

Université 20 Août 1955 Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté des sciences

كلية العلوم

Département de physique

قسم الفيزياء

Réf :

المرجع:



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

Synthèse et étude des matériaux $\text{Cu}(\text{Al.Ga})\text{Te}_2$ à structure chalcopyrite en couches minces

Présenté par :

Mr. KASSAA Ammar

Soutenue publiquement le : 16/05/2024

Devant le jury:

BOUDJEMAA Bouzid	Prof	Président	Université 20 Août 1955 - Skikda
BENSLIM Noureddine	Prof	Rapporteur	Université Badji Mokhtar - Annaba
OTMANI Amara	Prof	Co-Rapporteur	Université 20 Août 1955 - Skikda
HADJOUJJA Bouzid	Prof	Examineur	Université Badji Mokhtar - Annaba
HADJAB Moufdi	MCA	Examineur	Université Mohamed Boudiaf - M'sila
BECHIRI Lakhdar	Prof	Invité	Université Badji Mokhtar - Annaba

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien et leur aide tout au long de la rédaction de cette thèse.

Tout d'abord, je tiens sincèrement à remercier mes directeurs de thèse, monsieur BENSLIM Noureddine, Professeur à Université Badji Mokhtar - Annaba, et monsieur OTMANI Amara, Professeur à l'Université 20 Août 1955 - Skikda, de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse et de participer aux discussions que nous avons eues par le passé. Merci pour toute votre patience et vos efforts pour m'avoir guidé pendant cette période de recherche.

Je voudrais également remercier tous les membres du jury qui ont participé à cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude envers monsieur BOUDJEMAA Bouzid, Professeur à l'Université 20 Août 1955 - Skikda, qui a accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'à monsieur HADJOUJJA Bouzid, Professeur à Université Badji Mokhtar – Annaba, et monsieur HADJAB Moufdi, Maître de Conférences à l'Université Mohamed Boudiaf - M'sila, qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également monsieur BECHIRI Lakhdar, Professeur à Université Badji Mokhtar - Annaba pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mon travail en acceptant de participer en qualité de membre invité à ce jury.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'aiment et que j'aime : mes parents, mes frères, mes amis, et ceux qui m'ont accompagné dans mon parcours de vie.

Enfin, merci d'avoir traversé des difficultés et j'espère que tout se passera bien à l'avenir.

Dédicaces

À ma famille, mes professeurs et mes amis !

Table des matières

	Page
Remerciements	
Dédicaces	
Table des matières	i
Résumé	iv
Abstract	v
ملخص	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Liste des notations et des abréviations	xi
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I	
Généralités sur les cellules photovoltaïques	
I.1 Le photovoltaïque.....	5
I.1.1 L'énergie solaire.....	7
I.1.2 L'effet photovoltaïque.....	8
I.1.3 La limite de Shockley-Queisser.....	10
I.1.4 Les différentes filières des cellules photovoltaïques.....	13
I.1.4.1 Cellules photovoltaïques de 1 ^{ère} génération: à base de silicium cristallin.....	14
I.1.4.2 Cellules photovoltaïques de 2 ^{ème} génération: Les couches minces.....	14
I.1.4.3 Cellules photovoltaïques de 3 ^{ème} génération: nouvelle technologie émergente	17
I.1.5 Comparaison de l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques	21
I.1.6 Avantages des matériaux chalcopirite en couche mince.....	23
I.1.7 Généralités sur les matériaux chalcopirites I-III-VI ₂	25
I.1.8 Propriétés fondamentales du CuAl _x Ga _{1-x} Te ₂	28
I.1.8.1 Propriétés structurales.....	28
I.1.8.1.1 La structure.....	28
I.1.8.1.2 Diagrammes compositionnels.....	30
A. Système ternaire Cu-Ga-Te.....	30
B. Diagramme de phase pseudo-binaire Cu ₂ Te-Ga ₂ Te ₃	32
C. Diagramme de phase du système CuGaTe ₂ -CuAlTe ₂	33
I.1.8.2 Structure des bandes d'énergies.....	34
I.1.8.3 Propriétés optiques.....	36
I.1.8.4 Généralités des éléments de base.....	38
I.1.9 Conclusion.....	38
Références	39

Chapitre II

Méthodes expérimentales et théoriques

II.1 : Méthodes expérimentales.....	45
II.1.1 Elaboration des poudres nanostructurées par la mécanosynthèse.....	45
II.1.1.1 La mécanosynthèse.....	45
II.1.1.2 Différents types de broyeurs	47
II.1.1.3 Principe de la mécanosynthèse.....	48
II.1.1.4 Paramètres influençant la nature du produit.....	50
II.1.1.5 Synthèse des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	50
II.1.1.5.1 Broyeur planétaire.....	51
II.1.1.5.2 Conditions expérimentales.....	51
II.1.2 Évaporation thermique des couches $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	52
II.1.2.1 Procédure de dépôt.....	52
II.1.3 Techniques de caractérisation.....	54
II.1.3.1 Diffraction de rayons X.....	54
II.1.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	56
II.1.3.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	57
II.1.3.4 Spectrométrie de photoélectron X	57
II.1.3.5 Microscopie à force atomique	59
II.1.3.6 Caractérisation optique	61
II.2 : Méthodes théoriques.....	65
II.2.1 Introduction.....	65
II.2.2 Méthode APW.....	65
II.2.3 Méthode FP-LAPW.....	69
II.2.3.1 Fonctions de la base LAPW.....	69
II.2.3.2 Problème des états semi-cœurs.....	71
II.2.3.2.1 Fenêtres d'énergie multiple.....	72
II.2.3.2.1.1 Développement en orbitales locales.....	74
II.2.3.2.1.2 Méthode LAPW+LO.....	74
II.2.3.2.2 Méthode APW+Lo.....	75
II.2.3.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	76
II.2.4 Approche TB-mBJ.....	77
II.3 Conclusion.....	79
Références.....	79

Chapitre III

Résultats expérimentaux et théoriques

III.1 Résultats expérimentaux	83
III.1.1 Caractérisation des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	83
III.1.1.1 Caractérisation par diffraction de rayons X	83
III.1.1.1.1 Identification des phases.....	83

III.1.1.1.2 Taille des cristallites.....	85
III.1.1.1.3 Variation de paramètres de maille.....	85
III.1.1.2 Morphologie et composition chimique.....	87
III.1.1.2.1 Morphologie.....	87
III.1.1.2.2 Composition.....	88
III.1.1.3 Analyse par microscope à force atomique	90
III.1.2 Caractérisation des couches minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	91
III.1.2.1 Caractérisation par diffraction de rayons X	91
III.1.2.1.1 Identification des phases.....	91
III.1.2.1.2 Taille des cristallites.....	93
III.1.2.1.3 Variation de paramètres de maille.....	94
III.1.2.2 Morphologie et composition chimique.....	95
III.1.2.2.1 Morphologie.....	95
III.1.2.2.2 Composition.....	96
III.1.2.3 Analyse par microscope à force atomique.....	98
III.1.2.4 Caractérisation optique.....	100
III.1.2.4.1 Traitement de spectre de transmission.....	100
III.1.2.4.2 Coefficients d'absorption	101
III.1.2.4.3 Gaps d'énergie.....	102
III.2 Résultats de calcul théorique.....	104
III.2.1 Détails des calculs.....	104
III.2.2 Propriétés structurales.....	104
III.2.3 Propriétés électroniques.....	107
III.2.3.1 Structures des bandes.....	107
III.2.3.2 Densités d'états (DOS).....	109
III.3 Conclusion.....	112
Références.....	112
Conclusion générale	115
Annexe.....	117
Publication.....	122

Résumé

Cette thèse est composée de deux parties. Dans la première partie, des films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ont été déposés par évaporation thermique sur des substrats en verre, utilisant des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ pré-synthétisées comme sources de matériaux. Les poudres initiales de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ utilisées ont été synthétisées par broyage à billes planétaires des poudres des éléments sources (Cu, Al, Ga et Te). L'influence de la quantité d'Al sur les propriétés physiques des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ et leurs dépôts a été étudiée. Les résultats des études par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que toutes les poudres et les films minces élaborés étaient polycristallins, possédant une structure tétragonale de type chalcopyrite avec une orientation préférentielle suivant le plan (112). La taille des cristallites et les paramètres de maille diminuent linéairement avec l'augmentation de la quantité d'Al, satisfaisant ainsi la loi de Vegard. En revanche, la bande interdite optique des films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ a montré une augmentation linéaire de l'énergie du gap ($E_g = 1.23$ à 1.65 eV) avec l'augmentation de la quantité d'Al. Il a également été constaté que tous les films présentent un coefficient d'absorption relativement élevé dans la région visible ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ce qui indique qu'ils sont appropriés pour des applications photovoltaïques.

Dans la seconde partie, des calculs Ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) ont été réalisés pour prévoir les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave). Nous avons utilisé le potentiel d'échange et de corrélation (XC) avec la méthode GGA Approximation pour calculer les propriétés structurales. En plus, l'approximation de Becke Johnson modifiée mBJ a également été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les résultats obtenus ont révélé que la variation des paramètres cristallins et de la bande interdite avec l'augmentation de la quantité d'Al étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, Mécanosynthèse, Chalcopyrite, Évaporation thermique, Cellules photovoltaïques, DFT, FP-LAPW, GGA, mBJ.

Abstract

This thesis is composed of two parts. In the first part, $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films were deposited by thermal evaporation on glass substrates using pre-synthesized $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders as source materials. The initial $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders used were synthesized by planetary ball milling of the source element powders (Cu, Al, Ga and Te). The influence of the amount of Al on the physical properties of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders and their deposits was studied. The results of the XRD studies revealed that all the powders and thin films elaborated were polycrystalline, possessing a chalcopyrite-type tetragonal structure with a preferred orientation (112). The crystallite size and lattice parameters decrease linearly with increasing Al content, satisfying Vegard's law. On the other hand, the optical band gap of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films exhibited a linear increase from ($E_g = 1.23$ to 1.65 eV) with increasing Al content. Furthermore, all films were found to have a relatively high absorption coefficient in the visible region ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), indicating their suitability for photovoltaic applications.

In the second part, Ab-initio calculations based on density functional theory DFT were performed to predict the structural and electronic properties of the semiconductors $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ using the full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method. We used the generalized gradient approximation GGA for the exchange and correlation potential (XC) term to calculate the structural properties. Moreover, the modified Becke Johnson mBJ approximation was also used for the band structure calculations. The results obtained revealed that the variation of the lattice parameters and bandgap energy with the increase of Al content were in close agreement with the experimental results.

Keywords: $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, Mechano-synthesis, Chalcopyrite, Thermal evaporation, Photovoltaic cells, DFT, FP-LAPW, GGA, mBJ.

ملخص

تتكون هذه الأطروحة من جزأين. في الجزء الأول، تم تحضير طبقات رقيقة من $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ عن طريق التبخر الحراري على مساند زجاجية باستخدام مساحيق من $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ معدة مسبقاً كمادة مصدر. المساحيق $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ المستخدمة تم الحصول عليها بالطحن الميكانيكي لعناصر أولية من Cu، Al، Ga و Te. تمت دراسة تأثير كمية Al على الخواص الفيزيائية لمساحيق $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ وطبقاتها الرقيقة. كشفت نتائج دراسات الأشعة السينية أن جميع المساحيق والطبقات الرقيقة التي تم تحضيرها متعددة البلورات وتمتلك بنية كالكوبيريتية ذات إتجاه بلوري المفضل (112). يتناقص حجم البلورات وثوابت المميزة للشبكة البلورية بتناسب خطي مع زيادة كمية Al، محققاً بذلك قانون فيغاردي. في المقابل، أظهرت النتائج التجريبية أن فجوة الطاقة للطبقات الرقيقة $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ تناسبا خطياً من 1.23 إلى 1.65 إلكترون فولت مع زيادة كمية Al. وقد وجد أيضاً أن جميع الطبقات الرقيقة لها معامل امتصاص مرتفع نسبياً في المجال المرئي ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، مما يشير إلى أنها مناسبة للتطبيقات الكهروضوئية.

في الجزء الثاني، تم إجراء حسابات Ab-initio إستناداً إلى نظرية دالة الكثافة DFT للتنبؤ بالخصائص البلورية والإلكترونية لأشباه النواقل $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW. أستعملنا تقريب GGA لمصطلح إمكانية التبادل والارتباط (XC) لحساب الخصائص البلورية. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب mBJ المعدل أيضاً لحسابات بنية النطاق. أوضحت النتائج المتحصل عليها أن تغيرات معاملات الشبكة وفجوات الطاقة مع زيادة كمية Al تتوافق جيداً مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ، الميكانوسانتاز، الكالكوبيريت، التبخر الحراري، الخلايا الكهروضوئية، DFT، FP-LAPW، GGA، mBJ

Liste des figures

		Page
Chapitre I		
Figure I.1:	Évolution de la consommation mondiale en énergie primaire de 1800 à 2019	6
Figure I.2:	La capacité mondiale de l'énergie solaire photovoltaïque entre 2010 et 2020, selon le rapport d'échange mondiale des énergies renouvelables (REN21)	7
Figure I.3:	Spectre solaire mesuré à différentes énergies d'irradiation : le spectre d'un corps noir à 6000 K, le spectre extra-terrestre AM0 et le spectre AM1.5	8
Figure I.4:	(a) Schéma du principe de fonctionnement sous éclairage d'une jonction p-n, (b) et de l'effet photovoltaïque	9
Figure I.5:	Limite du rendement de Shockley-Queisser d'une cellule photovoltaïque composé par une jonction p-n en fonction du gap	10
Figure I.6:	Rendements record mondiaux des différentes filières photovoltaïques depuis 1976 d'après le site de NREL(National Renewable Energy Laboratory)	12
Figure I.7:	Classification des technologies des cellules photovoltaïques	13
Figure I.8:	Schéma de la cellule photovoltaïque à couche mince CIGS	16
Figure I.9:	Architecture Simplifiée d'une cellule photovoltaïque à colorant DSSC	18
Figure I.10:	(a) Schéma d'une cellule photovoltaïque à points quantiques, (b) diagramme de bande de la cellule photovoltaïque	19
Figure I.11:	Illustration schématique d'une cellule à triple jonction et approches pour améliorer le rendement de la cellule	20
Figure I.12:	Efficacités des cellules photovoltaïques par technologie	21
Figure I.13:	Meilleurs rendements des cellules photovoltaïques	22
Figure I.14:	Bande interdite en fonction de la constante de maille pour divers semi-conducteurs chalcopyrites	25
Figure I.15:	Rendement maximal de conversion pour une cellule photovoltaïque fonctionnant dans des conditions ambiantes éclairées par l'irradiance spectrale AM 1.5G en fonction de l'énergie de la bande interdite, d'après les données de Rühle	26
Figure I.16:	Schéma de l'évolution structurale du diamant à la chalcopyrite. Les chiffres romains indiquent l'état de valence des cations et des anions. Les anions sont de grosses sphères (carbone brun, soufre jaune) et les cations sont représentés sous forme de petites sphères (gris-zinc, bleu-gallium et rouge-cuivre)	27
Figure I.17:	Structure cristalline du $\text{Cu}(\text{Al,Ga})\text{Te}_2$	29
Figure I.18:	Variation des paramètres de maille a et c du cristal $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction de la composition x	29
Figure I.19:	Section isotherme du système ternaire Cu-Ga-Te à 923 K superposée aux compositions nominales des alliages	30
Figure I.20:	Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$	33
Figure I.21:	Diagramme de phase du système $\text{CuGaTe}_2-\text{CuAlTe}_2$	34
Figure I.22:	Structure de bande d'un composé ternaire Cu-III-VI ₂ de structure chalcopyrite	35
Figure I.23:	Variations de E_g en fonction de la composition pour les solutions solides de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ à (a) 80 et (b) 295 K	37

