ de Cu_2O dopé à l'halogène, les sphères bleue, rouge et verte représentent respectivement les atomes de Cu, O et d'halogène (F, Cl, Br).

IV.2.2. Propriétés structurales

Les paramètres de réseau calculés et les longueurs de liaison des systèmes dopés halogènes sont résumés dans le tableau IV.3. Nous constatons que les paramètres de réseau ont remarquablement augmentés de 0,21%, 0,60% et 0,30% pour le dopage F, Cl et Br, respectivement, par rapport au Cu_2O pur. Ce changement peut être expliqué par la différence de rayon atomique entre les atomes d'halogènes F (0,50 Å), Cl (1,00 Å), Br (1,15 Å) et l'atome de O (0,60 Å). Nous pouvons observer que l'expansion augmente de l'ordre de $\text{Cu-F} < \text{Cu-Br} < \text{Cu-Cl}$. En ce qui concerne les longueurs de liaison, nous avons trouvé une différence de 8,09%, 18,15% et 15,37% pour le dopage F, Cl et Br par rapport à la longueur de liaison Cu-O, respectivement.

Tableau IV. 3: Paramètres de réseau et longueurs de liaison des systèmes Cu₂O dopés halogènes.

	a (Å)	Longueurs de liaison (Å)	
		Cu-O	Cu-H
Cu ₂ O	4,325	1,867	----
Exp.	4,270 ^a	1,840 ^b	----
Cu ₂ O : F	4,300	1,852	2,018
Cu ₂ O : Cl	4,335	1,854	2,206
Cu ₂ O : Br	4,322	1,836	2,154

^aRef. [13]. ^bRef. [25].

IV.2.3. Stabilité énergétique

Pour explorer la stabilité énergétique du Cu₂O dopé aux halogènes, les énergies de formation du Cu₂O pur et dopé ont été calculées selon les formules suivantes [26] :

$$\Delta H_f(\text{Cu}_2\text{O}) = E_{\text{Cu}_2\text{O}} - (2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{O}}) \quad (\text{IV. 1})$$

$$\Delta H_f = E_{\text{Cu}_2\text{O:H}} - E_{\text{Cu}_2\text{O}} - (n_H\mu_H - n_O\mu_O) \quad (\text{IV. 2})$$

Où $E_{\text{Cu}_2\text{O}}$ et $E_{\text{Cu}_2\text{O:H}}$ correspondent aux énergies totales de la supercellule Cu₂O pure et dopée aux halogènes, respectivement. μ_{Cu} , μ_{O} et μ_{H} , sont les potentiels chimiques des éléments Cu, O et H (F, Cl, Br), respectivement. n_{O} et n_{H} représentent, respectivement, le nombre d'atomes de O éliminés et d'atomes d'halogène ajoutés à la supercellule de Cu₂O pure.

Il existe un certain nombre de limites thermodynamiques aux potentiels chimiques n_{Cu} et n_{O} . Pour éviter la précipitation de Cu métallique et la formation d'O₂ moléculaire, le

potentiel chimique des atomes doit être inférieur aux énergies élémentaires totale de système de référence, de sorte que :

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{Cu} &= (\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^0) \leq 0, \\ \Delta\mu_O &= (\mu_O - \mu_O^0) \leq 0,\end{aligned}\tag{IV. 3}$$

Où μ_{Cu}^0 et μ_O^0 sont les énergies élémentaires totale par atome de la phase métallique Cu et de l'oxygène moléculaire, respectivement.

Enfin, pour maintenir l'équilibre thermodynamique avec le Cu_2O , le potentiel chimique μ_O est limité par la condition d'équilibre suivante :

$$\begin{aligned}2\mu_{Cu} + \mu_O &= \mu_{Cu_2O}, \\ \text{Ou } 2\Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O &= \Delta H_f(Cu_2O)\end{aligned}\tag{IV. 4}$$

La limite supérieure de μ_O correspond à un environnement riche-en-O/pauvre-en-Cu, et la limite inférieure correspond à un environnement pauvre-en-O/riche-en-Cu. Dans cette partie, les enthalpies de formation et les énergies élémentaires de référence sont calculées en utilisant la fonctionnelle HSE06. Ainsi, la plage de μ_O est définie comme :

$$\Delta H_f(Cu_2O) + \mu_O^0 \leq \mu_O \leq \mu_O^0\tag{IV. 5}$$

L'énergie de référence de Cu a été calculée en utilisant une cellule unitaire fcc à quatre atomes, avec un point gamma centré de $16 \times 16 \times 16$ k et une énergie de coupure de 520 eV. L'énergie de référence d'O a été calculée à partir de l'énergie de l'état fondamental de la molécule O_2 . ENCUT est de 520 eV, et l'intégration de ZB sur un seul k-point. Le potentiel chimique des dopants halogènes est déterminé par l'énergie par atome calculée d'halogène moléculaire.

Les résultats des calculs des énergies de formation de Cu_2O pur et dopé avec halogène à l'aide de HSE06 sont donnés dans le tableau IV.4. L'énergie de formation calculée de Cu_2O pur est en accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles [26,27]. Les énergies de formation obtenues de Cu_2O dopé halogène révèlent que les systèmes dans des conditions riches en Cu sont plus énergétiquement favorables que ceux riches en O, en raison des valeurs inférieures de ΔH_f . Les résultats indiquent que le Cu_2O dopé aux halogènes peut être facilement préparé dans des conditions riches-en-Cu. Nous notons, en outre, que ΔH_f de

Cu₂O dopé au F est la plus faible que les autres dopants dans les deux conditions, ce qui signifie que le F est le dopant le plus favorable énergétiquement.

Tableau IV. 4: Les énergies de formation ΔH_f (en eV) des systèmes Cu₂O pur et dopé aux halogènes.

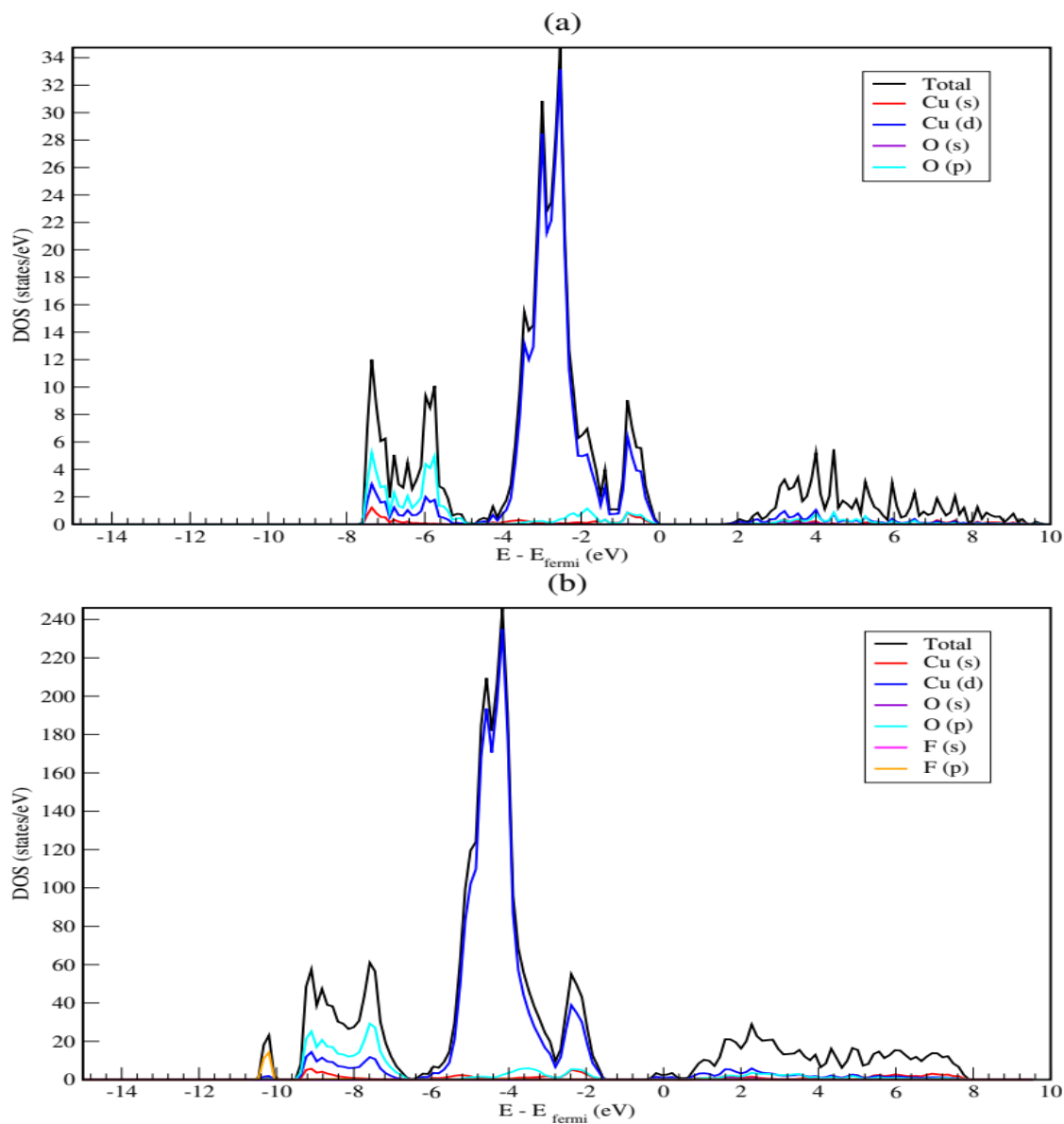
Système	ΔH_f (eV)	
Cu ₂ O	-1,970	
Théo. (PBE) ^a	-1,276	
Exp. ^b	-1,750	
	Riches-en-O	Riches-en-Cu
Cu ₂ O : F	-1,934	-3,900
Cu ₂ O : Cl	1,029	-0,937
Cu ₂ O : Br	0,960	-1,006