Chapitre II

Figure II.1:	Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains	46
Figure II.2:	Différents types de broyeurs	48
Figure II.3:	Schéma du principe de broyage à haute énergie - Alternance entre déformation plastique, fracture et collage	49
Figure II.4:	Les paramètres influençant la mécanosynthèse	50
Figure II.5:	(a) Broyeur planétaire P7, (b) Schéma de fonctionnement du broyeur et du mouvement à l'intérieur des jarres	51
Figure II.6:	(a) Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide, (b) Bâti d'évaporation thermique sous vide (type Balzers)	53
Figure II.7:	Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (Loi de Bragg), (b) le principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X	54
Figure II.8:	Schéma de principe du microscope électronique à balayage	57
Figure II.9:	Schéma du principe de fonctionnement de la spectrométrie de photoélectrons X	58
Figure II.10:	Schéma d'un microscope à force atomique	59
Figure II.11:	Microscope à force atomique de type Bruker Icon Dimension	60
Figure II.12:	(a) transitions énergétiques dans le diagramme des niveaux d'énergie, (b) spectre d'absorbance correspondant	63
Figure II.13:	Exemple de diagramme de Tauc pour la détermination de la bande interdite	64
Figure II.14:	Division d'une maille unitaire en régions de moules à muffins et en région interstitielle, pour un cas à deux atomes	66
Figure II.15:	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur. Le moment cinétique correspondant au semi-cœur est fixé à un niveau bas dans le cas d'une fenêtre unique	73

Chapitre III

Figure III.1:	(a) Diffractogrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (b) Déplacement de la position du pic (112) en fonction de la quantité d'Al	84
Figure III.2:	Variation de la distance interréticulaire d_{112} en fonction de concentration (x)	84
Figure III.3:	Variation de la taille des cristallites D en fonction de la concentration (x) d'Al	85
Figure III.4:	Variation des paramètres de maille en fonction de la concentration (x) d'Al dans les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	86
Figure III.5:	Variation du volume de maille en fonction de x dans les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	86
Figure III.6:	Morphologie de poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (a) x = 0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4 et (d) x = 0.5	88
Figure III.7:	Spectres EDX des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (a) x = 0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4 et (d) x = 0.5	89
Figure III.8:	Spectres XPS des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ élaborées	90
Figure III.9:	Scans haute résolution de (a) Ga3d et (b) Al2p pour les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (x = 0.2, 0.4 et 0.5)	91

Figure III.10:	(a)Diffractogramme des rayons X des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (b)Déplacement de la position du pic (112) en fonction de la quantité d'Al	92
Figure III.11:	Variation de la distance interréticulaire d_{112} en fonction de concentration (x)	92
Figure III.12:	Variation de la taille des cristallites D en fonction de la concentration (x) d'Al	93
Figure III.13:	Paramètres de maille a et c des couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction de la concentration d'Al.	94
Figure III.14:	Variation du volume de maille en fonction de x dans les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	94
Figure III.15:	Micrographie MEB de la surface de couche mince de $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$: (a) surface, (b) coupe transversale et (c) histogramme de distribution de la taille de particule	96
Figure III.16:	Spectres EDX de couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$ et (d) $x=0.5$	97
Figure III.17:	Images de surfaces AFM de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$ et (d) $x=0.5$	99
Figure III.18:	Spectres de transmission des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5)	100
Figure III.19:	Courbes du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les films $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5)	101
Figure III.20:	(a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2$, 0.4 et 0.5), (b) la variation de la bande interdite des film en fonction de x	103
Figure III.21:	Les structures cristallines conventionnelles de (a) CuGaTe_2 , (b) CuAlTe_2) et (c) $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$	106
Figure III.22:	Structure de bande de CuGaTe_2 calculées par GGA et mBJ	107
Figure III.23:	Structure de bande de $\text{CuGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Te}_2$ calculées par GGA et mBJ	108
Figure III.24:	Structure de bande de CuAlTe_2 calculées par GGA et mBJ	109
Figure III.25:	Densité d'états totale et partielle pour CuGaTe_2	110
Figure III.26:	Densité d'états totale pour $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$	111
Figure III.27:	Densité d'états totale et partielle pour CuAlTe_2	111

Liste des tableaux

Chapitre I		Page
Tableau I.1.	Résumé des caractéristiques des technologies solaires photovoltaïques	23
Tableau I.2.	Valeurs de paramètres de mailles de la littérature	28
Tableau I.3.	Composition nominale des alliages ternaires Cu-Ga-Te équilibrés à 923 K et leurs phases d'équilibre	32
Tableau I.4.	Paramètres de bande de valence déterminés expérimentalement de certains composés chalcopyrites et les paramètres Δ_{cf} et Δ_{so} correspondants	35
Tableau I.5.	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Ga, Al et Te	38
Chapitre III		
Tableau III.1.	Paramètres structurales des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec différentes concentrations d'Al	87
Tableau III.2.	Evolution des paramètres structuraux des couches minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction du taux d'aluminium	93
Tableau III.3.	Rugosité moyenne arithmétique R_a et Rugosité moyenne quadratique R_q des dépôts de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	100
Tableau III.4.	Valeurs $E_g(x)$ théoriques calculées et expérimentales de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	103
Tableau III.5.	Les constantes de réseau d'équilibre des structures $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ optimisées	105

Liste des notations et des abréviations

CO ₂	Dioxyde de carbone
PV	Énergie photovoltaïque
GW	Gigawatts
CdTe	Tellurure de cadmium
Cu(In,Ga)Se ₂	Diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS)
eV	Électronvolt
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
EDX	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
UV-Vis-PIR	Spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge
AFM	Microscopie à force atomique
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation)
mBJ	Approximation de Becke-Johnson
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
REN	Renewable energy policy network
pm	Picomètre
nm	Nanomètre
E	Énergie du photon
λ	Longueur d'onde
c	Célérité de la lumière dans le vide
ν	Fréquence de l'onde électromagnétique
AM	Masse d'air
AM1.5	Spectre de la lumière solaire
I_e	Intensité du rayonnement solaire
p-n	Surface de contact entre deux semi-conducteurs dopés différemment, l'un ayant subi un dopage (positif) de type p, l'autre ayant subi un dopage (négatif) de type n

η	Rendement d'une cellule photovoltaïque
FF	Facteur de forme
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
V_{OC}	Tension de circuit ouvert
P_{in}	Puissance lumineuse incidente
NREL	National renewable energy laboratory
GaAs	Arséniure de gallium
Si	Silicium
μm	Micromètre
Mo	Molybdène
CdS	Sulfure de cadmium
ZnS	Sulfure de zinc
ZnO	Oxyde de zinc
DSSC	Dye-Sensitized solar cell
QD	Quantum dots (points quantiques)
α	Coefficient d'absorption optique
cfc	Cubique à faces centrées
hcp	Structure hexagonale compacte
bcc	Structure cubiques centrés
Δ_{cf}	Séparation par le champ cristallin
Δ_{so}	Séparation spin-orbite
d	Épaisseur de couche
T	Transmission
Cu	Cuivre
Ga	Gallium
Al	Aluminium
Te	Tellure
E_g	Énergie de la bande interdite
Pa	Pascal est l'unité de pression
L	Largeur à mi-hauteur (FWHM, après prise en compte de l'élargissement de l'instrument)

a, c	Paramètres de maille
θ	Angle d'incidence
V	Volume de maille
D	Taille de la cristallite
h	Constante de Planck = 6.626×10^{-34} J.s
PP	Pseudo-potentiels
PP-PW	Pseudo-ondes planes de potentiel
MT	Muffin-Tin
LDA	Approximation de la densité locale
E_F	Niveau de Fermi
Wc	Watt crête, indiquant une puissance de système sous les conditions standards de test des concentrateurs photovoltaïques
DOS	Densité d'états
B	Module de compressibilité (Bulk modulus) en [GPa]
R_a	Rugosité moyenne arithmétique
R_q	Rugosité moyenne quadratique
VBM	Le maximum de la bande de valence
CBM	Le minimum de la bande de conduction
TDOS	Les densités d'états totales
PDOS	Les densités d'états partielles

Chapitre I :

Généralités sur les cellules photovoltaïques

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur les cellules photovoltaïques, en commençant par un bref historique de l'énergie solaire, suivi d'une description de l'effet photovoltaïque. Ensuite, nous examinerons les différentes technologies photovoltaïques, ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Enfin, nous étudierons de nouveaux matériaux à base de chalcopirite $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ utilisés dans le domaine photovoltaïque, ainsi que leurs structures cristallines et leurs propriétés électroniques.

I. 1 Le photovoltaïque

L'augmentation de la demande d'énergie, la limitation des ressources naturelles est un engagement fort en faveur de la réduction de la pollution climatique, le développement technologique et divers facteurs politiques semblent être quelques-unes des causes de la récente crise des prix de l'énergie dans le monde [1,2]. Avec la croissance économique rapide et les progrès technologiques, la demande d'énergie dans les pays développés et en voie de développement a augmenté de manière significative. Actuellement, ces demandes croissantes d'énergie sont principalement satisfaites par les énergies fossiles (figure I.1). Bien que la consommation de ces énergies puisse conduire à la croissance économique, elle est la cause première de la dégradation de l'environnement et de tous les problèmes qui y sont liés. De grands efforts sont actuellement déployés pour utiliser efficacement les sources d'énergie dans de nombreux pays développés et l'on assiste également à une évolution vers les sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie nucléaire, l'énergie éolienne, l'énergie solaire. Cette dernière étant l'une des plus abondantes sur terre n'est malheureusement encore pas assez exploitée de nos jours par l'avancée des technologies actuelles. Les cellules solaires peuvent être placées de manière discrète et fournir non seulement une source d'énergie thermique, mais aussi de l'électricité. Cependant, le développement et la mise en œuvre de cellules photovoltaïques efficaces sont entravés par deux éléments principaux : le coût et le rendement. La recherche de cellules photovoltaïques moins chères et plus efficaces est en cours depuis plusieurs décennies. Depuis le développement de cellules photovoltaïques en couches minces avec des rendements supérieurs à 10 % dans les années 1970 jusqu'aux derniers développements de nouveaux matériaux photovoltaïques atteignant des rendements supérieurs à

24 % [3]. Malheureusement, le coût de l'électricité produite par les cellules photovoltaïques actuelles est d'environ un ordre de grandeur plus élevé que les prix commerciaux. Cependant, plusieurs des développements récents offrent un avenir prometteur pour ce domaine [3].

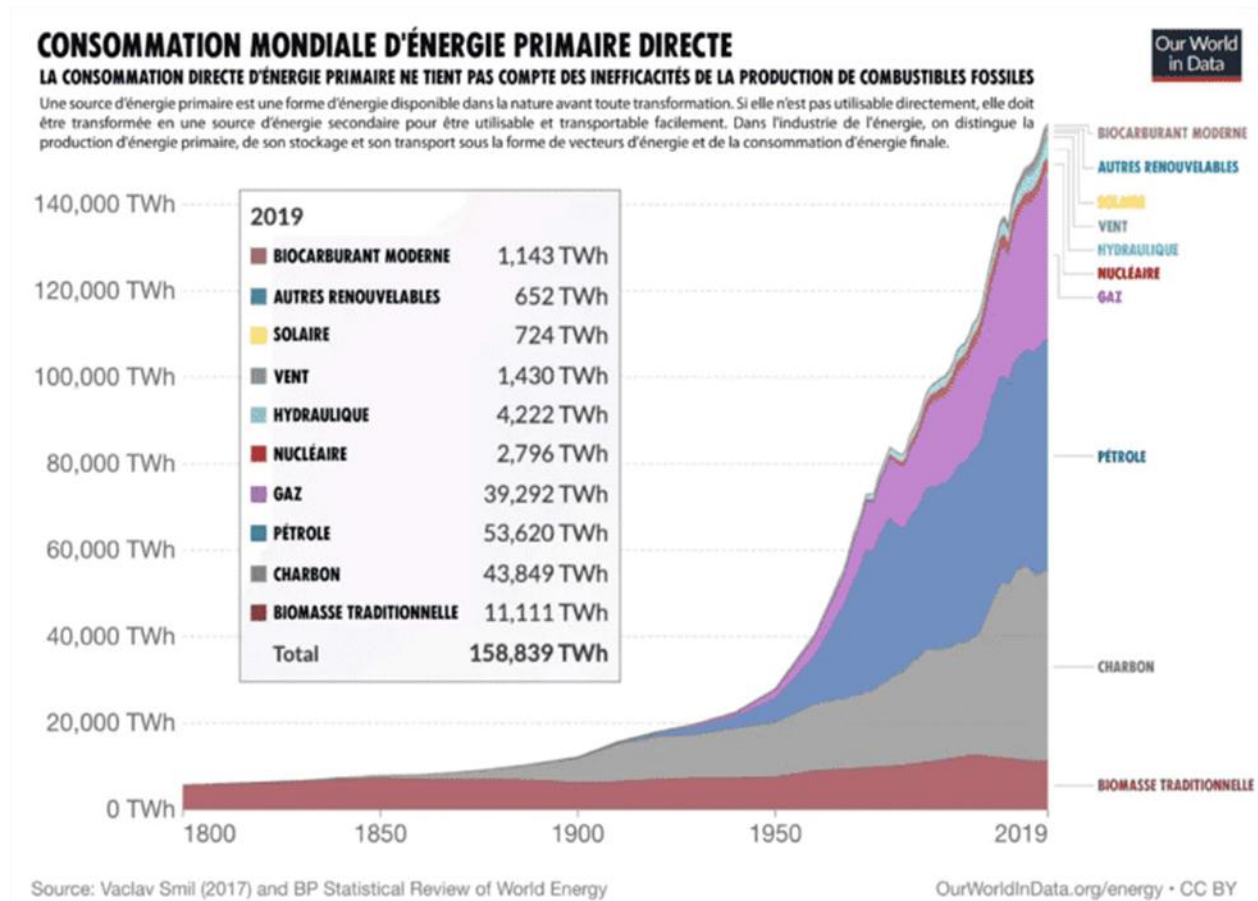


Figure I.1: Évolution de la consommation mondiale en énergie primaire de 1800 à 2019 [4]

Dans un rapport du réseau des énergies renouvelables REN21(Renewable Energy Policy Network) du 21e siècle, la capacité mondiale installée des systèmes photovoltaïques a augmenté de manière significative depuis 2010, atteignant un niveau record en 2020 avec une capacité installée supérieure à 760 GW, comme le montre la figure I.2 [5]. Les augmentations de la capacité solaire photovoltaïque dépassent pour la première fois la barre des 139 GW en 2020 par rapport à 2019.

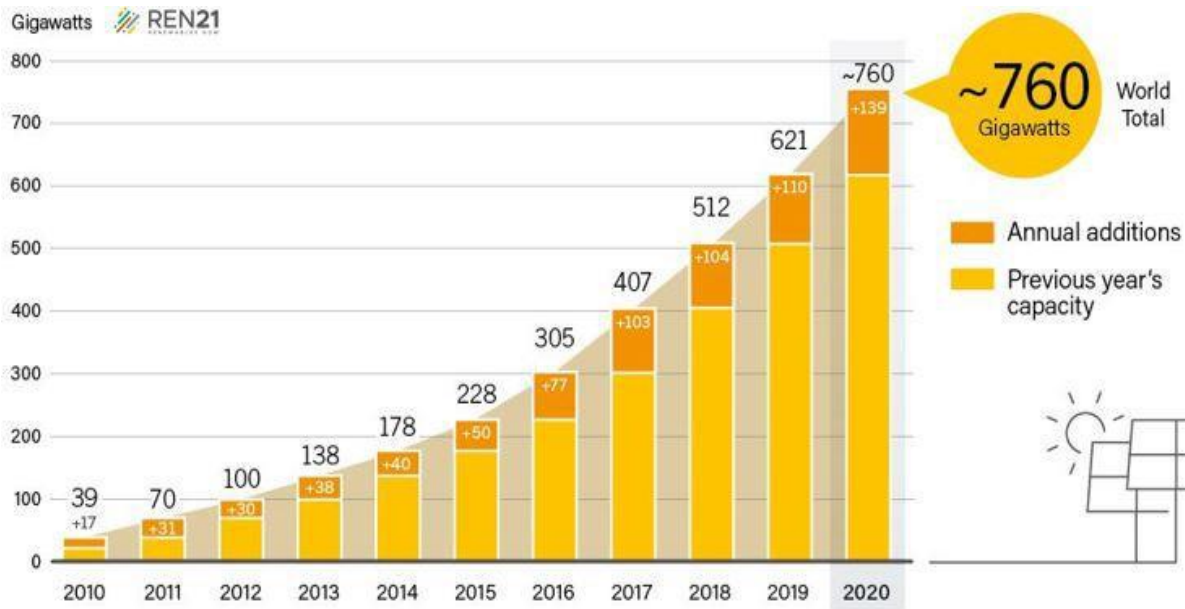


Figure I.2: La capacité mondiale de l'énergie solaire photovoltaïque entre 2010 et 2020, selon le rapport d'échange mondiale des énergies renouvelables (REN21) [5]

I.1.1 L'énergie solaire

Le solaire est l'étoile centrale de notre système solaire. Celui-ci émet des ondes électromagnétiques qui constituent le rayonnement solaire allant des rayons gamma (<10 pm), de l'ultraviolet lointain (de 200 à 90 nm), du domaine visible (de 800 à 400 nm), aux ondes radioélectriques (>1000 nm). Ces émissions peuvent donc être décrites par la loi de Planck-Einstein :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (\text{I.1})$$

Où E représente l'énergie du photon (en Joule), h la constante de Planck dont une valeur approchée est : (6.63×10^{-34} J.s), λ longueur d'onde (en mètre) du photon associé et c la célérité de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s), et ν la fréquence (en hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.

La comparaison de l'irradiation du soleil à différentes positions sur la terre nécessite la mise en place une référence appelée masse d'air ; ou aussi, air mass (AM) en anglais. La masse d'air est un chiffre qui représente le rapport entre l'épaisseur traversée par le rayonnement direct et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu [6]. Celle-ci a définie par :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (I.2)$$

Avec θ l'angle à la verticale (l'angle de Zénith). Deux AM standards sont généralement utilisés : AM0 et AM1.5. AM0 représente le rayonnement solaire hors atmosphère, c'est le standard utilisé pour les applications spatiales avec $I_e=1361\text{W.m}^{-2}$. AM1.5 ($\theta = 48.2^\circ$) représente le coefficient retenu comme référence pour les cellules photovoltaïques avec $I_e = 1000 \text{ W.m}^{-2}$ (figure I.3), I_e représente l'intensité du rayonnement solaire.

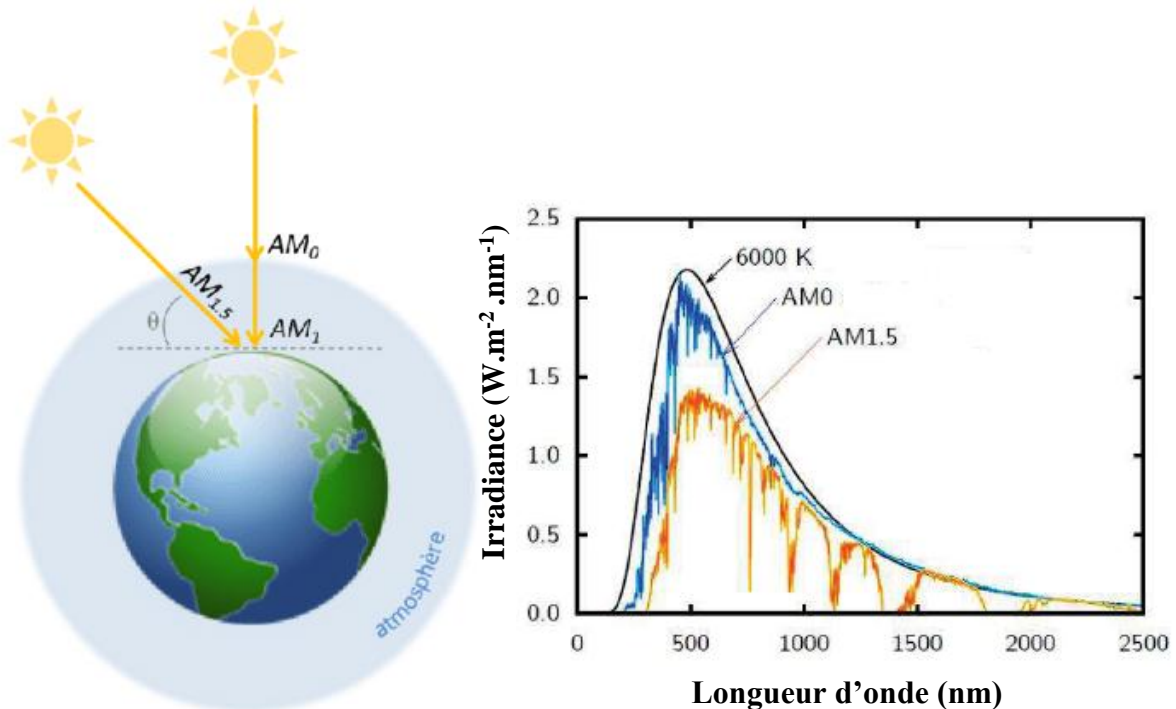


Figure I.3: Spectre solaire mesuré à différentes énergies d'irradiation : le spectre d'un corps noir à 6000 K, le spectre extra-terrestre AM0 et le spectre AM1.5 [7]

I.1.2 L'effet photovoltaïque

En 1839, un physicien français, Alexandre-Edmund Becquerel, a découvert la création d'une tension lorsqu'il faisait des expériences avec une cellule électrolytique composée de deux électrodes métalliques placées dans une solution conductrice d'électricité [8]. La production d'électricité augmentait lorsqu'elle était exposée à la lumière. Cet effet est connu sous le nom d'effet photovoltaïque. Sa découverte a établi les bases de la technologie photovoltaïque. L'effet photovoltaïque est la base de la technologie photovoltaïque. L'effet photovoltaïque a été étudié pour la première fois dans des solides comme le sélénium en 1870. Il était coûteux et avait une

efficacité moindre (1% à 2%) [9]. En 1940 et au début des années 1950, la méthode de Czochralski a été développée pour obtenir des cristaux de silicium pur. Cette méthode a permis de fabriquer des cellules photovoltaïques en silicium cristallin dont l'efficacité atteignait 11 % [10]. Dans l'effet photovoltaïque, lorsque la lumière est incidente sur une jonction p-n (région semi conductrice de type n faisant face à la lumière du soleil), les photons incidents, qui ont une énergie équivalente ou supérieure à celle de la bande interdite du matériau semi-conducteur, sont absorbés, produisant des électrons et des trous comme porteurs de charges libres, comme illustré sur la figure I.4a. Ces électrons et ces trous sont séparés en raison du potentiel intrinsèque. Cette tension développée et mesurée est représentée sur la figure I.4b. Cette tension continue est convertie en tension alternative pour faire fonctionner différents appareils ménagers ou pour l'industrie.

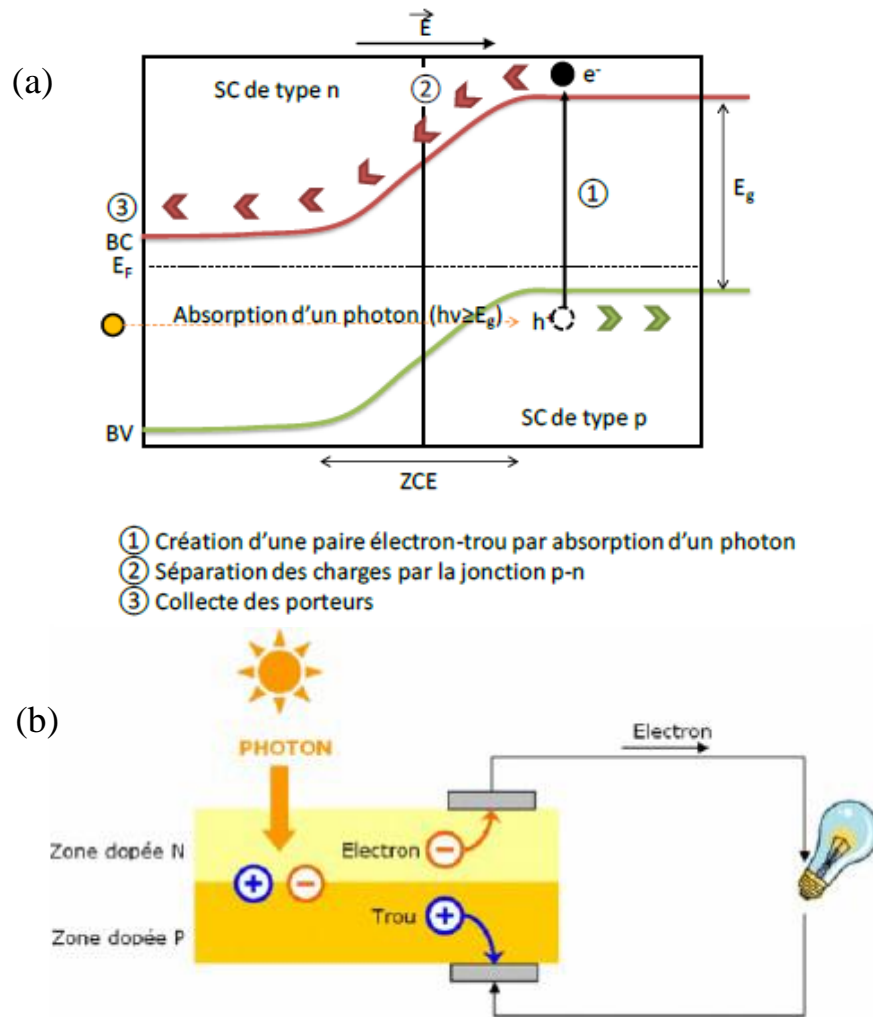


Figure I.4: (a) Schéma du principe de fonctionnement sous éclairage d'une jonction p-n, (b) et de l'effet photovoltaïque

I.1.3 La limite de Shockley-Queisser

Le rendement d'une cellule photovoltaïque (η) est défini par la quantité d'énergie lumineuse transformée en électricité et la quantité d'énergie qui a été absorbée par le système, est indiqué par l'équation :

$$\eta = \frac{FF * J_{SC} * V_{OC}}{P_{in}} \quad (I.3)$$

Où, FF est le facteur de forme, J_{SC} est la densité de courant de court-circuit, V_{OC} est la tension de circuit ouvert et P_{in} est la puissance lumineuse incidente.

Il s'agit donc d'un pourcentage qui permet d'évaluer l'efficacité des cellules photovoltaïques. Plus ce pourcentage est élevé, plus la cellule produit d'électricité. Pratiquement, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Dans la plupart des cas, elles sont dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Chaque matériau possède une bande interdite spécifique à lui-même et selon les bandes interdites, l'efficacité de la cellule varie. Dans la littérature, les différentes gammes de bandes interdites ont été proposées pour obtenir l'efficacité optimale des cellules photovoltaïques. Presque toutes sont basées sur les travaux théoriques de Shockley-Queisser avec des conditions légèrement différentes [11]. Comme le montre la [figure I.5](#), le rendement maximal théorique d'une cellule photovoltaïque d'une seule jonction p-n atteint une limite de 33.7 % dans cette plage, puis chute rapidement en dessous de 0.9 eV et au-dessus de 1.5 eV.

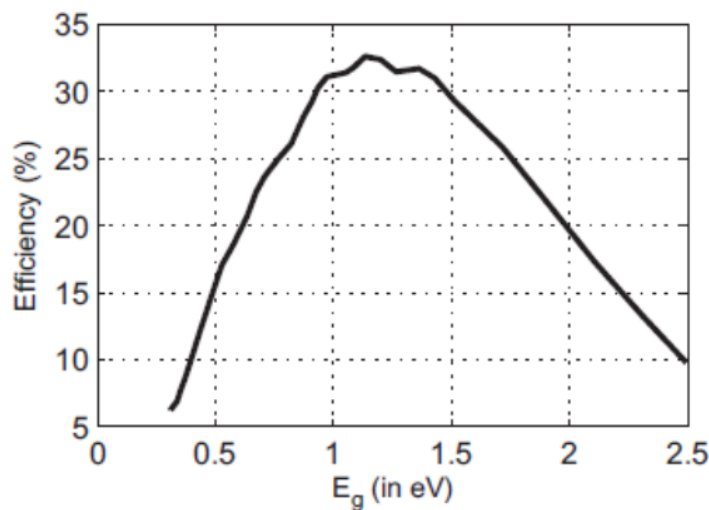


Figure I.5: Limite du rendement de Shockley-Queisser d'une cellule photovoltaïque composé par une jonction p-n en fonction du gap [12]

La limite de Shockley-Queisser ne s'applique qu'aux cellules avec une seule jonction p-n ; les cellules à multi-jonctions peuvent dépasser cette valeur théorique. Cependant à l'extrême, avec un nombre infini de jonctions, la limite correspondante n'est que de 86.8 % en utilisant une lumière solaire concentrée [13]. Néanmoins, il existe d'autres facteurs théoriques diminuant le rendement maximal, tels que le facteur de forme. De plus, des paramètres technologiques influencent également sur ce rendement, tels que les pertes par résistance, les pertes optiques, la réflexion de la lumière [14]. Bien d'autres découvertes apparurent par la suite et les rendements de cellules grimperent comme l'indique la [figure I.6](#). Dans ce graphique, les rendements des cellules sont présentés pour toutes les technologies, de 1976 jusqu'à 2020. Les rendements présentés ont été évalués selon un protocole standard international de mesure par des laboratoires indépendants [15].