^aRef. [26]. ^bRef. [27].

IV.2.4. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales et partielles de Cu₂O pur et dopé aux halogènes utilisant la fonctionnelle HSE06 sont représentées sur la figure IV.6. Les systèmes Cu₂O dopés F, Cl, Br sont illustrés sur la figure IV.6 (b, c et d), respectivement ; et comparés avec Cu₂O pur (figure IV.6 a). Les DOSs des systèmes dopés montrent des états similaires au Cu₂O pur. Cependant, il existe de nouveaux pics de F 2p, Cl 3p et Br 4p autour de -10,2 eV, - 10 eV et -10,8 eV, respectivement. L'effet majeur observé dans le cas du dopage est sur les états de bande de conduction. Les états p de l'anion halogène conduisent à la division des états de Cu d et à leur déplacement à une énergie plus faible, ce qui conduit à l'augmentation du niveau de Fermi de Cu₂O. Cela confirme que le Cu₂O dopé halogène peut avoir une conductivité de type

n. Nous avons également calculé l'énergie de gap du Cu_2O dopé halogène par l'approximation HSE06. Les résultats sont listés dans le tableau IV.5, comme on peut voir, la bande interdite calculée du dopage H est décroissante dans l'ordre ($E_{gap} \text{ Cu}_2\text{O} : \text{F} < E_{gap} \text{ Cu}_2\text{O} : \text{Br} < E_{gap} \text{ Cu}_2\text{O} : \text{Cl} < E_{gap} \text{ Cu}_2\text{O}$), ce qui est en bon accord avec les résultats précédents [28].



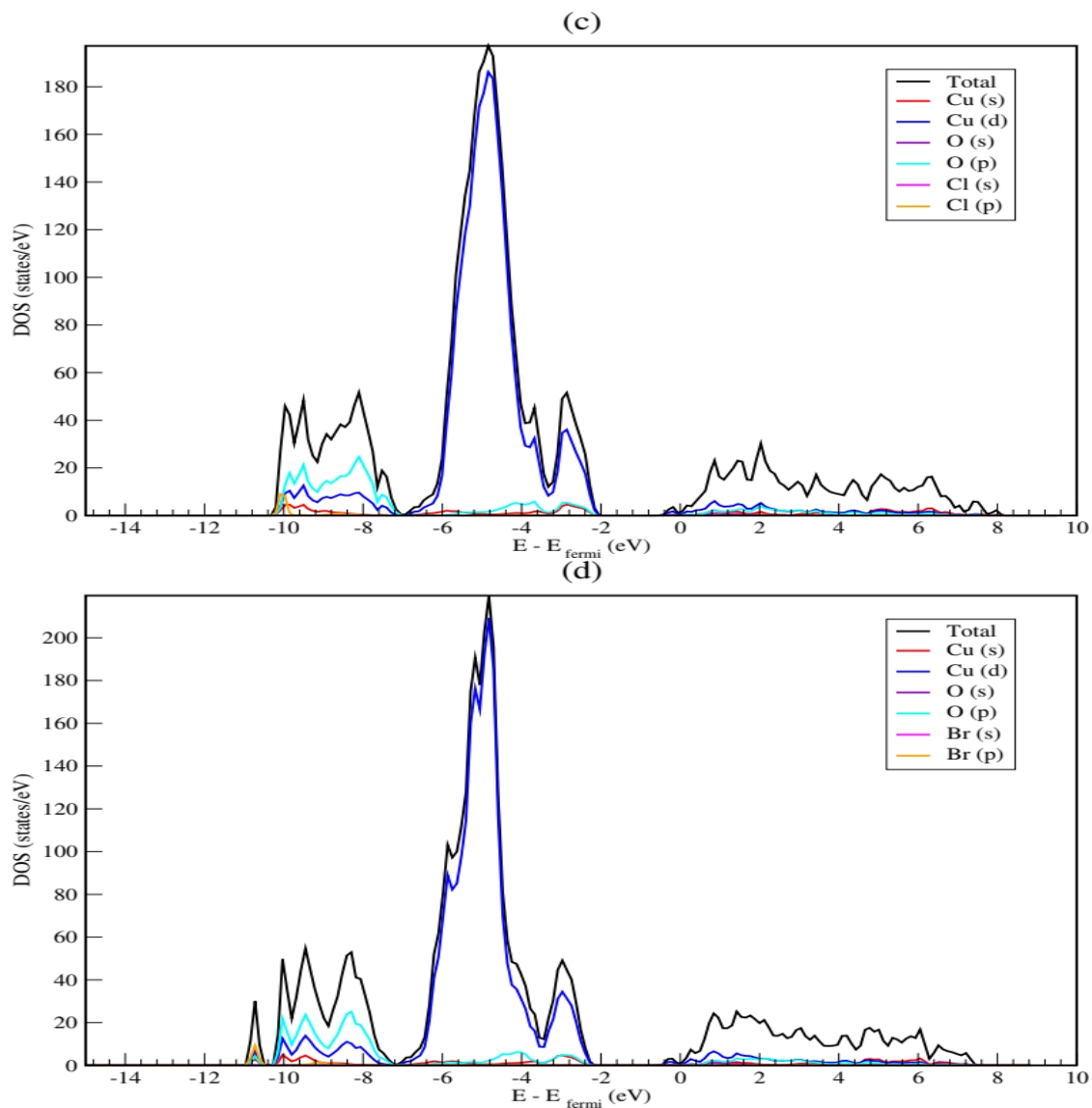


Figure IV. 6: Densité d'états de Cu_2O (a) pur, (b) dopé F, (c) dopé Cl et (d) dopé Br.

Tableau IV. 5: Bande interdite calculée des systèmes Cu_2O pur et dopé aux halogènes.

	Cu_2O	$\text{Cu}_2\text{O} : \text{F}$	$\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cl}$	$\text{Cu}_2\text{O} : \text{Br}$
Band gap (eV)	1,89	1,29	1,64	1,54

IV.2.5. Propriétés optiques

La figure IV.7 représente le coefficient d'absorption calculé de Cu_2O dopé H par rapport au Cu_2O pur en utilisant l'approche HSE06. Nous pouvons observer les tendances de l'effet des dopants sur les bandes interdites et les coefficients d'absorption. Une analyse préliminaire indique que les coefficients d'absorption de Cl : Cu_2O et F : Cu_2O sont similaires à celui de Cu_2O pur dans la région [380,550] nm. Tandis que le Br : Cu_2O montre l'extension de la seille d'absorption vers des longueurs d'onde inférieures. Nous notons, en outre, que les trois dopants présentent une amélioration remarquable de l'absorption dans la région [230, 380] nm par rapport au Cu_2O pur. Il est clair que l'incorporation de Cl dans le réseau Cu_2O montre la meilleure amélioration de l'absorption.