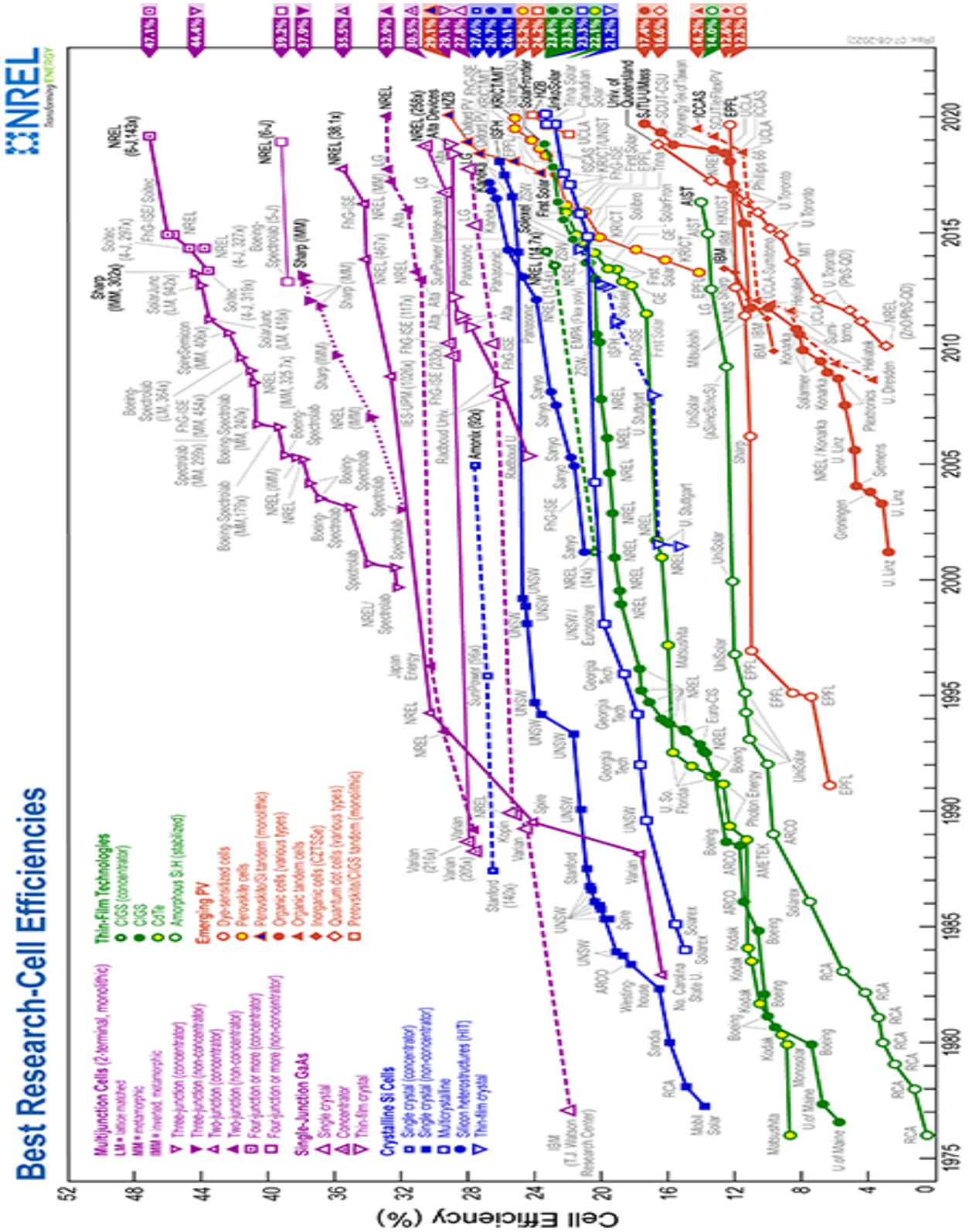


Figure I.6: Rendements record mondiaux des différentes filières photovoltaïques depuis 1976 d'après le site de NREL (National Renewable Energy Laboratory) [16]

I.1.4 Les différentes filières des cellules photovoltaïques

Il existe de nombreux types de cellules photovoltaïques PV. Les cellules à base de silicium représentent 90 % des cellules photovoltaïques. L'épaisseur des cellules PV à base de silicium est d'environ 180 à 200 μm [17]. Les principaux types de silicium requis pour la production de cellules PV sont le silicium monocristallin, polycristallin et amorphe, le cadmium de tellure (CdTe) [18], Le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [19] et le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ [20]. La classification des technologies de cellules PV est illustrée à la figure I.7. Sur la base du matériel de fabrication et du niveau de maturité commerciale, les technologies de cellules PV peuvent être classées en trois générations.

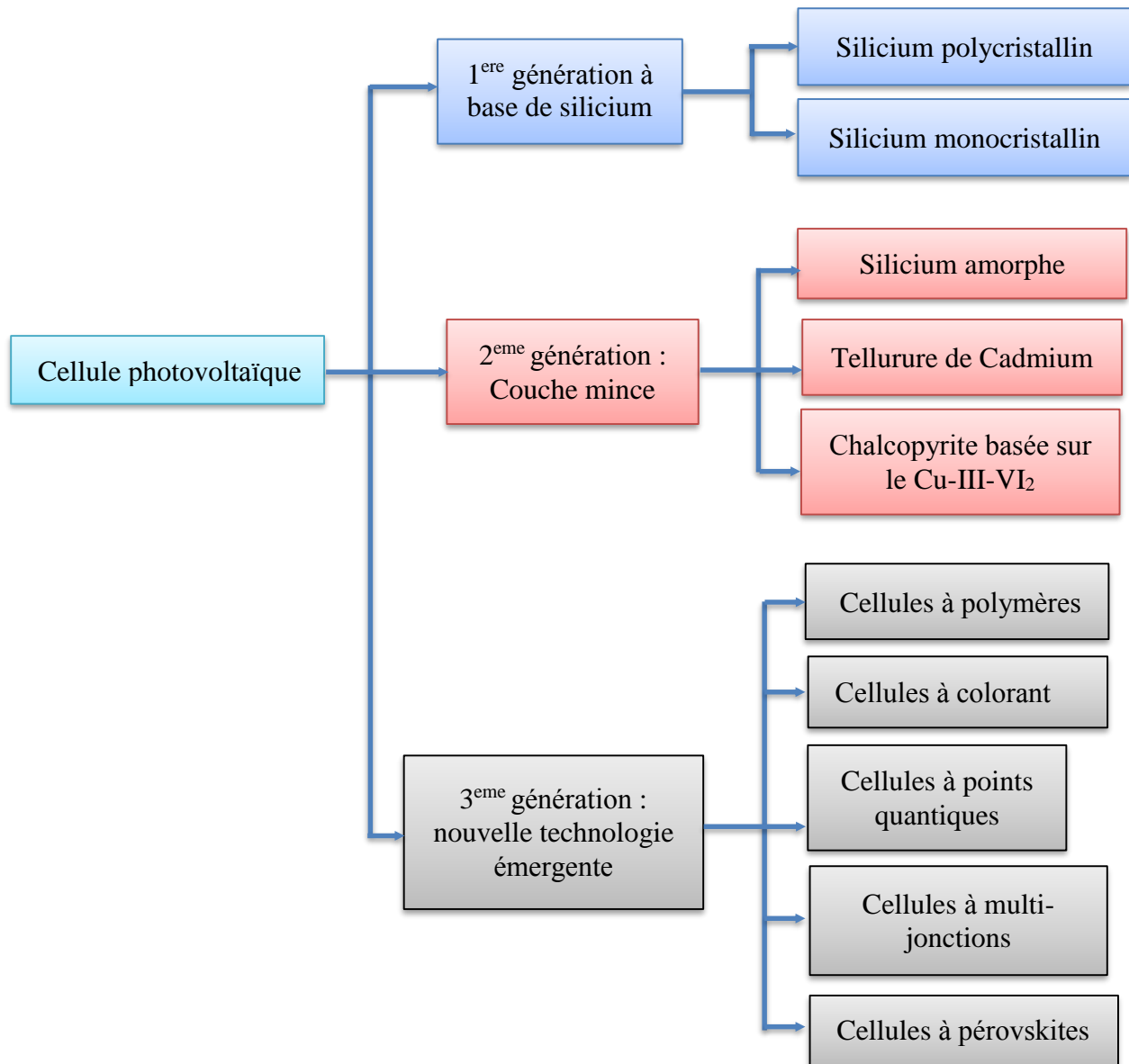


Figure I.7: Classification des technologies des cellules photovoltaïques [21,22]

I.1.4.1 Cellules photovoltaïques de 1^{ère} génération : à base de silicium cristallin

Les cellules photovoltaïques à base de silicium ont été le premier secteur de l'industrie photovoltaïque à entrer sur le marché, en utilisant des informations de traitement et des matières premières fournies par l'industrie microélectronique. Les cellules photovoltaïques à base de silicium représentent aujourd'hui plus de 80 % de la capacité installée dans le monde et possèdent une part de marché de 90 %. En raison de leur rendement relativement élevé, ce sont les cellules les plus utilisées. La première génération de cellules photovoltaïques comprend des matériaux à base de couches cristallines épaisses de silicium Si. Cette génération est basée sur le silicium monocristallin et multi cristallin et de l'arséniure de gallium (GaAs) [23,24].

a) Cellule photovoltaïque de Si-mono

La cellule photovoltaïque monocristalline, comme son nom l'indique, est fabriquée à partir de monocristaux de silicium par un procédé appelé procédé Czochralski [25]. Pendant le processus de fabrication, les disques de Si sont découpés à partir de lingots de grande taille. Ces grandes productions monocristallines exigent un traitement précis, car le processus de "recristallisation" de la cellule est plus coûteux et plus complexe. Le rendement des cellules photovoltaïques de silicium monocristallin varie entre 15% et 24 % [26].

b) Cellule photovoltaïque de silicium polycristallin

Les cellules photovoltaïques polycristallines sont généralement composés d'un certain nombre de cristaux différents, couplés les uns aux autres dans une seule cellule. Le processus de fabrication des cellules photovoltaïques en Si polycristallin est plus économique, celles-ci étant produites en refroidissant un moule en graphite rempli de silicium fondu. Bien que ces cellules sont peu coûteuses à fabriquer mais, par rapport aux panneaux solaires en silicium monocristallin, ces cellules ont un rendement d'environ 10-18 % [26].

I.1.4.2 Cellules photovoltaïques de 2^{ème} génération : Les couches minces

Elles sont basées sur des technologies photovoltaïques à couche mince et comprennent trois grandes familles : silicium amorphe, CdTe et CIGS. Les cellules photovoltaïques de deuxième génération sont plus économiques par rapport à celles de plaquettes de silicium de première génération. Les cellules à plaquettes de silicium ont des couches absorbant de la lumière qui ont

une épaisseur pouvant aller jusqu'à 200 μm , par contre les cellules photovoltaïques à couche mince possèdent des couches très fines, généralement de l'ordre de 1 μm [27].

➤ **Cellule photovoltaïque de silicium amorphe**

La cellule photovoltaïque de silicium amorphe est la cellule photovoltaïque primitive qui a été fabriquée pour la première fois à l'échelle industrielle. Les cellules photovoltaïques amorphes peuvent être fabriquées à basse température, ce qui permet l'utilisation de divers substrats polymères et d'autres substrats flexibles à faible coût. Ces substrats nécessitent une quantité d'énergie plus faible pour leur traitement [28]. Par conséquent, la cellule photovoltaïque de silicium amorphe est comparativement moins chère et largement disponible. Le terme "amorphe", en ce qui concerne les cellules photovoltaïques, signifie que le matériau de silicium composant la cellule a un arrangement des atomes non défini dans le réseau, une structure non cristalline, ou n'est pas hautement structuré. Ils sont fabriqués en déposant le matériau de silicium dopé sur la face arrière du substrat ou de la plaque de verre. Le principal problème des cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe est leur rendement faible et presque instable. Actuellement, les rendements des cellules photovoltaïques commerciales varient entre 5 % à 12 %. Ils peuvent être facilement utilisés à des températures élevées et sont adaptés aux conditions climatiques instables où le soleil ne brille que quelques heures [29].

➤ **Cellule photovoltaïque de tellure de cadmium (CdTe)**

Les cellules photovoltaïques à couche mince en tellure de cadmium sont considérées comme l'une des technologies photovoltaïques les plus prometteuses. La bande interdite de ce matériau est de 1.45 eV, ce qui lui permet d'absorber la majorité de la lumière solaire incidente. L'efficacité théorique de ces cellules photovoltaïques est d'environ 26 %, alors que l'efficacité en laboratoire est de 16.5 %, selon les scientifiques du (NREL) [30]. Il a été démontré que la technologie des cellules photovoltaïques à base de tellure de cadmium a un rendement d'environ 21 % [31].

➤ **La filière chalcopyrite basée sur le Cu-III-VI₂**

Dans cette filière, des composés chalcopyrites à base de cuivre sont le plus utilisés comme illustré sur la [figure I.8](#). Il s'agit principalement des semi-conducteurs ternaires CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaSe_2 . Le matériau CuInSe_2 avec une largeur de bande interdite de 1 eV est un matériau très prometteur pour la conversion photovoltaïque. De plus la substitution partielle d'atomes d'indium

par des atomes de gallium permet d'augmenter la largeur de bande interdite jusqu'à 1.7 eV. Le rendement record obtenu avec un matériau de type CuInGaSe_2 est de 23.4 % [32]. Les avantages des cellules photovoltaïques à couches minces CIGS incluent leur durée de vie prolongée sans dégradation considérable. Elles se composent souvent :

- Un substrat : le plus couramment utilisé est le verre sodé ; on peut également utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- Un contact ohmique inférieur : souvent le molybdène (Mo).
- Une couche absorbante : La couche absorbante est de type p et a un coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible. Il est donc préférable qu'elle possède une bande interdite directe, dont la valeur est de l'ordre de 1.1 à 1.7 eV : dans ce cas, le CIGS.
- Une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. C'est à cette interface que se situe la jonction p-n.
- Une couche conductrice transparente, en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque dopée à aluminium.
- Un contact ohmique supérieur (grille métallique). Ni-Al au quel est parfois ajouté une couche anti-réflexion (MgF_2).

Ces matériaux ne sont évidemment pas choisis au hasard mais doivent avoir des propriétés physiques et chimiques spécifiques.

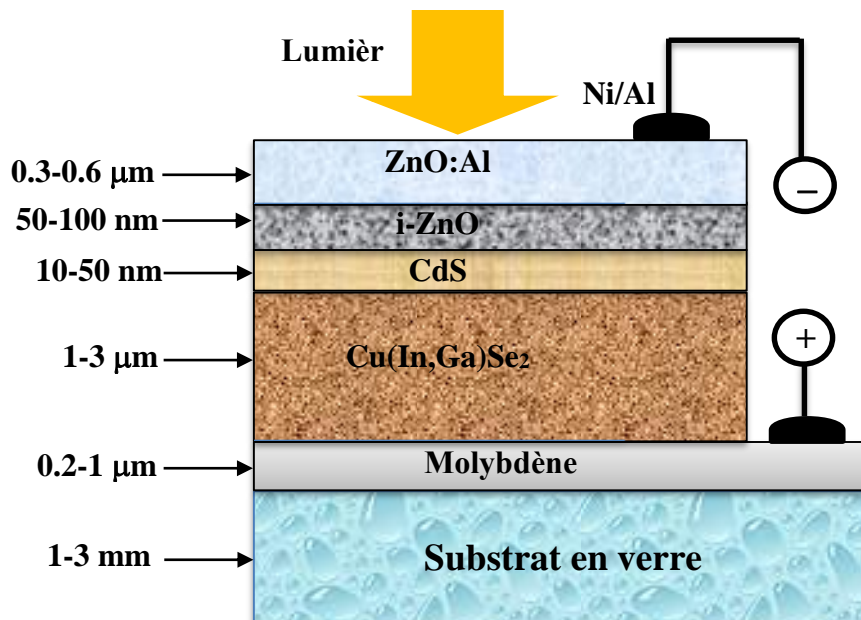


Figure I.8: Schéma de la cellule photovoltaïque à couche mince CIGS

I.1.4.3 Cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération : nouvelle technologie émergente

Les cellules de la troisième génération sont des nouvelles technologies prometteuses, mais elles n'ont pas été investiguées en détail au niveau commercial. La plupart des types de cellules photovoltaïques de troisième génération sont [22]:

- Cellules photovoltaïques à polymères.
- Cellules photovoltaïques à colorant.
- Cellule photovoltaïques à base de pérovskite.
- Cellules photovoltaïques à points quantiques
- Cellules photovoltaïques à multi-jonctions

➤ Cellules photovoltaïques à polymères

En raison de leur substrat polymère, ces cellules photovoltaïques sont flexibles. Les cellules photovoltaïques en polymère sont composées de fines couches fonctionnelles connectées successivement et recouvertes d'un ruban et d'une feuille de polymère [33]. Les Cellules photovoltaïques à base de polymères fonctionne également sur l'effet photovoltaïque dans lequel l'énergie solaire est convertie en courant électrique [34]. Des chercheurs ont obtenu un rendement de plus de 3 % pour des cellules photovoltaïques en polymère dans des conditions optimales [35].

➤ Cellules photovoltaïques à colorant

Ces cellules photovoltaïques, également appelées cellules photovoltaïques sensibilisées par un colorant (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC), utilisent un colorant organique pour absorber la lumière du soleil (figure I.9). La première cellule photovoltaïque à colorant (DSSC) a été réalisée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Suisse par Michel Gratzel [21]. Les molécules de colorant sont employées entre les différentes électrodes dans les cellules photovoltaïques à base de DSSC. Ces cellules comprennent les éléments : une anode (conducteur semi-conducteur), Electrolyte (eau + couple redox) et une cathode (carbone ou platine) [36]. Les méthodes de traitement conventionnelles simples telles que les techniques d'impression, la flexibilité, la transparence et le faible coût rendent le DSSC attractif [37]. La photosensibilisation de films de TiO₂ nanostructurés avec des colorants absorbant la lumière visible a conduit au développement de DSSC avec des rendements supérieurs à 10 % [38].

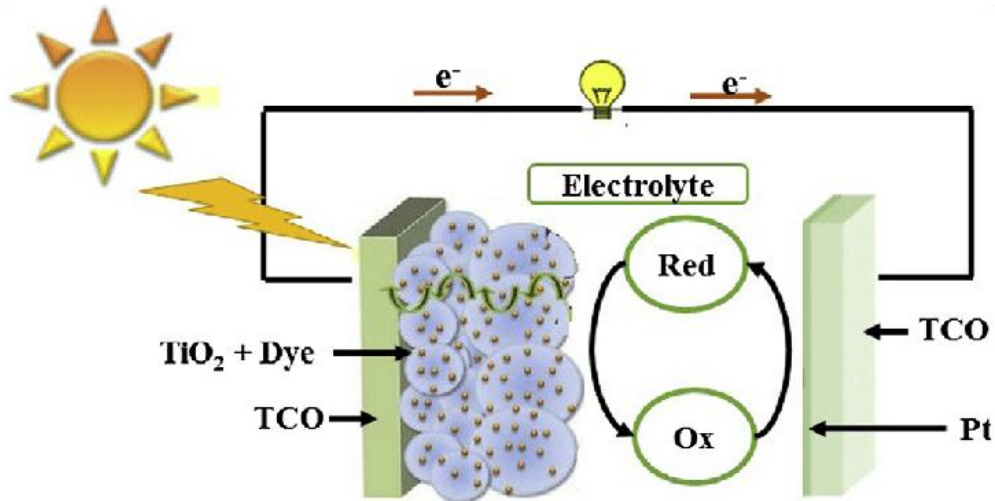


Figure I.9: Architecture Simplifiée d'une cellule photovoltaïque à colorant DSSC [39]

➤ Cellules photovoltaïques à pérovskites

Les pérovskites sont des composés de la formule ABX_3 , où X représente un halogène et A et B des cations de taille différente. Les cellules photovoltaïques à pérovskites ont été récemment découvertes par la communauté des chercheurs en cellules photovoltaïques et présentent plusieurs avantages par rapport aux cellules photovoltaïques conventionnelles à base de silicium et de couches minces. Les cellules photovoltaïques à base de pérovskites peuvent avoir un rendement de 31 % [40]. On peut prévoir que ces pérovskites joueront également un rôle important dans les automobiles électriques de la prochaine génération d'après une étude intéressante menée récemment par Volkswagen [40]. Cependant, les problèmes actuels des cellules photovoltaïques à pérovskite sont leur stabilité et leur durabilité. Le matériau se dégrade avec le temps, d'où une baisse de l'efficacité globale. Par conséquent, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mettre ces cellules sur le marché.

➤ Cellules photovoltaïques à points quantiques

Les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de ces matériaux sont appelées points quantiques (QD) et sont également connues sous le nom de cellules photovoltaïques nanocristallines. Ils sont fabriqués par croissance épitaxiale sur un substrat en cristal. Les points quantiques sont entourés de barrières à potentiel élevé de forme tridimensionnelle, et les électrons et les trous dans un point quantique deviennent une énergie discrète car ils sont confinés dans un petit espace (figure I.10). Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental des électrons et des trous

électroniques dans un point quantique dépend de la taille du point quantique [41]. Les cellules nanocristallines ont des coefficients d'absorption relativement élevés. Quatre processus consécutifs se produisent dans une cellule photovoltaïque : (1) absorption de la lumière et formation d'excitons, (2) la diffusion des excitons, (3) séparation des charges et (4) transport de charges. En raison de la faible mobilité et de la courte durée de vie des excitons dans les polymères conducteurs, les composés organiques se caractérisent par de petites longueurs de diffusion des excitons (10 à 20 nm). En d'autres termes, les excitons qui se forment loin de la couche de transport d'électrode ou de support se recombine et le rendement de conversion diminue [42]. Aujourd'hui, le rendement record des cellules photovoltaïques à QD a été amélioré à 18.1 % en utilisant des QD colloïdaux avec des pérovskites.

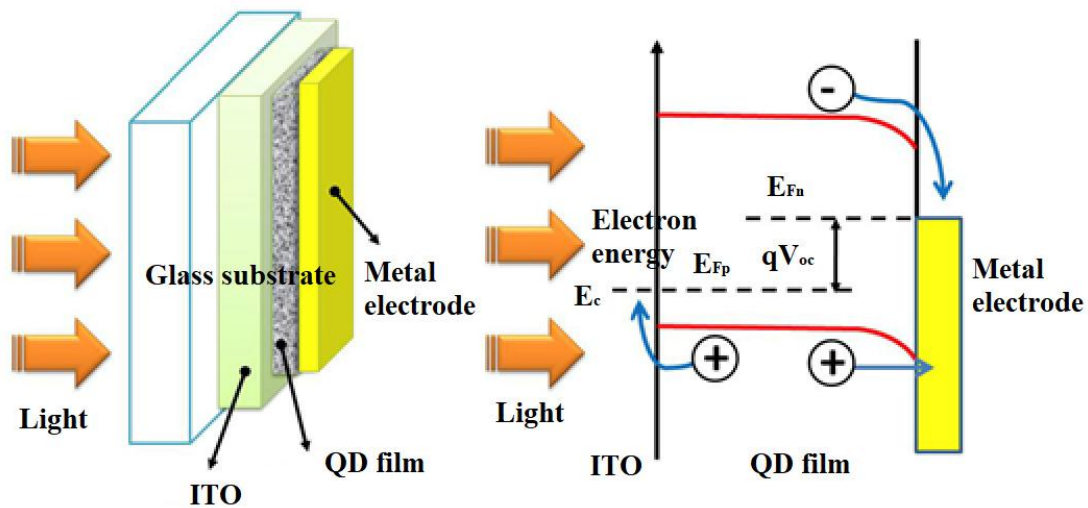


Figure I.10: (a) Schéma d'une cellule photovoltaïque à points quantiques, (b) diagramme de bande de la cellule photovoltaïque [43]

➤ Cellules photovoltaïques à multi-jonctions

Les cellules photovoltaïques à multi-jonction sont constituées de plusieurs jonctions p-n fabriquées à partir de divers matériaux semi-conducteurs, chaque jonction produisant un courant électrique en réponse à une lumière de longueur d'onde différente, ce qui améliore la conversion de la lumière solaire incidente en électricité et l'efficacité du dispositif. Le concept consistant à utiliser divers matériaux avec différentes bandes interdites a été suggéré pour utiliser le nombre maximum de photons possible et est connu sous le nom de cellule photovoltaïque tandem. Une cellule entière peut être fabriquée à partir de matériaux identiques ou différents, ce qui offre un

large éventail de conceptions possibles [44]. En général, les cellules sont intégrées de manière monolithique et connectées en série via une jonction tunnel, et l'adaptation du courant entre les cellules est obtenue en ajustant la bande interdite et l'épaisseur de chaque cellule. La faisabilité théorique de l'utilisation de plusieurs bandes interdites a été examinée et s'est avérée être de 44 % pour deux bandes interdites, 49 % pour trois bandes interdites, 54 % pour quatre bandes interdites, et 66 % pour un nombre infini de bandes interdites. La figure I.11 illustre le schéma d'une cellule photovoltaïque triple InGaP/(In)GaAs/Ge et présente les technologies essentielles pour améliorer l'efficacité de la conversion [45].

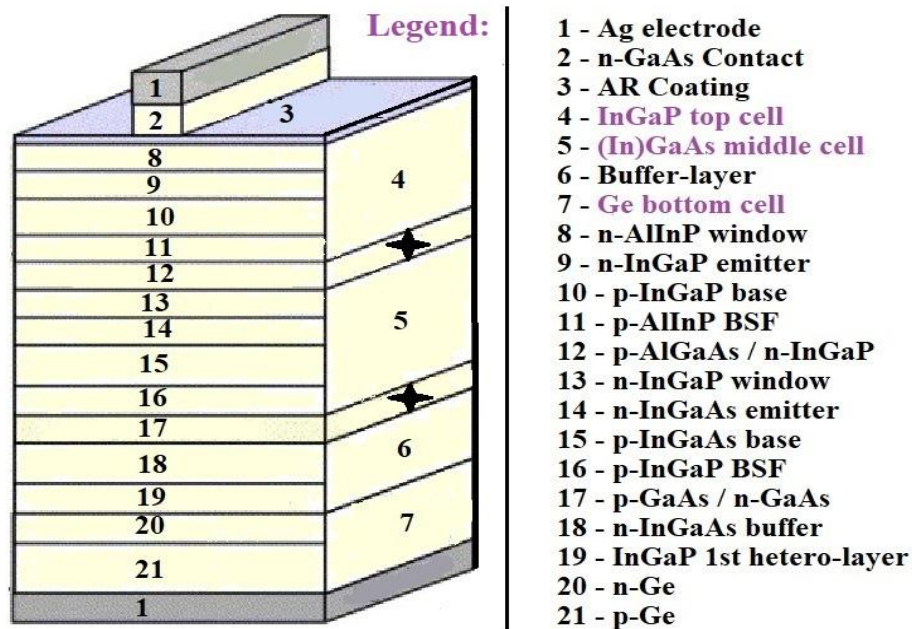


Figure I.11: Illustration schématique d'une cellule à triple jonction et approches pour améliorer le rendement de la cellule [44]

Les cellules photovoltaïques ternaires InGaP/InGaAs/Ge ont été largement utilisées dans le photovoltaïque spatial et ont atteint le rendement réel le plus élevé, supérieur à 36 %. Le bombardement intense de radiations de diverses particules énergétiques dans l'environnement spatial endommage inévitablement les cellules photovoltaïques et provoque la formation de centres de recombinaison non radiatifs supplémentaires, ce qui réduit la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et conduit à une réduction de l'efficacité des cellules photovoltaïques. Les sous-cellules des cellules photovoltaïques à multi-jonctions sont connectées en série ; la sous-cellule qui subit une plus forte dégradation causée par le rayonnement dégrade l'efficacité de la cellule

photovoltaïque à multi-jonctions. Pour améliorer la résistance aux rayonnements des sous-cellules en InGaAs, des mesures telles que la réduction de la concentration de dopants, la diminution de l'épaisseur de la région de base, etc. peuvent être utilisées [45].

I.1.5 Comparaison de l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques

Les données obtenues à partir des tableaux d'efficacité solaire ont montré que l'efficacité des cellules à multi-jonctions et des modules cristallins dépasse celle des couches minces et de certains modules photovoltaïques plus récents (figures I.12 et I.13). La figure I.12 montre que le rendement des cellules photovoltaïques monocristallines est supérieur à celle des multi-cristallines d'environ 2.3 %, tandis que CIGS est supérieure à CdTe d'environ 2.4 %.

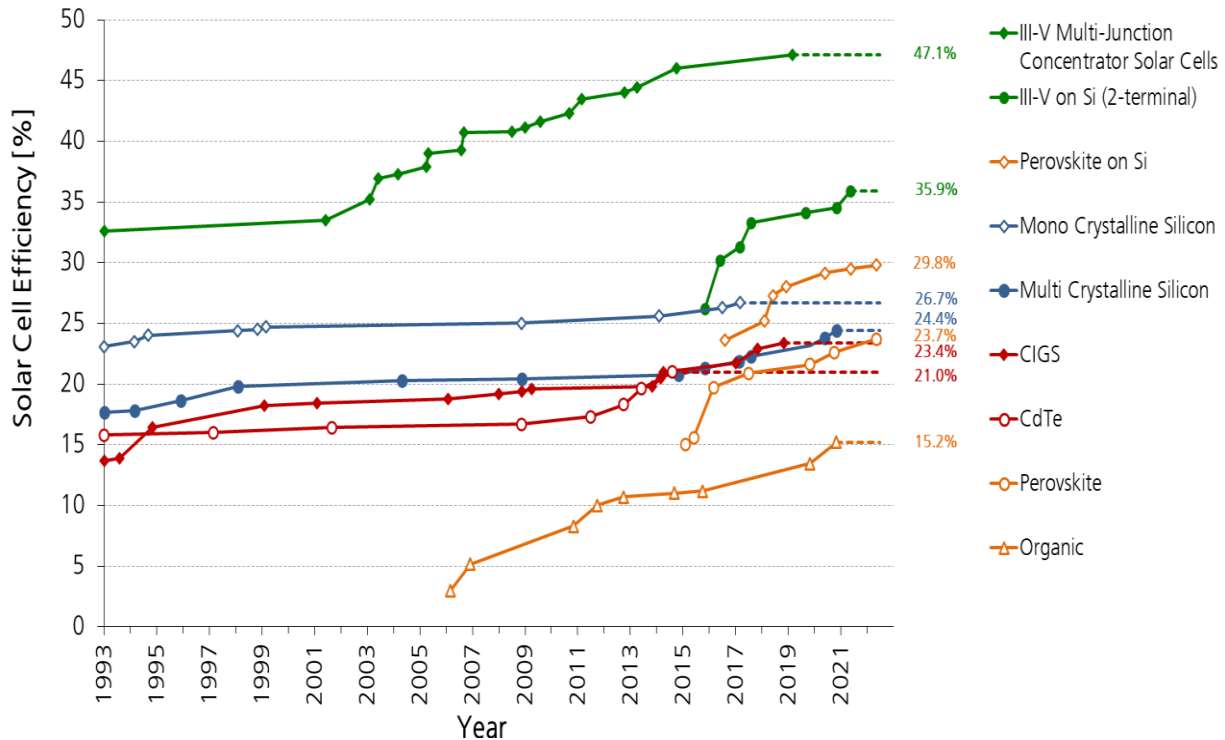


Figure I.12: Efficacités des cellules photovoltaïques par technologie [44]