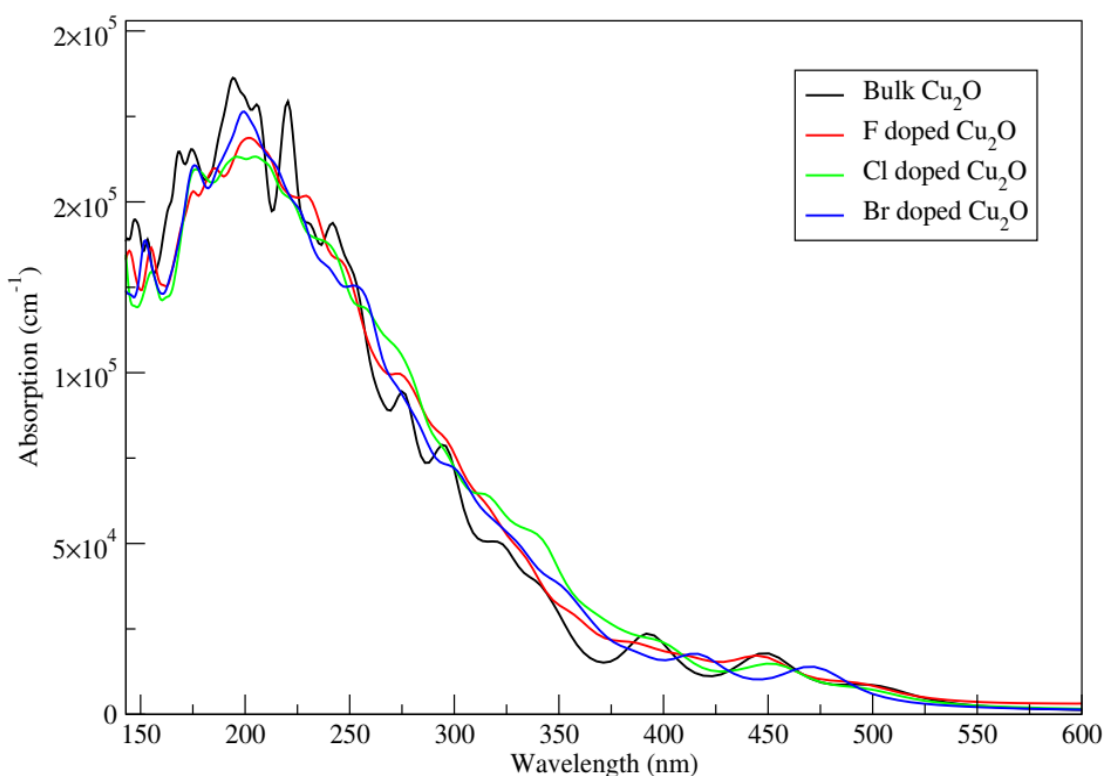


Figure IV. 7: Le coefficient d'absorption calculé de Cu_2O dopé aux halogènes comparés au Cu_2O pur.

La figure IV.8 représente la réflectivité calculée de Cu_2O dopé H par rapport au Cu_2O pur. Nous observons que F : Cu_2O montre une faible réflectivité par rapport aux autres dopants dans la plupart du spectre solaire. Dans le cas de Br : Cu_2O , nous pouvons voir que les pics de réflectivité sont décalés vers des longueurs d'onde inférieure avec 50 nm par rapport au cas pur ; ce qui est en corrélation avec les résultats des calculs de la bande interdite. Tandis que Cl : Cu_2O montre une grande réflectivité entre [310,450] nm.

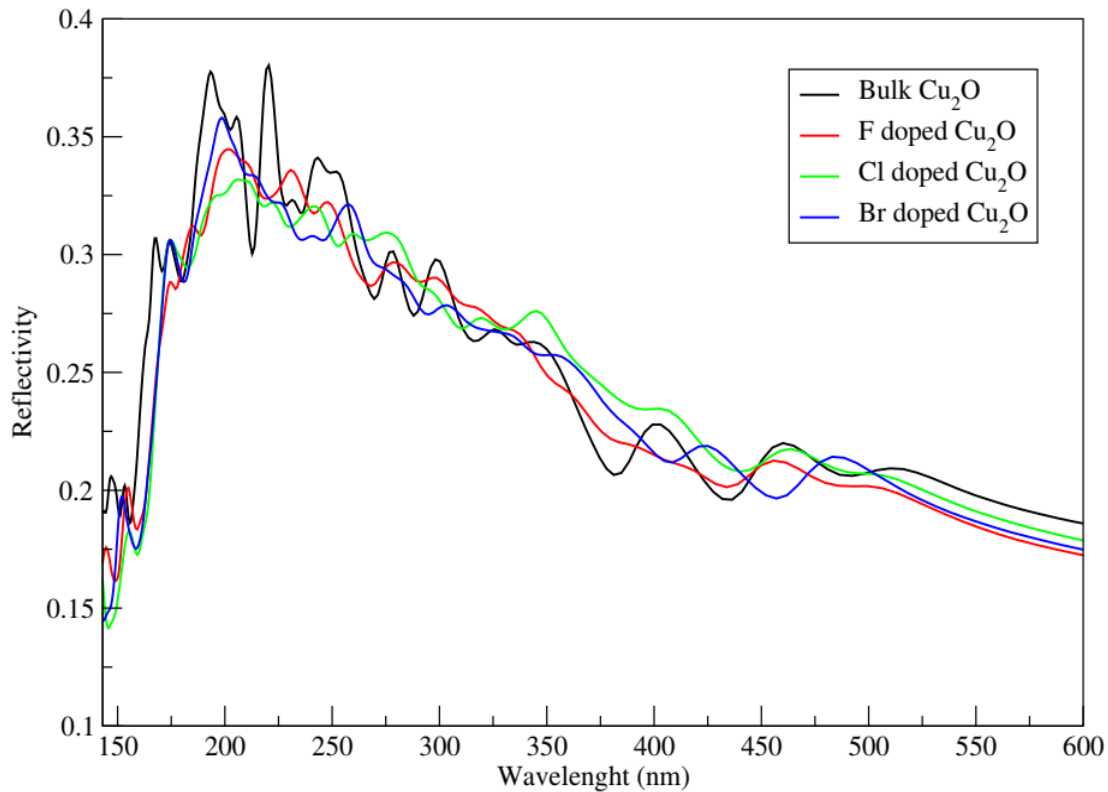


Figure IV. 8: La réflectivité calculée de Cu_2O dopé H comparé au Cu_2O pur.

La figure IV.9 représente la variation de l'indice de réfraction de Cu_2O dopé par rapport au cas pur. Tous les composés dopés ont un indice de réfraction plus faible par rapport au Cu_2O dans la région [150,320] nm. Alors que dans la région [320,450] nm, Cl : Cu_2O a l'indice le plus élevé tandis que F : Cu_2O a l'indice le plus bas. Dans le cas de Br : Cu_2O , les pics principaux sont décalés vers des longueurs d'onde plus élevées.

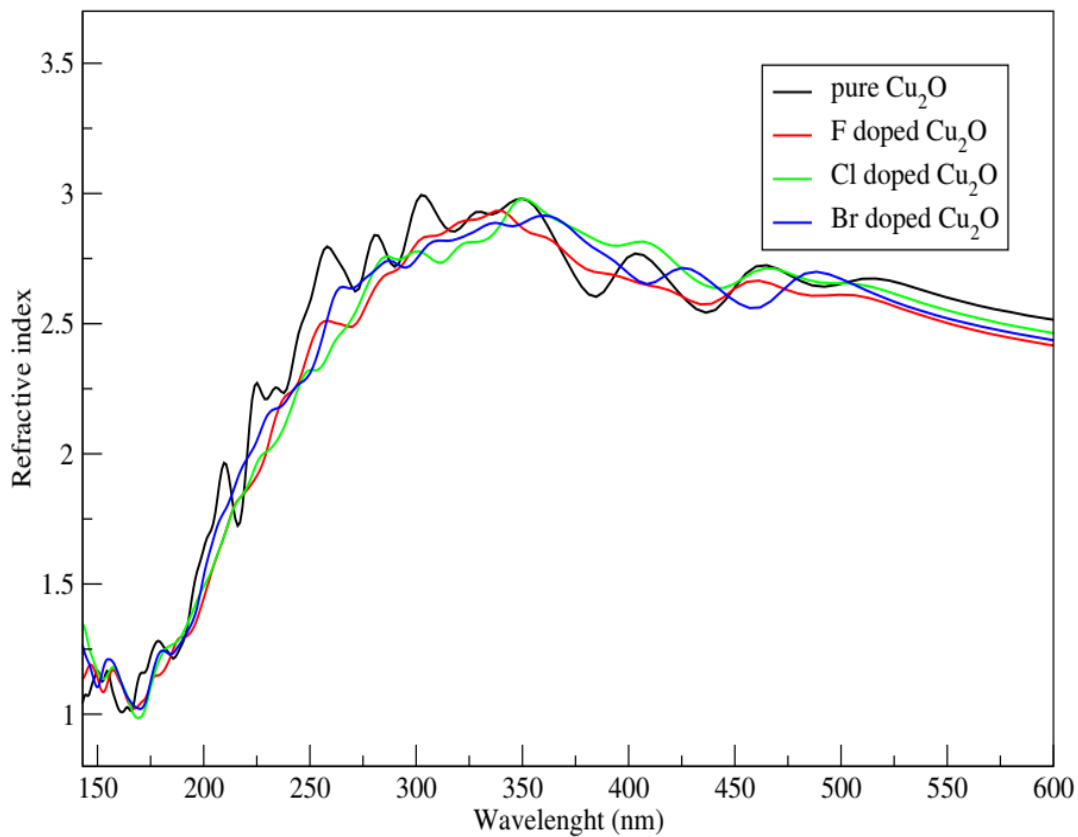


Figure IV. 9: La variation de l'indice de réfraction de Cu₂O dopé H comparé au Cu₂O pur.