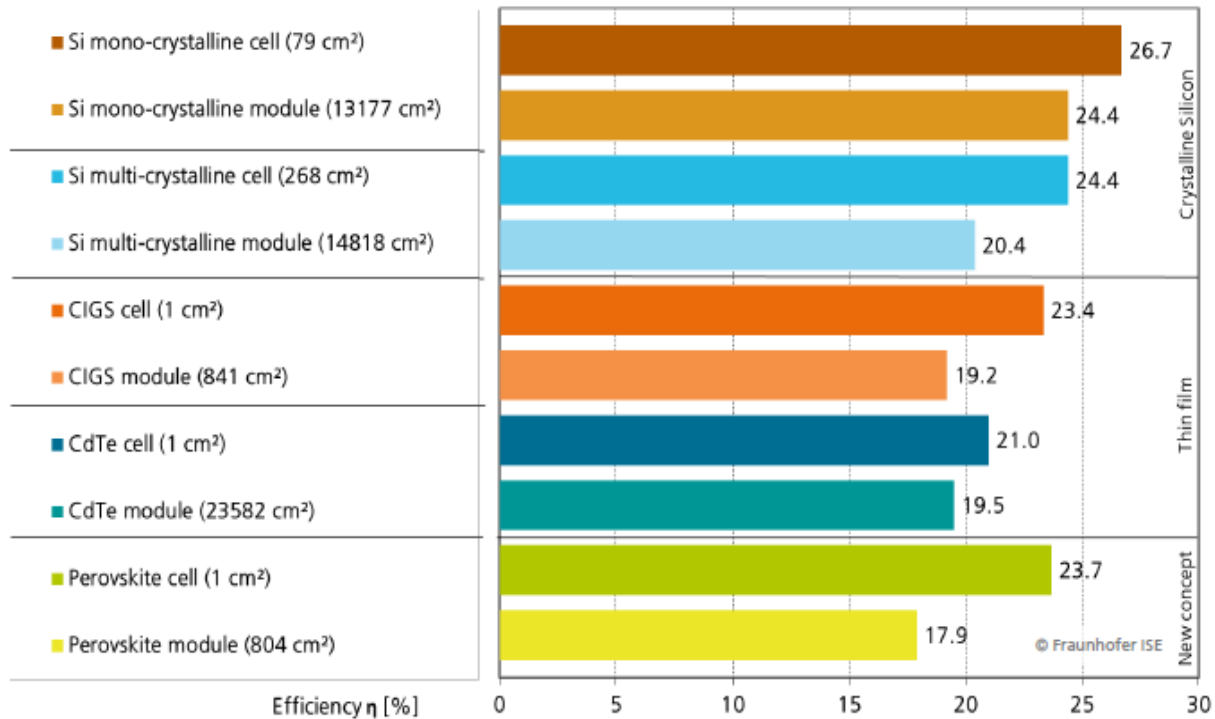


Figure I.13: Meilleurs rendements des cellules photovoltaïques [44]

Le tableau I.1 présente les principales caractéristiques et les rendements des différentes technologies des cellules photovoltaïques, ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles.

Type de cellule	Rendement (%) [44,46]	Avantages	Inconvénients
Silicium monocristallin	26.7	<ul style="list-style-type: none"> • Longue durée de vie • Faible coût d'installation • Non dangereux 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût élevé et fragile • Des pertes de silicium dans le processus de Czochralski
Silicium polycristallin	24.4	<ul style="list-style-type: none"> • Processus de production simple • Plus résistant à la chaleur que les panneaux à base de Si 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité de conversion inférieure à celle du monocristallin • Faible efficacité de l'espace
Silicium amorphe	13.4	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité du dispositif multi-jonction • Fabrication facile • Haut coefficient d'absorption optique • Matériau moins toxique que CIGS et CdTe • Flexible et moins perméable aux fissures 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité faible
CIGS	23.4	<ul style="list-style-type: none"> • Utilise peu ou pas de matériaux toxiques, contrairement au CdTe • Résistent mieux à la chaleur que les panneaux à base de Si 	<ul style="list-style-type: none"> • Moins efficace que les panneaux monocristallins • Les sources In et Ga sont limitées

CdTe	21.0	<ul style="list-style-type: none"> • Absorbe la lumière du soleil à une longueur d'onde plus courte • Coût de fabrication moins élevé en raison de l'abondance du Cd 	<ul style="list-style-type: none"> • La toxicité du Cd est très élevée • L'élimination des anciens panneaux CdTe suscite des inquiétudes • Moins efficace que le C-Si
Cellules à points quantiques	18.1	<ul style="list-style-type: none"> • Faible coût de production • Faible consommation d'énergie 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicité élevée dans la nature • Dégradation plus rapide en extérieur
Cellules à polymères	18.2	<ul style="list-style-type: none"> • Léger et flexible, il est donc facile à adapter à la taille et à la forme • Facilité de stockage et de transport • Nature organique, ils sont donc non polluants 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité très faible • Dégradation plus rapide en extérieur
Cellules à colorant	13	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite moins de frais • Fonctionne dans des conditions de faible luminosité et sous des angles plus larges • Longue durée de vie et résistance mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Le liquide d'électrolyte comprend des solvants organiques volatils • Elle ne peut pas être appliquée dans le cas à grande échelle où les coûts et l'efficacité sont une priorité
Cellules à pérovskites	23,7	<ul style="list-style-type: none"> • Une fabrication rentable • Peu coûteux • Moins d'espace pour l'installation • Haute efficacité 	<ul style="list-style-type: none"> • Les matériaux se dégradent rapidement sous l'effet de la chaleur, de l'humidité et de la neige • Le matériau est de nature toxique
Cellules à multi-jonctions	47.1	<ul style="list-style-type: none"> • Performance élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Complexe • Coûteuse

Tableau I.1. Résumé des caractéristiques des technologies solaires photovoltaïques [47,48]

Chacune de ces technologies a ses propres avantages et inconvénients, mais la plus prometteuse et la plus avancée en termes de production industrielle est sans aucun doute la technologie en couches minces à base de matériau chalcopyrite CIGS en raison de ses diverses propriétés optiques, électriques et structurales.

I.1.6 Avantages des matériaux chalcopyrites en couche mince

La recherche photovoltaïque a dépassé l'utilisation de matériaux monocristallins tels que le Si élémentaire du groupe IV et les composés du groupe III-V comme le GaAs pour s'orienter vers des composés beaucoup plus complexes du groupe I-III-VI₂ avec une structure de chalcopyrite. Les chalcopyrites ternaires I-III-VI₂ (I = Cu ; III = In, Ga ou Al ; VI = S, Se ou Te) forment un large groupe de matériaux semi-conducteurs aux propriétés structurales et électriques diverses. Ces matériaux sont intéressants pour les applications photovoltaïques en couches minces pour plusieurs raisons.

- Les matériaux chalcopyrites sont fabriqués sous forme de films minces, de type p ou de type n, ce qui permet la production à faible coût d'une variété de composants en homo et hétérojonction.
- Les cellules photovoltaïques à base de matériaux chalcopyrites CIS et CIGS sont moins chers que les modules basés sur des plaquettes de silicium cristallin.
- La flexibilité du système de matériaux permet en principe de faire varier la bande interdite de 1.04 eV pour CuInSe₂ à 2.43 eV pour CuGaS₂, en passant par 1.53 eV pour CuInS₂ et 1,68 eV pour CuGaSe₂ [49]. La figure I.14 illustre la grande flexibilité des propriétés optiques de ces matériaux.
- Les semi-conducteurs chalcopyrites présentent les rendements élevés et l'utilisation uniquement d'éléments non/faiblement toxiques [50], parmi les cellules photovoltaïques à couche mince, le rendement record actuel est de 23.4 % pour un dispositif avec un absorbeur Cu(In,Ga)Se₂.
- Un autre avantage des matériaux absorbants à base de cuivre est qu'ils n'ont pas les problèmes d'acceptabilité associés au CdTe, car ces matériaux sont moins toxiques [51].
- CuInSe₂ possède le coefficient d'absorption optique le plus élevé ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) de tous les matériaux en couches minces connus. Cette valeur élevée implique que 99 % des photons entrants sont absorbés dans le premier micromètre du matériau. Par conséquent, seuls 1 à 2 μm de ce matériau suffisent pour absorber efficacement les photons entrants, par rapport au Si massif où au moins 300 μm de matériau sont nécessaires.
- Les films minces ont structuré chalcopyrite peuvent être déposés sur des substrats flexibles, ce qui permet la production de cellules photovoltaïques légères et flexibles. Cette flexibilité les rend adaptés à un large éventail d'applications, notamment l'intégration sur des surfaces curvilignes ou des appareils électroniques portables. Elle permet le développement de panneaux photovoltaïques faciles à transporter, à installer ou à intégrer dans différentes structures.

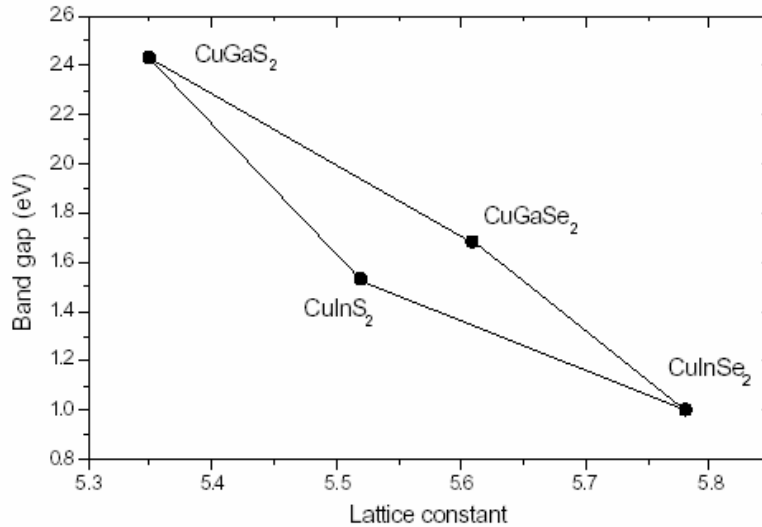


Figure I.14: Bande interdite en fonction de la constante de maille pour divers semi-conducteurs chalcopyrites [52]

Dans l'ensemble, les avantages des films minces chalcopyrite, tels que l'efficacité élevée, peu chers et abondants, la flexibilité et la réponse spectrale, en font un matériau prometteur pour les cellules photovoltaïques et d'autres applications optoélectroniques. Les recherches et le développement en cours visent à améliorer encore leurs performances et à réduire leurs coûts de fabrication afin de les rendre encore plus compétitifs dans le secteur des énergies renouvelables.

I.1.7 Généralités sur les matériaux chalcopyrites I-III-VI₂

Ces dernières années, des recherches intensives ont été menées sur les composés ternaires I-III-VI₂ de type chalcopyrite et les alliages qui sont dérivés de ces ternaires et quaternaires en tant que semi-conducteurs actifs pour la conversion photovoltaïque [53,54]. En général les matériaux chalcopyrites ABX₂ sont : CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGaTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂, AgAlS₂, AgAlSe₂, AgAlTe₂. Les avantages de semi-conductrices chalcopyrites sont la bande interdite directe, le coefficient d'absorption élevé et l'utilisation uniquement d'éléments non/faiblement toxiques. Mais il y a aussi un inconvénient : afin de produire des cellules à haut rendement, il est nécessaire d'utiliser de l'indium. L'indium est rare et est également utilisé dans les moniteurs modernes et les écrans de télévision. Néanmoins, en raison du coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [55], l'épaisseur de la couche absorbante peut être réduite jusqu'à des films minces de plus de $1 \mu\text{m}$. Cela présente un autre avantage : des films très minces peuvent être fabriqués même sur des

substrats flexibles pour recouvrir n'importe quel type de surface. Dans un semi-conducteur à bande interdite directe le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur la même ligne de haute symétrie et ont donc le même vecteur d'onde. Cela signifie que les photons avec des énergies plus élevées que l'énergie de la bande interdite peuvent être absorbés directement. Dans le cas d'une bande interdite indirecte, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont décalés l'un par rapport à l'autre. Pour absorber un photon, sa quantité de mouvement doit changer, ce qui entraîne une diminution significative de l'absorption de la lumière. De plus, la bande interdite directe du semi-conducteur de type chalcopyrite peut facilement être adaptée à son application. Par un changement du rapport entre le gallium et l'indium, ainsi que le rapport entre le sélénium et le soufre permet de varier la bande interdite de 1.4 eV à 1.05 eV et à 2.43 eV [56,57]. Cependant, pour des raisons techniques les scientifiques renoncent au soufre pour la fabrication de cellules photovoltaïques à couche mince. Déjà dans ce système beaucoup plus simplifié, la bande interdite correspond au maximum de la limite de Shockley-Queisser [11] qui est illustrée sur la [figure I.15](#) (Les flèches indiquent la variabilité de la bande interdite due aux changements chimiques).

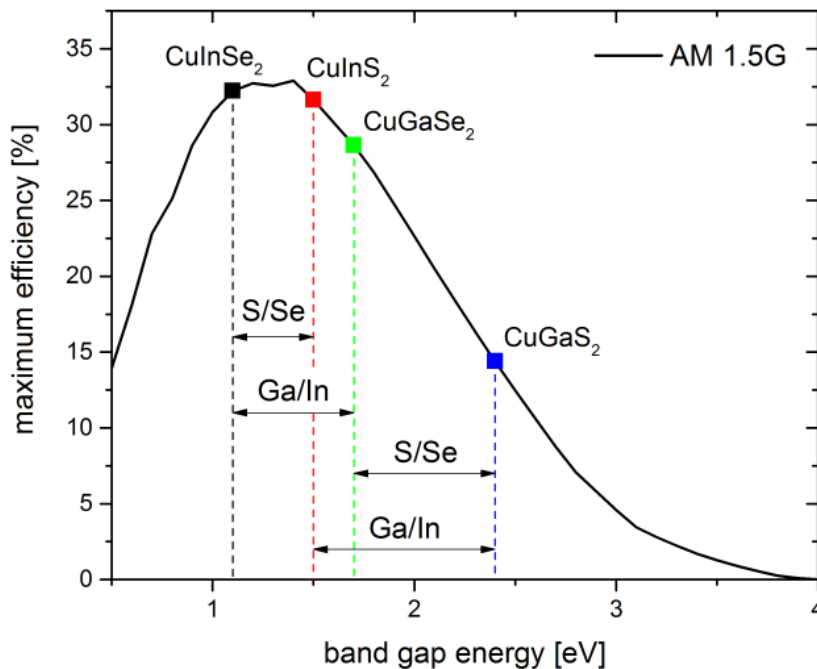


Figure I.15: Rendement maximal de conversion pour une cellule photovoltaïque fonctionnant dans des conditions ambiantes éclairées par l'irradiance spectrale AM 1.5G en fonction de l'énergie de la bande interdite, d'après les données de Rühle [58]

Ces semi-conducteurs cristallisent dans la structure chalcopyrite (groupe spatial $I\bar{4}2d$). Le nom provient du minéral naturel éponyme chalcopyrite (CuFeS_2), nommé en 1725 par Johann Friedrich Henckel. En 1932, Pauling et Brockway [59] publièrent pour la première fois la structure cristalline de CuFeS_2 . Plus de 20 ans plus tard, Hahn et al. [60] ont rapporté d'autres composés qui cristallisent dans la structure chalcopyrite. La structure de chalcopyrite est dérivée de structure diamant ($F4_1d/\bar{3}2/m$) et structure sphalérite ($F\bar{4}3m$) (dite aussi zinc blende ZnS). La structure diamant est une structure de cristal monoatomique cubique à faces centrées (*cfc*), composée d'éléments du groupe IV. Pour former une structure sphalérite, les éléments du groupe IV sont remplacés par des éléments des groupes II et VI, respectivement. L'étape suivante est un remplacement ordonné de l'élément du groupe II par des éléments des groupes I et III. En conséquence, la maille unitaire est doublée dans la direction \vec{c} . Toutes les structures dérivées de la structure diamant font partie de la famille dite "adamantine" [60], l'évolution structurale est présentée dans la figure I.16.