IV.2.6. Conclusion

Dans cette section, nous avons effectué des calculs HSE pour analyser l'impact du dopage halogène (H= F, Cl, Br) sur les propriétés énergétiques, électroniques et optiques du Cu₂O avec une concentration de $x = 6,25\%$. L'énergie de formation calculée révèle que le Cu₂O dopé aux halogènes peut être facilement préparé dans des conditions riches en Cu. La structure électronique a montré que les atomes d'halogène sont des donneurs possibles pour la conduction de type n dans le Cu₂O. De plus, l'incorporation d'atomes d'halogène dans le Cu₂O offre de bonnes propriétés optiques avec des améliorations significatives pour le dopage Cl par rapport aux d'autres dopants et au Cu₂O pur dans les longueurs d'onde comprises entre [250, 380] nm. Cependant, les valeurs de gap et l'absorption du Cu₂O dopé H sont en général inférieures à celles du Cu₂O pur.

IV.3. Étude de l'interface Cu₂O/Si

IV.3.1. Détails de calcul

Afin de modéliser les surfaces, une supercellule périodique est constituée d'une couche de matériau et d'une couche de vide de 10 Å. La couche de vide a été ajoutée pour éviter les interactions entre les images périodiques. La zone de Brillouin a été échantillonnée à l'aide d'une grille de $6 \times 6 \times 1$ k-points, généré selon le schéma de Monkhorst-Pack centré sur Gamma, et l'énergie de coupure a été maintenue à 520 eV. Toutes les structures ont été relaxées à leur état fondamental en minimisant la force de Hellmann Feynman à l'aide de l'algorithme du gradient conjugué, de sorte que toutes les forces agissant sur les atomes étaient inférieures à $0,01 \text{ eV}/\text{Å}^3$.

Afin de simuler la structure, l'adhésion et la liaison à l'interface Cu₂O/Si, la surface utilisée pour la réalisation de l'interface doit être suffisamment épaisse pour garantir l'aspect de volume à l'intérieur. Pour cela, il faut vérifier la convergence de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches atomiques utilisées dans la supercellule. Effectivement, en atteignant une épaisseur critique, l'énergie de surface converge vers une valeur fixe. Par conséquent, les tests de convergence des surfaces de Si (001) et de Cu₂O (001) (terminées par Cu ou O) ont été réalisés en fonction de nombre de couches atomiques. Les calculs sont réalisés à volume fixe avec les paramètres de maille optimisés.

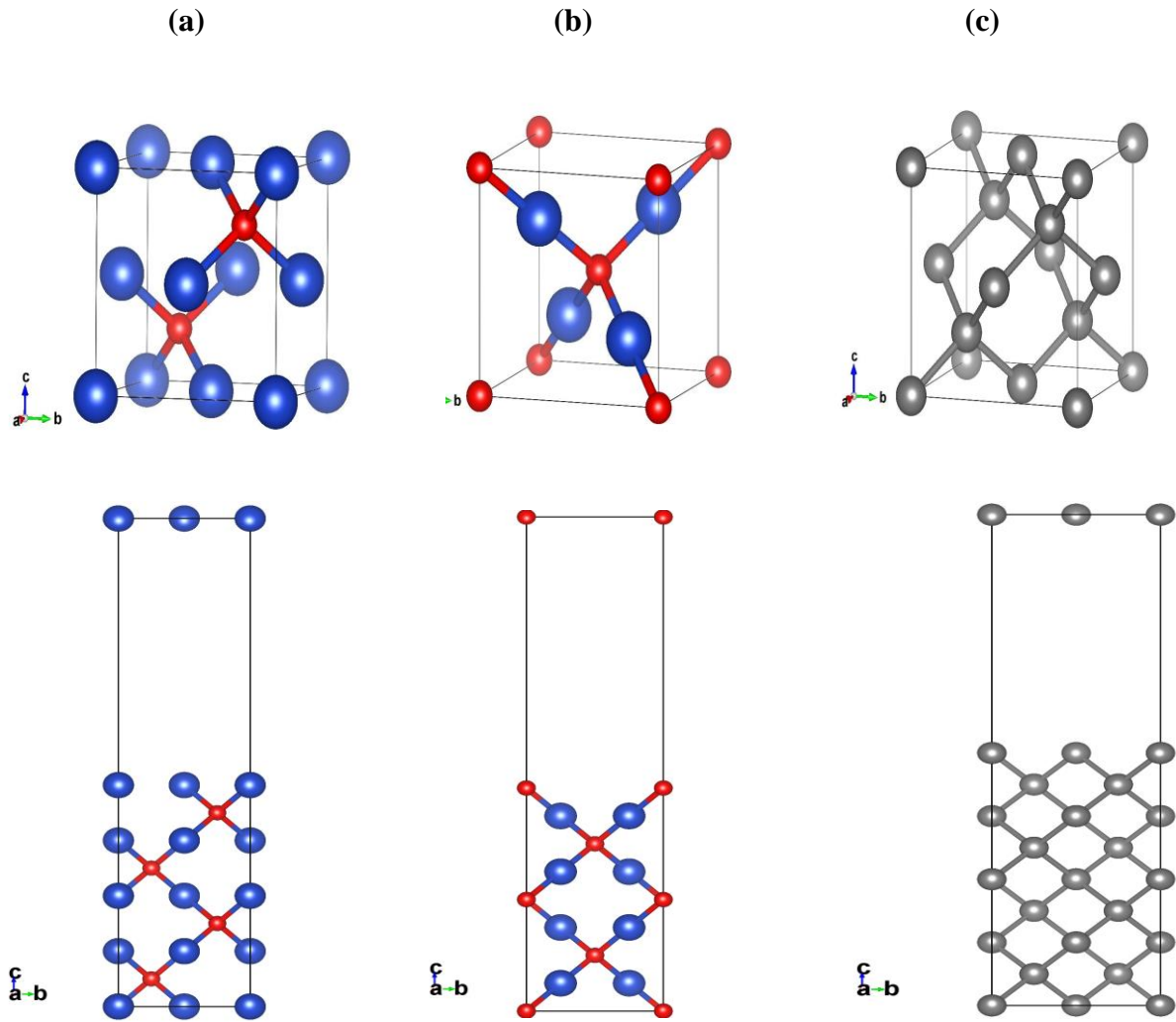


Figure IV. 10: Les supercellules des surfaces et de Cu_2O (001), terminées par (a) Cu et (b) O et (c) Si (001)

Chaque modèle de surface est caractérisé par le nombre de couches. Les supercellules des surfaces de Cu_2O (001) ; (a) terminées par Cu et (b) terminées par O et de (c) Si (001) sont représentées sur la figure IV.10. Une fois la structure est optimisée, l'énergie de surface peut être calculée. Le tableau IV.6 montre les énergies de surface calculées pour des couches (slabs) d'une épaisseur de 5 à 13 selon la formule [29] :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} E_{bulk}}{2A} \quad (IV. 6)$$

Où, E_{slab} , et N_{slab} sont respectivement les énergies totales et le nombre d'atomes de la slab de surface. E_{bulk} est l'énergie totale de la maille unitaire en volume. A est la surface de la cellule unitaire. Le facteur 2 reflète le double compte de surface de la supercellule. Comme le montre le tableau III.6, l'énergie de surface converge lorsque la cellule de surface contient plus de 9 couches pour Si et Cu₂O.

Tableau IV. 6: Convergence de l'énergie de surface par rapport au nombre de couches.