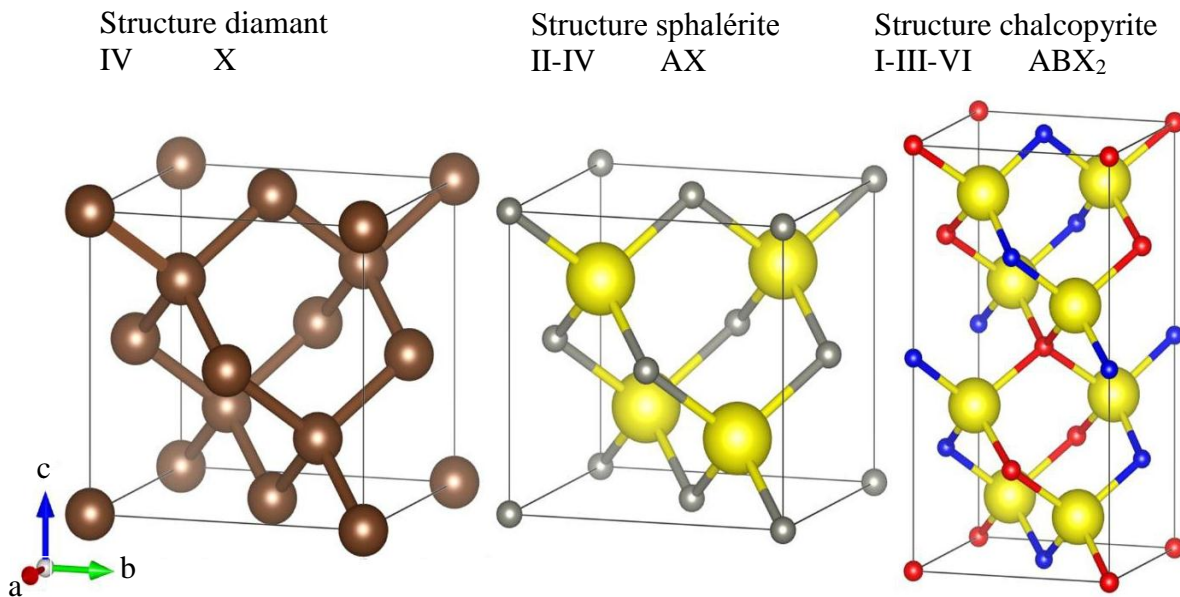


Figure I.16: Schéma de l'évolution structurale du diamant à la chalcopyrite [61]. Les chiffres romains indiquent l'état de valence des cations et des anions. Les anions sont de grosses sphères (carbone brun, soufre jaune) et les cations sont représentés sous forme de petites sphères (gris-zinc, bleu-gallium et rouge-cuivre)

Dans la structure chalcopryrite, l'élément du groupe I occupe la position 4a Wyckoff (0, 0, 0), l'élément du groupe III occupe la position Wyckoff 4b (0, 0, 0.5) et les anions sont situés en position 8d Wyckoff (x , 0.25, 0.125) [60]. La coordonnée x de l'anion n'est pas fixée par symétrie, elle varie en fonction de la composition chimique du matériau de chalcopryrite. Dans la littérature, la position de l'anion x est appelé distorsion tétragonale u . La distorsion tétragonale u est définie comme suit l'écart de la position x de l'anion par rapport à sa position idéale ($u = |0.25 - x|$).

I.1.8 Propriétés fondamentales du $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

I.1.8.1 Propriétés structurales

I.1.8.1.1 La structure

Le composé CuGaTe_2 et ses différents alliages $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ sont des matériaux semi-conducteurs qui cristallisent dans la structure chalcopryrite. Comme la plupart des composés I-III-VI₂, ils cristallisent dans la structure chalcopryrite tétragonale avec le groupe spatial $\bar{I}42d$ (N° 122), et sont des analogues chimiques des semi-conducteurs II-VI. Le tableau I.2 présente les paramètres de maille a et c et la distorsion c/a des composés ternaires CuGaTe_2 , CuAlTe_2 et de quaternaire $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$:

Composé	a (Å)	c (Å)	c/a	Réf
CuGaTe_2	6.016	11.942	1.808	[62]
	6.021	11.963	1.986	[63]
$\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$	5.92	11.25	1.90	[64]
CuAlTe_2	5.62	12.45	2.21	[65]
	5.964	11.78	1.97	[66]

Tableau I.2. Valeurs de paramètres de mailles de la littérature.

L'incorporation d'Al au système ternaire CuGaTe_2 peut modifier la structure électronique de bande, la concentration des porteurs, les réactions chimiques et les mécanismes de croissance. Dans le $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, les sites des atomes du groupe III sont occupés par des atomes de Ga ou d'Al, dans des proportions dépendant de la composition atomique $x = [\text{Al}]/([\text{Al}]+[\text{Ga}])$ de l'alliage.

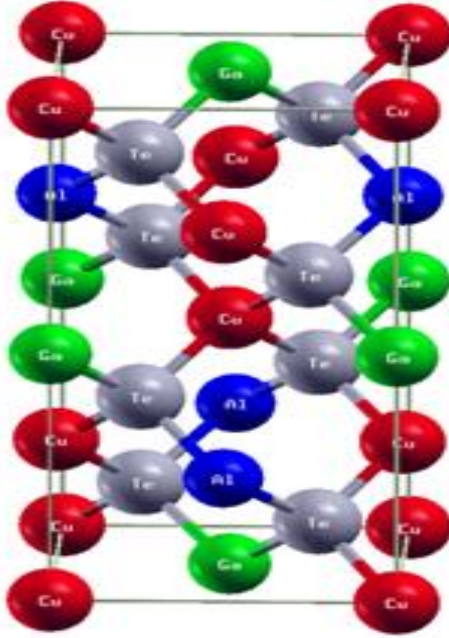


Figure I.17: Structure cristalline du $\text{Cu}(\text{Al,Ga})\text{Te}_2$

La figure I.18 montre les variations des paramètres de maille a et c de cristal $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Suite à la substitution des atomes plus petits d'Al à la place des atomes de Ga, ces paramètres diminuent quasi-linéairement avec la composition x d'Al. Lorsque cette quasi-linéarité est respectée, on dit que la loi de Vegard [67] est vérifiée, et donc que ces composés peuvent être assimilés à des solutions solides.

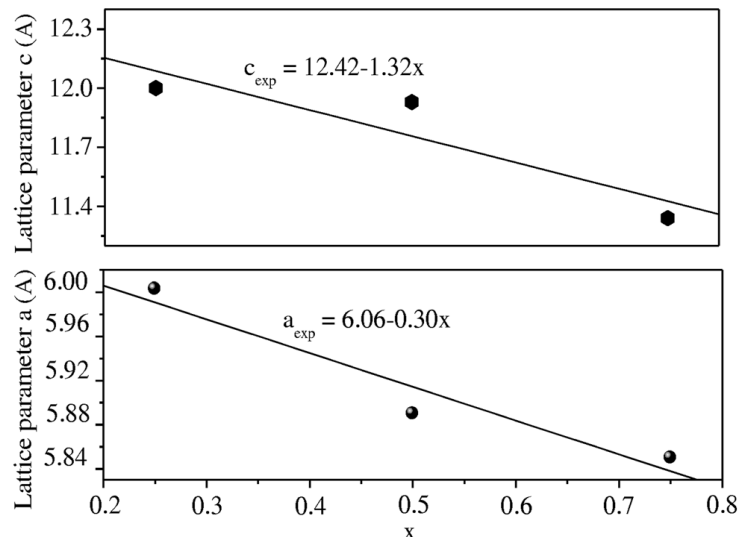


Figure I.18: Variation des paramètres de maille a et c du cristal $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction de la composition x [68]

I.1.8.1.2 Diagrammes compositionnels

A. Système ternaire Cu-Ga-Te

La figure I.19 montre la section isotherme du système ternaire Cu-Ga-Te à 923 K superposée aux compositions nominales des alliages [69]. Ainsi, 34 alliages ternaires Cu-Ga-Te ont été préparés et équilibrés thermiquement pour illustrer les relations de phase du système ternaire Cu-Ga-Te à 923 K. En plus des compositions nominales des alliages ternaires Cu-Ga-Te, le tableau I.19 résume également les compositions des phases d'équilibre de chaque alliage, indiquées par les triangles rouges dans la figure I.19. Selon les compositions d'équilibre de divers alliages équilibrés thermiquement, le régime d'homogénéité de la phase ternaire CuGaTe_2 à 923 K correspond à 48.0 - 53.0 at % Te et 25.0 - 30.0 at % Cu.

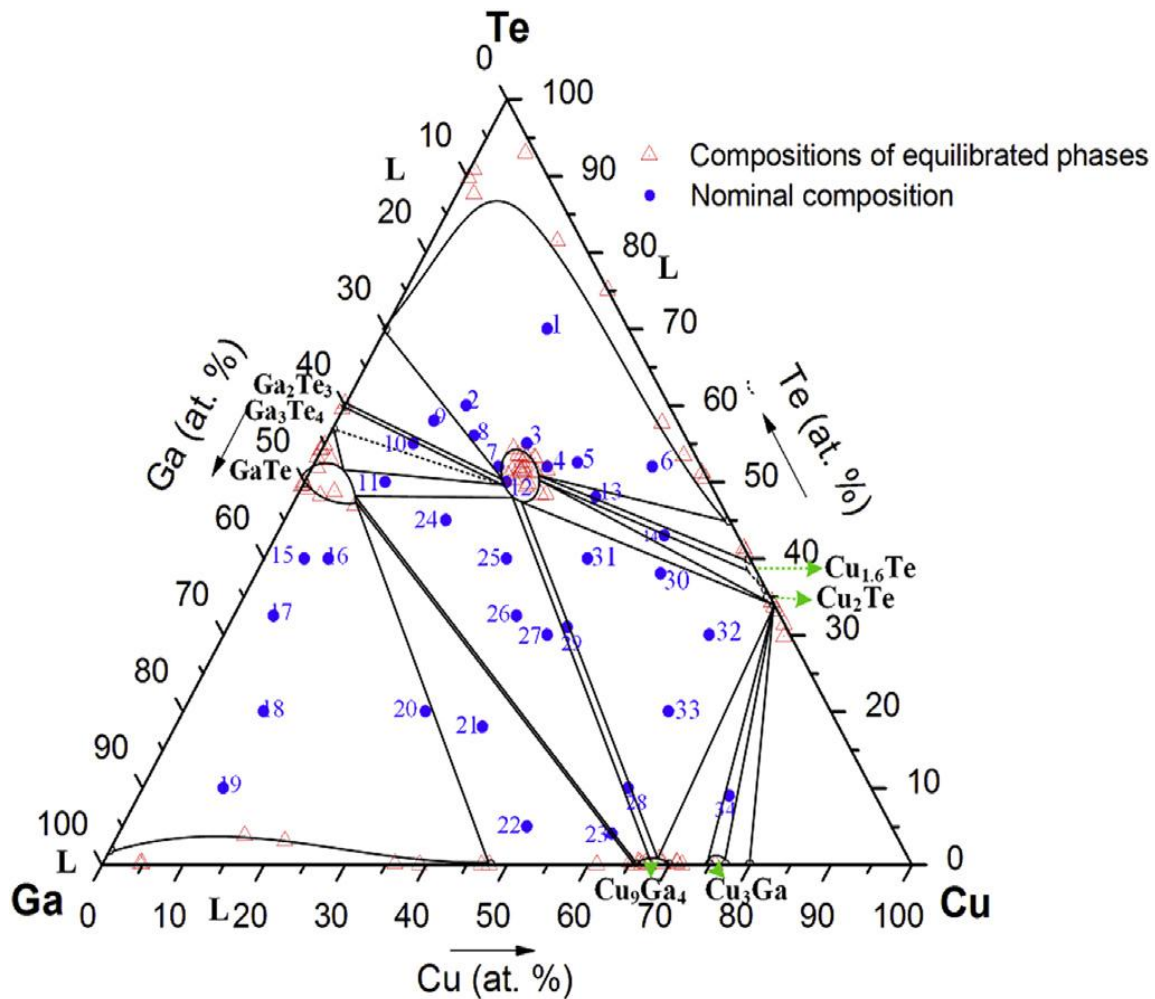


Figure I.19: Section isotherme du système ternaire Cu-Ga-Te à 923 K superposée aux compositions nominales des alliages [69]

N° de phase	Composition nominal (at%)			Phase équilibre	Composition de phase équilibre (at%)		
	Cu	Ga	Te		Cu	Ga	Te
1	20.0	10.0	70.0	CuGaTe ₂	25.2	21.4	53.4
				Liquide			
2	15.0	25.0	60.0	CuGaTe ₂	25.0	23.5	51.5
				Liquide			
3	25.0	20.0	55.0	CuGaTe ₂	25.9	23.9	50.2
				Liquide			
4	29.0	19.0	52.0	CuGaTe ₂	27.8	22.8	49.4
				Liquide			
5	32.5	15.0	52.5	CuGaTe ₂	25.7	21.7	52.6
				Liquide			
6	42.0	6.0	52.0	CuGaTe ₂	27.1	19.9	53.0
				Liquide			
7	23.0	25.0	52.0	CuGaTe ₂	24.7	21.8	53.5
				Liquide			
8	18.0	26.0	56.0	CuGaTe ₂	23.7	22.0	54.3
				Liquide			
9	12.0	30.0	58.0	CuGaTe	26.1	22.4	51.5
				Ga ₂ Te ₃	0.0	39.8	60.2
				Liquide	0.5	9.8	89.7
10	11.0	34.0	55.0	CuGaTe ₂	25.8	20.9	53.3
				Ga ₂ Te ₃	0.0	40.5	59.5
11	10.0	40.0	50.0	CuGaTe ₂	26.2	22.5	51.3
				GaTe	0.0	50.1	49.9
12	25.0	25.0	50.0	CuGaTe ₂	24.8	24.4	50.8
13	37.0	15.0	48.0	CuGaTe ₂	26.9	19.9	53.2
				Cu _{1.6} Te	59.1	0.1	40.8
				Liquide	48.6	0.3	51.1
14	48.0	9.0	43.0	CuGaTe ₂	26.1	22.1	51.8
				Cu ₂ Te	66.9	0.0	33.1
				Cu _{1.6} Te	58.7	0.0	41.3
15	5.0	55.0	40.0	GaTe	0.9	50.1	49.0
				Liquide	5.0	94.9	0.1
16	8.0	52.0	40.0	GaTe	0.1	45.6	54.3
				Liquide	36.2	63.7	0.1
17	5.0	62.5	32.5	GaTe	0.3	50.1	49.6
				Liquide	4.7	95.2	0.1
18	10.0	70.0	20.0	GaTe	0.0	50.6	49.4
				Liquide	21.1	75.8	3.1
19	10.0	80.0	10.0	GaTe	0.0	46.8	53.2
				Liquide	15.8	80.4	3.8
20	30.0	50.0	20.0	GaTe	0.0	45.9	54.1
				Liquide	39.3	60.7	0.0
21	38.0	44.0	18.0	GaTe	0.2	45.0	54.8
				Cu ₉ Ga ₄	65.5	34.5	0.0
				Liquide	46.9	53.1	0.0
22	50.0	45.0	5.0	GaTe	0.8	47.4	51.8
				Cu ₉ Ga ₄	61.2	38.8	0.0