Nombre de couches	Énergie de surface		
	Si (eV/Å ²)	Terminé en Cu (eV/Å ²)	Terminé en O(eV/Å ²)
5	0.131	0.135	0.015
9	0.135	0.139	0.016
13	0.136	0.140	0.016

IV.3.2. Calculs d'interface

IV.3.2.1 Géométrie d'interface

En général, il existe de nombreuses façons d'interfacer deux matériaux. Deux surfaces peuvent être jointes en suivant l'un des nombreux plans possibles. Une façon pratique de désigner l'orientation de l'interface consiste à citer les indices des plans cristallins qui sont parallèles au plan d'interface. Cela nous a permis de construire l'interface Cu₂O (0 0 1) /Si (0 0 1). Suite aux tests de convergence précédents, la supercellule d'interface Cu₂O/Si est formée de 9 couches de Cu₂O (001) placées sur 9 couches de Si (001), comme on peut la voir sur la figure III.11. Ce qui conduit à des supercellules avec un total de 32 et 31 atomes pour les modèles des interfaces terminées en Cu et en O, respectivement.

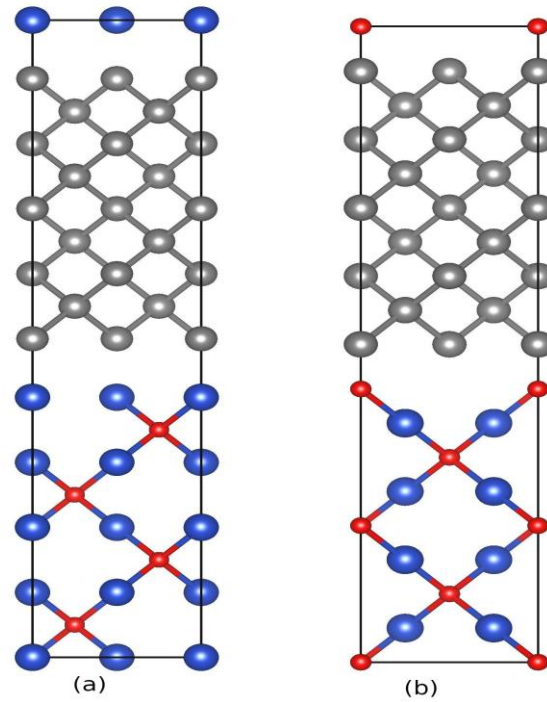


Figure IV. 11: Supercellule de l'interface Cu₂O/Si (a) terminé par Cu et (b) terminé par O.

IV.3.2.2 Travail d'adhésion

Dans un premier temps, nous avons effectué la convergence des distances de séparation interfaciales d_0 pour déterminer la géométrie optimale de l'interface. La convergence s'est faite par rapport au travail idéal d'adhésion (W_{ad}). W_{ad} est une grandeur fondamentale importante pour prédire les propriétés mécaniques d'une interface, elle est définie comme étant l'énergie nécessaire pour séparer de manière réversible une interface en deux surfaces libres, en négligeant les degrés de liberté de déformation plastique et de diffusion [29,30]. Le travail d'adhésion W_{ad} a été déterminé par rapport à d_0 sur la base de la relation [30] :

$$W_{ad} = \frac{E_{slab1} + E_{slab2} - E_{interface}}{2A} \quad (IV.7)$$

Où $E_{interface}$ est l'énergie totale de la supercellule contenant les multicouches de Cu_2O et Si, E_{slab1} et E_{slab2} , sont les énergies totales de la supercellule contenant que des couches de Cu_2O et Si, respectivement. A est la surface d'interface et le facteur 2 tient compte de la présence des deux interfaces identiques dans la supercellule.

Le tableau IV.6 résume la distance de séparation interfaciale calculée d_0 et le travail d'adhésion W_{ad} pour les deux structures d'interface (terminées Cu et O). L'interface à terminaison O présente la plus grande valeur de W_{ad} et une distance de séparation plus petite que celle de l'interface à terminaison Cu, ce qui suggère que c'est l'interface la plus stable.

Tableau IV. 7: Travail d'adhésion (W_{ad}) et séparation interfaciale (d_0) pour les deux terminaisons d'interface Cu_2O/Si .

Interface	d_0 (Å)	W_{ad} (eV/Å ²)	
		GGA-PBE	HSE
Cu_2O/Si terminées Cu	1.98	0.469	0.477
Cu_2O/Si terminées O	1.20	0.448	0.450

IV.3.2.3 Structure électronique

L'analyse des densités d'états peut fournir une compréhension plus approfondie des caractéristiques de l'interface Cu_2O/Si à terminaisons Cu et O. Les densités d'états projetées sur couche pour les atomes interfaciaux sont représentées sur les figures IV.12 (a) et (b). Il y a de nombreuses caractéristiques importantes à voir :

Pour l'interface à terminaison Cu (figure IV.12 a), le DOS des atomes de Si interfaciaux présentent des états p occupent les énergies près du niveau de Fermi, où la bande interdite est peuplée par ces états. Le DOS du côté Cu interfacial n'a pas changé de façon distincte, juste quelques états localisés près du niveau de Fermi.

Pour l'interface à terminaison O (figure IV.12 b), le DOS de l'atome O interfacial ne montre aucun changement significatif par rapport à celui de l'intérieure, le DOS de l'atome Si

interfacial montre un nouveau pic autour de -0,5 eV à la même position que celle de O interfacial. Ces états de chevauchement contribuent à l'hybridation des orbitales Si et O, en particulier Si-2p et O-2p, formant une liaison covalente. Cela pourrait expliquer la photodiode à faible redressement préparée par A. Ismail [31] puisqu'il n'utilisait pas de couche intermédiaire. Ainsi, l'interface était essentiellement une interface de contact direct entre Si et Cu₂O.

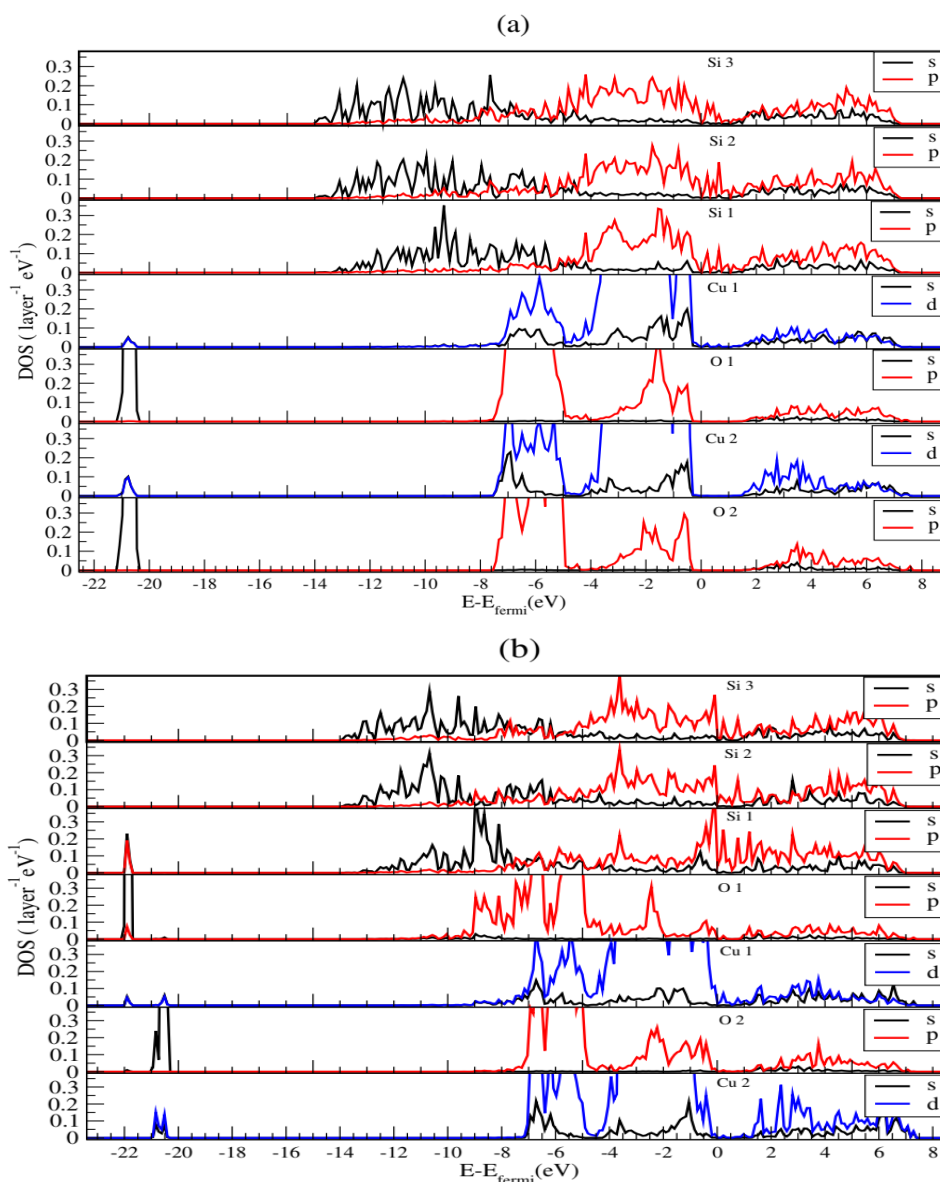


Figure IV. 12: Densités d'états partielles projetées en couches de l'interface Cu₂O/Si (a) terminées en Cu et (b) terminées en O.

IV.3.2.4 Propriétés optiques

L'un des indicateurs clés de l'efficacité d'un matériau photo-absorbant est le coefficient d'absorption de la lumière. Nous avons calculé à la fois le coefficient d'absorption parallèle et perpendiculaire au plan d'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ à terminaisons Cu et O, pour étudier leurs performances en l'absorption de la lumière visible. Les résultats sont représentés sur les figures IV.13 (a) et (b), respectivement. Les deux figures montrent que le coefficient d'absorption hors plan est nettement supérieur par rapport à celui dans le plan. Dans le cas d'interface à terminaison Cu, le coefficient d'absorption en plan et hors plan est similaire en dessous de 2,5 eV ; tandis que dans les énergies photoniques supérieures $> 2,5$ eV, l'absorption perpendiculaire au plan est considérablement plus élevée.

Dans le cas d'une interface à terminaison O, le seuil de changement d'absorption est plus petit ; l'absorption perpendiculaire au plan est plus élevée par rapport à celle parallèle à partir d'une énergie photonique de 2 eV suivant la même tendance que l'interface à terminaison Cu. Les deux terminaisons ont une absorption élevée dans la gamme [2, 6] eV.

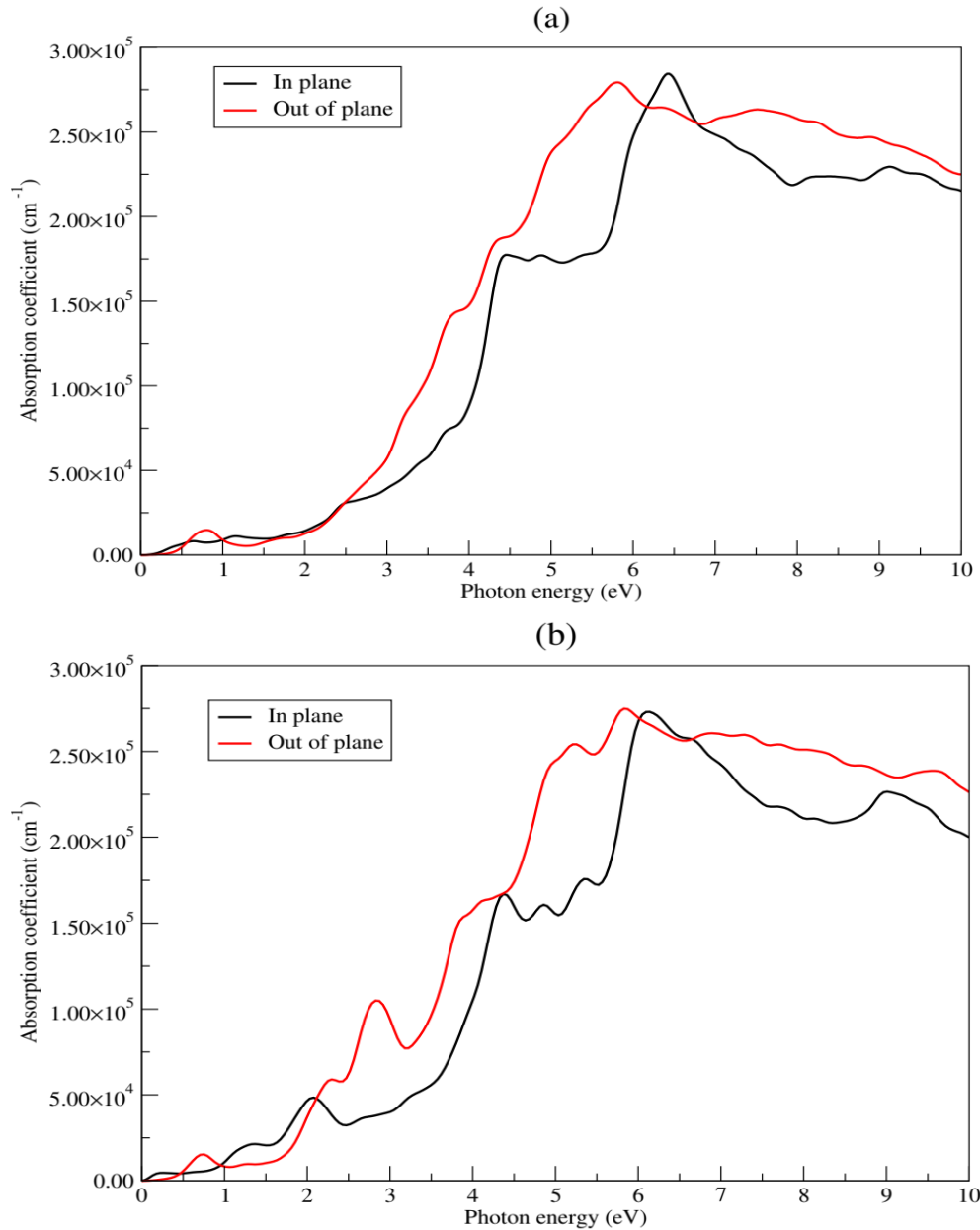


Figure IV. 13: Coefficient d'absorption de l'interface Cu₂O/Si à terminaison (a) Cu et (b) O.

IV.3.3. Effets de la couche intermédiaire de SiO₂

IV.3.3.1 Géométrie et propriétés électroniques

Dans cette partie, nous avons analysé l'effet de la couche intermédiaire de SiO₂. À cet effet, nous avons choisi la phase SiO₂ tétragonale avec l'interface la plus optimale Cu₂O à terminaison O pour constituer l'interface Cu₂O/SiO₂/Si comme illustré sur la figure IV.14.

Comme on peut le voir dans le tableau IV.7, la présence de la couche intermédiaire de SiO₂ augmente le travail d'adhésion. Ceci implique qu'une couche intermédiaire de SiO₂ améliore l'adhérence.

Tableau IV. 8: Travail d'adhésion (W_{ad}) et séparation interfaciale (d_0) pour l'interface Cu₂O/SiO₂/Si.

	d_0 (Å)	W_{ad} (eV/Å ²)
Cu ₂ O/SiO ₂ /Si	1.38	0.587

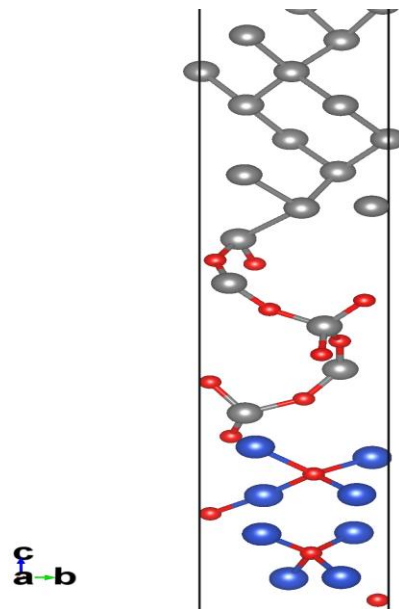


Figure IV. 14: Modèle de supercellule de l'interface Cu₂O/SiO₂/Si.

La figure IV.15 affiche la densité d'états partiels projetés par couches de l'interface Cu₂O/Si₂O. On observe la présence de deux pics en -0,5 eV et 0,75 eV dans la région interfaciale. Nous remarquons également que les états de bande interdite sont plus réduits par rapport à l'interface Cu₂O/Si précédente. Ceci peut expliquer l'amélioration des performances de la cellule fabriquée par Lindberg et al. [32] avec la couche interfaciale SiO₂ par rapport à la

cellule fabriquée par A. Ismail [31] en raison de l'effet de SiO_2 dans l'écrantage des états Cu 3d de celle des états Si 2p conduisant à moins d'états trouvés dans la bande interdite.

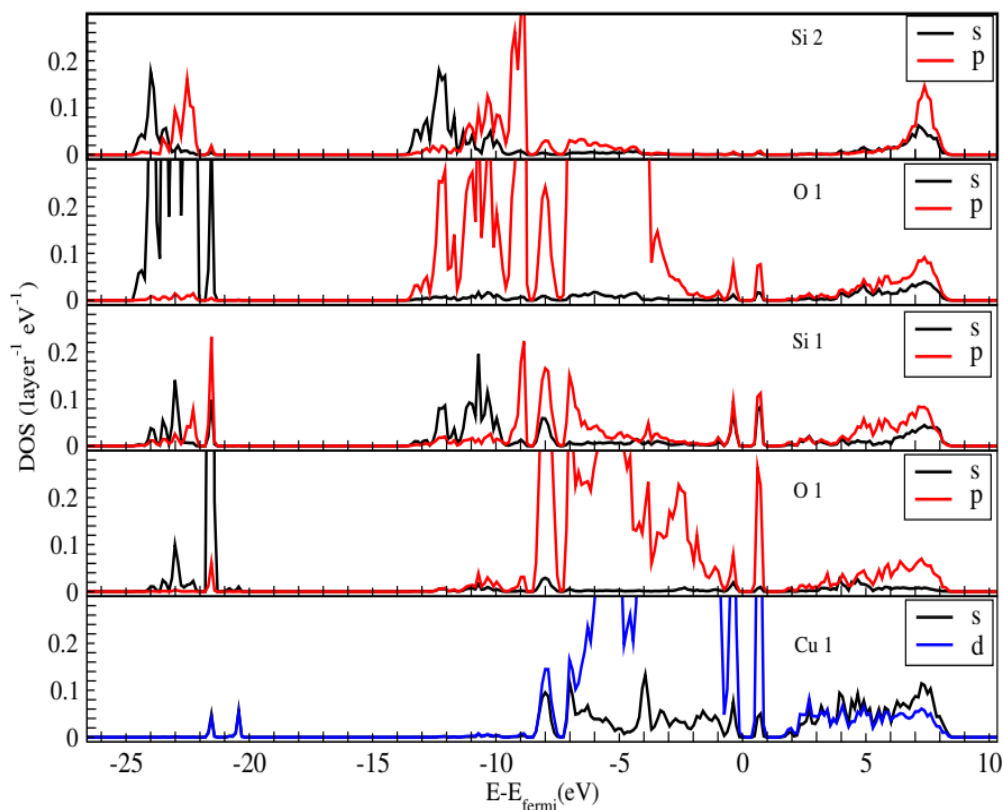


Figure IV. 15: Densités d'états partielles projetées par couches de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

IV.3.3.2 Propriétés optiques

La figure IV.16 représente le coefficient d'absorption dans le plan et hors plan pour l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. L'interface intermédiaire de SiO_2 a un impact clair sur le coefficient d'absorption par rapport à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$. Les deux coefficients d'absorption sont similaires en dessous de l'énergie photonique de 4,3 eV qui est différente par rapport aux interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ précédentes, on ne voit plus l'amélioration de l'absorption dans la gamme [2, 6] eV. Cependant, nous pouvons encore remarquer une amélioration des énergies photoniques supérieures à 4,5 eV dans le cas de l'absorption dans le plan (In plane).

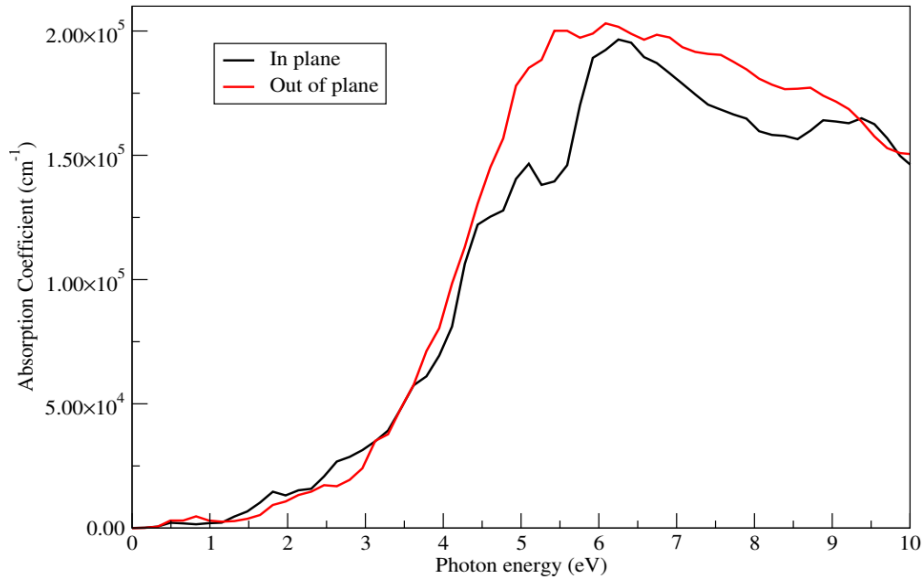


Figure IV. 16: Coefficient d'absorption de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

IV.3.4. Conclusion

Des calculs HSE ont été effectués pour analyser les caractéristiques des surfaces : Cu_2O (001) et Si (001), leurs interfaces terminées en Cu et en O, et l'effet de la couche intermédiaire de SiO_2 . La géométrie optimisée, l'adhésion, la structure électronique et les propriétés optiques des interfaces ont été étudiées, les résultats montrent que :

- Les calculs des travaux d'adhésion déclarent que l'interface à terminaison O a la plus grande adhérence et une distance de séparation plus petite que celle à terminaison en Cu. L'interface terminée en O présente une liaison covalente, qui est responsable de la forte adhésion de cette interface ; tandis que l'interface à terminaison Cu présente un caractère principalement métallique.

- Les interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ présentent une grande amélioration de l'absorption, mais au détriment des faibles propriétés électroniques sous forme d'états dans la bande interdite. La présence d'une couche intermédiaire de SiO_2 dans l'interface Cu_2O terminée en O améliore le travail d'adhésion et conduit à éliminer les états de bande interdite, abaissant cependant l'absorption hors plan par rapport au $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$.

Références

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*. 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/physrevb.54.11169.
- [2] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/physrevb.59.1758.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 136 (1964) B864--B871. doi:10.1103/physrev.136.b864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 137 (1965) A1697--A1705. doi:10.1103/physrev.137.a1697.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
- [6] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*. 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/physrevb.50.17953.
- [7] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, *Physical Review B*. 57 (1998) 1505–1509. doi:10.1103/physrevb.57.1505.
- [8] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics*. 118 (2003) 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060.
- [9] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *The Journal of Chemical Physics*. 125 (2006) 224106. doi:10.1063/1.2404663.
- [10] D.O. Scanlon, G.W. Watson, Uncovering the Complex Behavior of Hydrogen in Cu₂O, *Physical Review Letters*. 106 (2011) 186403. doi:10.1103/physrevlett.106.186403.
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*. 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/physrevb.13.5188.
- [12] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, C. Stampfl, Erratum: Thermodynamic stability and structure of copper oxide surfaces: A first-principles investigation. *Physical Review B*. 76 (2007). doi:10.1103/physrevb.76.129902.
- [13] W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley-Interscience, New York, 1960), Vol. 1.
Y. Abdu, A. Musa, Copper (I) oxide (Cu₂O) based solar cells - a review, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*. 2 (2011). doi:10.4314/bajopas.v2i2.63717.

- [14] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, E. Wang, First principles study of lithium insertion in bulk silicon, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 22 (2010) 415501. doi:10.1088/0953-8984/22/41/415501.
- [15] B. El-Kareh, *Fundamentals of semiconductor processing technology*, Springer, 2012.
- [16] M. Sieberer, J. Redinger, P. Mohn, Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu₂O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A density-functional theory study, *Physical Review B*. 75 (2007). doi:10.1103/physrevb.75.035203.
- [17] A. Young, C. Schwartz, Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 30 (1969) 249–252. doi:10.1016/0022-3697(69)90306-0.
- [18] Á. Morales-García, R. Valero, F. Illas, An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*. 121 (2017) 18862–18866. doi:10.1021/acs.jpcc.7b07421.
- [19] M.J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- [20] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Physical Review B*. 73 (2006) 045112. doi:10.1103/physrevb.73.045112.
- [21] V. Lucarini, *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, Springer, Berlin, 2010. doi:10.1007/b138913.
- [22] C.M.I. Okoye, Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO₃ in the paraelectric cubic phase, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 15 (2003) 5945–5958. doi:10.1088/0953-8984/15/35/304.
- [23] J.-W. Park, H. Jang, S. Kim, S.-H. Choi, H. Lee, J. Kang, et al., Microstructure, optical property, and electronic band structure of cuprous oxide thin films, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 103503. doi:10.1063/1.3660782.
- [24] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, M. Cardona, Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon, *Physical Review B*. 36 (1987) 4821–4830. doi:10.1103/physrevb.36.4821.
- [25] P A Korzhavyi, B Johansson, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation. Technical Report. Royal Institute of Technology. 2011
- [26] L.Y. Isseroff, E.A. Carter, Electronic Structure of Pure and Doped Cuprous Oxide with Copper Vacancies: Suppression of Trap States, *Chemistry of Materials*. 25 (2013) 253–265. doi:10.1021/cm3040278.

- [27] J.R. Rumble, D.R. Lide, T.J. Bruno, CRC handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2018.
- [28] Z.-Y. Zhao, J. Yi, D.-C. Zhou, Electronic structures of halogen-doped Cu₂O based on DFT calculations, Chinese Physics B. 23 (2014) 017401. doi:10.1088/1674-1056/23/1/017401.
- [29] H. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A. Ruban, P. Souvatzis, I. Abrikosov, Surface energies and work functions of the transition metal carbides, Surface Science. 557 (2004) 243–254. doi:10.1016/j.susc.2004.03.050.
- [30] D. Lipkin, D. Clarke, A. Evans, Effect of interfacial carbon on adhesion and toughness of gold–sapphire interfaces, Acta Materialia. 46 (1998) 4835–4850. doi:10.1016/s1359-6454(98)00071-8.
- [31] R.A. Ismail, Characteristics of p-Cu₂O/n-Si Heterojunction Photodiode made by Rapid Thermal Oxidation, JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science. 9 (2009) 51–54. doi:10.5573/jsts.2009.9.1.051.
- [32] P.F. Lindberg, S.M. Gorantla, A.E. Gunnæs, B.G. Svensson, E.V. Monakhov, Electronic properties and morphology of copper oxide/n-type silicon heterostructures, Journal of Physics: Condensed Matter. 29 (2017) 315701. doi:10.1088/1361-648x/aa77bc.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche, de caractère purement théorique, porte sur l'application du Cu_2O dans le domaine du photovoltaïque, sous la forme d'un matériau absorbant. Dans ce contexte, nous avons utilisé les moyens de dopage d'halogènes et de l'interfaçage avec le silicium pour améliorer les propriétés du Cu_2O . L'étude a été réalisée en utilisant la technique des supercellules dans le cadre de l'hybride DFT pour analyser ces propriétés.

Nous avons d'abord étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de Si et de Cu_2O en utilisant la GGA, GGA + U et l'approximation HSE, où nous avons constaté que l'approche HSE donne des résultats cohérents avec l'expérience et elle est donc la méthode la plus appropriée pour la suite de notre travail.

L'étude de la substitution par halogène montre que les atomes de Fluor, Chlore et Brome peut être substitués en Cu_2O en remplaçant l'oxygène, sachant que les énergies de formation sont négatives dans les conditions pauvre-en-O/riche-en-Cu, ce qui indique une stabilité énergétique favorable. Les paramètres de réseau sont remarquablement augmentés par le dopage F, Cl et Br à cause de la grande taille des rayons atomiques des atomes d'halogènes par rapport à l'oxygène. Cette étude nous a montré également que le Cu_2O dopé halogène peut avoir une conductivité de type n due au déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction.

L'étude de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ montre que l'interface à terminaison O présente la plus grande adhérence et donc plus stable que celle à terminaison Cu. L'interface à terminaison O présente une liaison covalente, qui est responsable de la forte adhésion, tandis que l'interface à terminaison Cu présente un caractère principalement métallique. Les propriétés électroniques et optiques montrent que les interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ présentent une grande amélioration de

l'absorption. Cependant, une faible structure électronique apparaît sous forme d'états dans la bande interdite.

Nous avons également analysé la présence d'une couche intermédiaire de SiO₂ dans l'interface Cu₂O à terminaison O. Les résultats ont montré que la couche SiO₂ réduit les états électroniques dans la bande interdite. Donc, l'insertion des couches intermédiaires pourrait être une solution efficace pour l'amélioration du comportement électronique des interfaces Cu₂O/Si, ce qui rend ces matériaux des candidats plus prometteurs pour les applications photovoltaïques.

Enfin, ce travail peut suggérer des approches pour améliorer l'hétérojonction Cu₂O/Si. Une approche consiste à optimiser l'épaisseur de la couche intermédiaire de SiO₂ pour minimiser l'absorption tout en préservant ses caractéristiques électriques. La deuxième approche consiste à identifier et évaluer avec les méthodes théoriques d'autres matériaux comme couches intermédiaires avec une absorption inférieure et de bonnes caractéristiques électriques.

Perspectives

Ce travail ouvre plusieurs voies de recherche, nous étudions actuellement d'autres systèmes en utilisant la méthode HSE. Pour notre prochaine étude, plusieurs métaux et non-métaux ont été testés comme éléments dopants, où nous substituons l'ion Cu par des dopants : Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga et In pour alterner la conductivité dans l'oxyde cuivreux (Cu₂O). Nous essayons aussi d'effectuer une étude comparative basée sur les calculs à base de la méthode HSE et GGA afin de déterminer l'effet du dopage Li et Na et de leur co-dopage sur les propriétés énergétiques, électroniques et optiques de l'oxyde cuivreux. Cette étude envisage trois structures possibles, dont la substitution de Li, Na et Li/Na au Cu ; l'insertion de Li, Na et Li/Na dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Publications

M. Benaissa, H. Si Abdelkader, G. Merad, Electronic and optical properties of halogen (H= F, Cl, Br) doped Cu₂O by Hybrid density functional simulations, *Optik*. 207 (2020) 164440. doi:10.1016/j.ijleo.2020.164440.

M. Benaissa, H. Si Abdelkader, G. Merad, Theoretical investigation of cuprous oxide/silicon heterojunction solar cells, *Optik*. 223 (2020) 165534. doi:10.1016/j.ijleo.2020.165534.

Abstract

Copper oxide (Cu_2O) based solar cells are promising for high conversion efficiency and low production cost. This work aims to study the electronic and optical properties of Cu_2O used as absorbent material in photovoltaic cells using ab-initio methods. The first part of the thesis consists to study the influence of halogen doping on the behavior of Cu_2O with a view to its influence on n-type conductivity and optical properties. The second part treats the properties of the copper oxide/silicon interface for Cu_2O -based heterojunction solar cells using Si as an n-type layer.

Key-words: DFT, Solar cells, Oxide interface, Electronic structure, Optical properties.

Résumé

Les cellules solaires à base d'oxyde de cuivre (Cu_2O) sont prometteuses pour un rendement de conversion élevé et un faible coût de production. Ce travail vise à étudier les propriétés électroniques et optiques du Cu_2O utilisé comme matériau absorbant dans les cellules photovoltaïques par les méthodes ab-initio. La première partie de la thèse consiste à étudier l'influence du dopage d'halogène sur le comportement du Cu_2O en vue de son influence sur la conductivité de type n et les propriétés optiques. La deuxième partie traite les propriétés de l'interface oxyde de cuivre/silicium pour les cellules solaires à hétérojonction à base de Cu_2O utilisant le Si comme couche de type n.

Mots-clés : DFT, Cellules solaires, Interface oxyde, Structure électronique, Propriétés optiques.

ملخص

تعد الخلايا الشمسية القائمة على أكسيد النحاس (Cu_2O) واعدة بكفاءة تحويل عالية وتكلفة إنتاج منخفضة. يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الإلكترونية والبصرية لـ Cu_2O المستخدم كمادة ماصة في الخلايا الكهروضوئية باستخدام طرق ab-initio. يتكون الجزء الأول من الأطروحة من دراسة تأثير إضافة الهالوجين على سلوك Cu_2O بهدف دراسة تأثيرها على الموصلية من النوع n والخصائص البصرية. يعالج الجزء الثاني خصائص واجهة أكسيد النحاس / السيليكون للخلايا الشمسية غير المتجانسة القائمة على Cu_2O باستخدام Si كطبقة من النوع n.

الكلمات المفتاحية: DFT، الخلايا الشمسية، واجهة أكسيد، التركيب الإلكتروني، الخصائص البصرية.