				Liquide	47.9	52.1	0.0
23	61.0	35.0	4.0	GaTe	2.9	48.9	48.2
				Cu ₉ Ga ₄	66.7	33.3	0.0
24	20.0	35.0	45.0	CuGaTe ₂	26.5	22.0	51.5
				Cu ₉ Ga ₄	66.3	33.4	0.3
				GaTe	2.1	50.5	47.4
25	30.0	30.0	40.0	CuGaTe ₂	25.7	22.5	51.8
				Cu ₉ Ga ₄	65.1	34.6	0.3
				GaTe	4.4	46.9	48.7
26	35.0	32.5	32.5	CuGaTe ₂	26.2	22.7	51.1
				Cu ₉ Ga ₄	67.1	32.7	0.2
				GaTe	1.9	45.2	52.9
27	40.0	30.0	30.0	CuGaTe ₂	26.0	22.4	51.6
				Cu ₉ Ga ₄	66.1	33.6	0.3
				GaTe	7.9	45.2	46.9
28	60.0	30.0	10.0	CuGaTe ₂	30.7	20.9	48.4
				Cu ₉ Ga ₄	67.6	32.4	0.0
29	42.0	27.0	31.0	CuGaTe ₂	29.3	19.2	51.5
				Cu ₉ Ga ₄	68.5	30.8	0.7
30	50.0	12.0	38.0	CuGaTe ₂	27.8	22.4	49.8
				Cu ₉ Ga ₄	71.0	28.8	0.2
				Cu ₂ Te	66.2	0.1	33.7
31	40.0	20.0	40.0	CuGaTe ₂	27.9	20.7	51.4
				Cu ₉ Te ₄	70.9	28.8	0.3
				Cu ₂ Te	65.6	0.1	34.3
32	60.0	10.0	30.0	CuGaTe ₂	28.2	20.7	51.1
				Cu ₉ Ga ₄	69.3	30.6	0.1
				Cu ₂ Te	65.6	0.1	34.3
33	60.0	20.0	20.0	CuGaTe ₂	30.1	21.6	48.3
				Cu ₉ Ga ₄	71.7	28.3	0
				Cu ₂ Te	68.6	0	31.4
34	73.0	18.0	9.0	Cu ₃ Ga	75.8	24.2	0
				Cu ₂ Te	69.4	0.9	29.7

Tableau I.3. Composition nominale des alliages ternaires Cu-Ga-Te équilibrés à 923 K et leurs phases d'équilibre [69]

B. Diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Te-Ga₂Te₃

La figure I.20 montre le diagramme de phase du système Cu₂Te-Ga₂Te₃ [70]. Une région de faible solubilité des composants était évidente, qui présentait plusieurs transitions de phase solide-solide ; de manière analogue à d'autres systèmes similaires, une réaction de type eutectique s'est opérée dans cette région à environ 20 mole % de la composition de Ga₂Te₃. La phase chalcopirite apparaît dans un intervalle très étroit (au milieu), tandis que sur le côté droit, les structures de type sphalérite sont prédominantes. À 66.7 mole % de la composition Ga₂Te₃, la coïncidence des courbes liquidus-solidus était cohérente avec l'existence d'un composé fondant de

manière congruente (874 ± 3) °C de la composition $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$. Dans la région restante, la solubilité est totale ; les courbes liquidus-solidus diffèrent au maximum d'environ 30 °C et se rapprochent l'une de l'autre à mesure que la quantité de Ga_2Te_3 augmente.

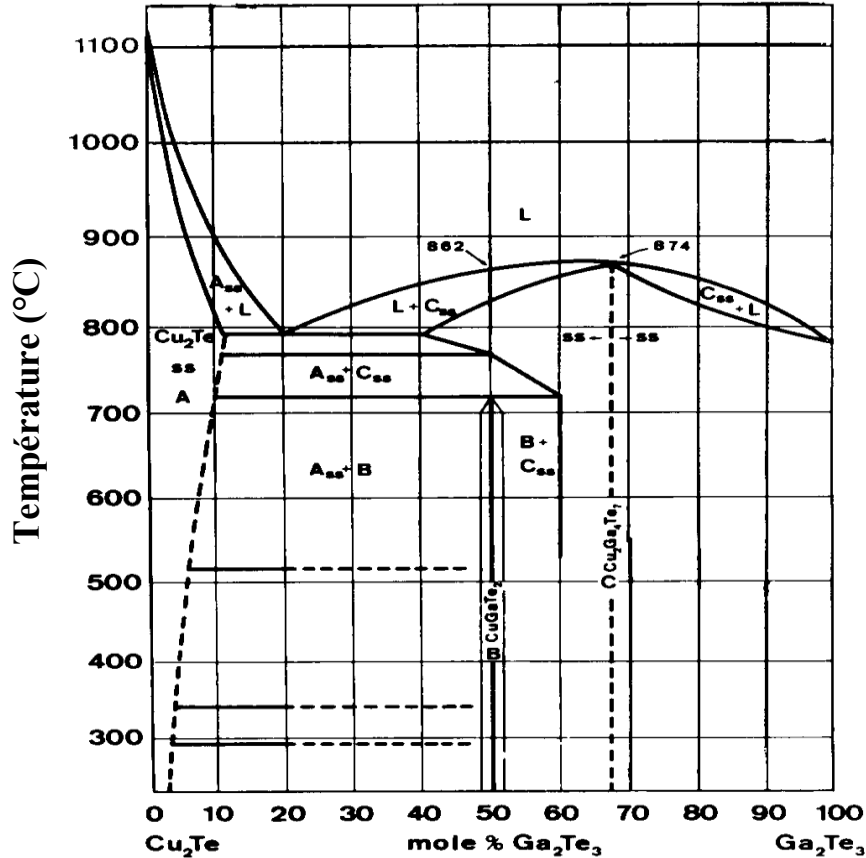


Figure I.20: Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ [70]

C. Diagramme de phase du système $\text{CuGaTe}_2-\text{CuAlTe}_2$

Le diagramme de phase du système $\text{CuGaTe}_2-\text{CuAlTe}_2$ est présenté dans la figure I.21[71]. Ce diagramme a une forme typique pour les systèmes à transformation polymorphe à l'état solide. Comme la majorité des diagrammes de matériaux I-III-VI₂, il est caractérisé par un petit intervalle de cristallisation. Les courbes du solidus et du liquidus sont concaves par rapport à l'axe des abscisses. Le diagramme de phase a été utilisé pour la croissance des cristaux par la méthode Bridgman. Les composants métalliques (cuivre, aluminium et gallium) ont été chargés dans un tube de quartz graphité, qui a été placé à l'une des extrémités d'une ampoule. Dans l'autre extrémité de l'ampoule, on a placé du tellure en quantité suffisante pour produire une pression de vapeur de 100 kPa. Après avoir été évacuée et scellée, l'ampoule a été placée dans un four à deux zones.

La température de la zone à haute température (zone de croissance), était maintenue à 20-40 K au-dessus du point de fusion (pour les composés constitutifs) ou au-dessus du liquidus (pour les alliages). La température de la zone à basse température (source de tellure) a été augmentée à une vitesse de 100 K/h jusqu'à 1000 K/h et maintenue à ce niveau pendant trois heures pour permettre une réaction entre les composants métalliques et le tellure. Ensuite, la matière fondue a été solidifiée de manière directionnelle en abaissant la température de la zone de croissance à un taux de 2-3 K/h jusqu'à 950 K. Afin de les homogénéiser, les lingots ont été recuits à cette température.

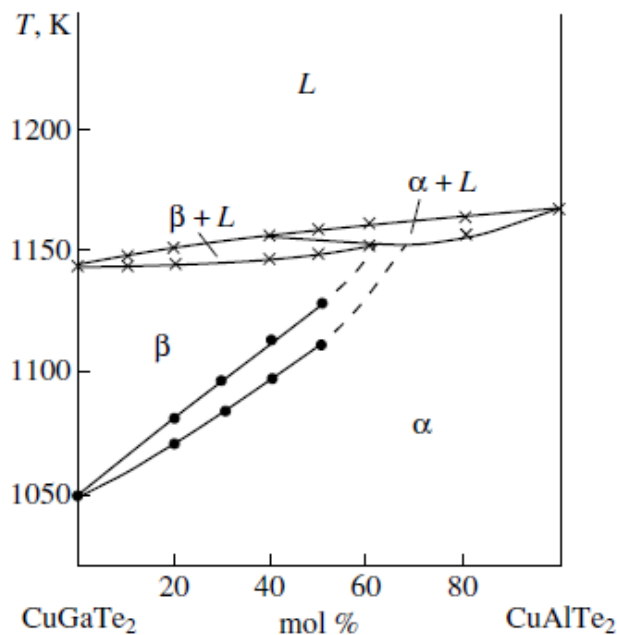


Figure I.21: Diagramme de phase du système $\text{CuGaTe}_2\text{-CuAlTe}_2$ [71]

I.1.8.2 Structure des bandes d'énergies

La structure des bandes d'énergie des composés ternaires Cu-III-VI_2 , comme le CuInSe_2 , CuGaTe_2 et le CuAlTe_2 , se caractérise par :

- Une maille élémentaire composée de huit atomes avec moins d'éléments de symétrie par rapport aux semi-conducteurs binaires II-VI des structures ZnS , avec une distorsion des tétraèdres en particulier.
- L'intervention des orbitales « d » du cuivre (Cu) dans les liaisons hybrides avec les états « s » et « p » de l'anion (Se dans le cas du CuInSe_2).

En utilisant la compréhension des structures des composés binaires, les théories de H. Neumann [72] et de J. L. Shay et al. [73] ont tenté de définir la structure de la bande d'énergie des composés chalcopyrites du groupe Cu-III-VI₂.

La figure I.22 montre le modèle de structure établi à partir de ces théories. Il prévoit trois transitions directes A, B et C de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces transitions provenant de la triple levée de dégénérescence de la bande de valence, due à l'action du champ cristallin (Δ_{cf}) et à l'interaction spin-orbite (Δ_{so}).

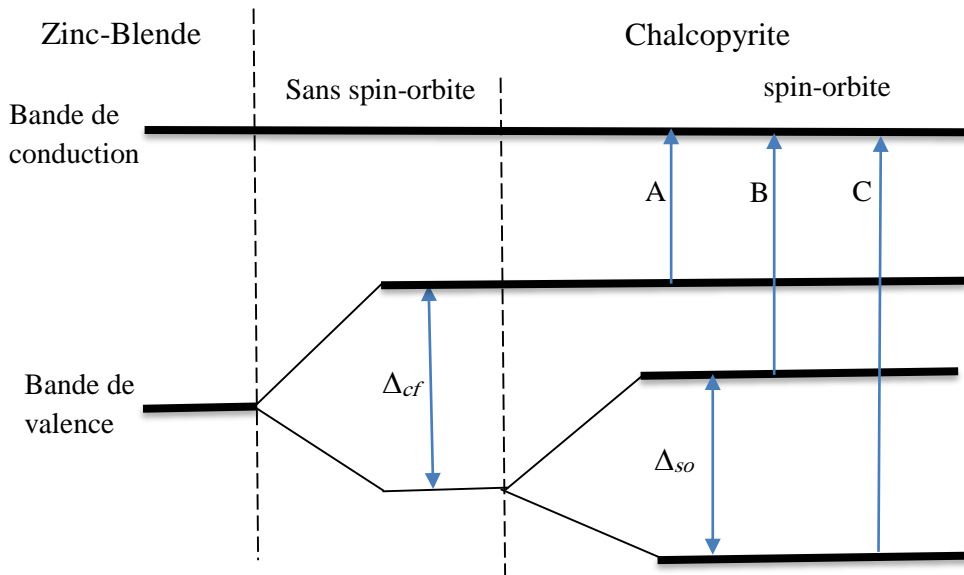


Figure I.22: Structure de bande d'un composé ternaire Cu-III-VI₂ de structure chalcopyrite

Le tableau I.4 regroupe les valeurs expérimentales des trois transitions pour quelques composés chalcopyrites et les paramètres Δ_{cf} et Δ_{so} correspondants.

Matériau	E_A (eV)	E_B (eV)	E_C (eV)	$-\Delta_{cf}$ (eV)	Δ_{so} (eV)	Réf
CuInSe ₂	0.99	1.04	1.22	0.07	0.20	[74]
CuGaSe ₂	1.68	1.78	1.98	0.13	0.23	[74]
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂	1.25	1.35	1.50	0.13	0.18	[74]
CuGaTe ₂	1.22	1.28	1.42	0.45	0.08	[75]
CuAlSe ₂	2.66	2.78	2.91	0.14	0.16	[76]

Tableau I.4: Paramètres de bande de valence déterminés expérimentalement de certains composés chalcopyrites et les paramètres Δ_{cf} et Δ_{so} correspondants

I.1.8.3 Propriétés optiques

Les semi-conducteurs I-III-VI₂ à base de chalcopyrite, en particulier CuInSe₂, CuInS₂ et CuGaInS₂, ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs rendements élevés de conversion des cellules photovoltaïques et leurs coefficients d'absorption optique très élevé (10⁴ à 10⁵ cm⁻¹). La recherche pour améliorer le rendement de ces composés chalcopyrites a donc été étendue à d'autres composés moins explorés. Le CuGaTe₂ est également un composé similaire qui possède une bande interdite directe de 1.23 eV et des propriétés appropriées pour son utilisation en tant qu'absorbeur pour la conversion de l'énergie solaire. Les propriétés physiques des monocristaux de CuGaTe₂ ont été étudiées par de nombreux chercheurs, mais les informations rapportées sont comparativement limitées en ce qui concerne les films minces de CuGaTe₂. De plus, le facteur de puissance de CuGaTe₂ peut être amélioré par dopage pour modifier la structure de la bande. Par exemple; Bodnar [71], ont rapporté que la bande interdite de CuGaTe₂ peut être améliorée efficacement par la substitution partielle de Ga par Al.

Le coefficient d'absorption α est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1+R^2)}{2T} + \left(\frac{(1+R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right\} \quad (\text{II.4})$$

Où : d est l'épaisseur, T la transmission et R la réflectivité de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption α est lié à la bande d'énergie E_g et à l'énergie des photons incidents suivant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{II.5})$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite, A est une constante, h est la constante de Planck, ν est la fréquence d'irradiation et $n = 1/2, 3/2$ et 2 correspondant respectivement à une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise.

La substitution des atomes de Ga par des atomes d'Al est bénéfique, notamment parce qu'elle favorise le dopage p du matériau en augmentant l'énergie de formation de défauts donneurs [77,78] et elle permet de varier la bande interdite du matériau. Selon la valeur de la concentration d'Al, $x = [\text{Al}]/([\text{Al}]+[\text{Ga}])$, le gap peut prendre des valeurs comprises entre 1.23 eV et 2.06 eV, qui correspondent au gap du CuGaTe₂ et du CuAlTe₂, respectivement. En effet, lorsque ce rapport

augmente, la valeur du niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence diminue légèrement tandis que la valeur du minimum de la bande de conduction et la valeur de la bande interdite augmentent, ce qui augmente la tension du circuit ouvert des cellules. Les dépendances de la composition $E_g(x)$ de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (figure I.23) sont non linéaires, typiques des solutions solides basées sur des composés II-VI, III-V et I-III-VI₂.

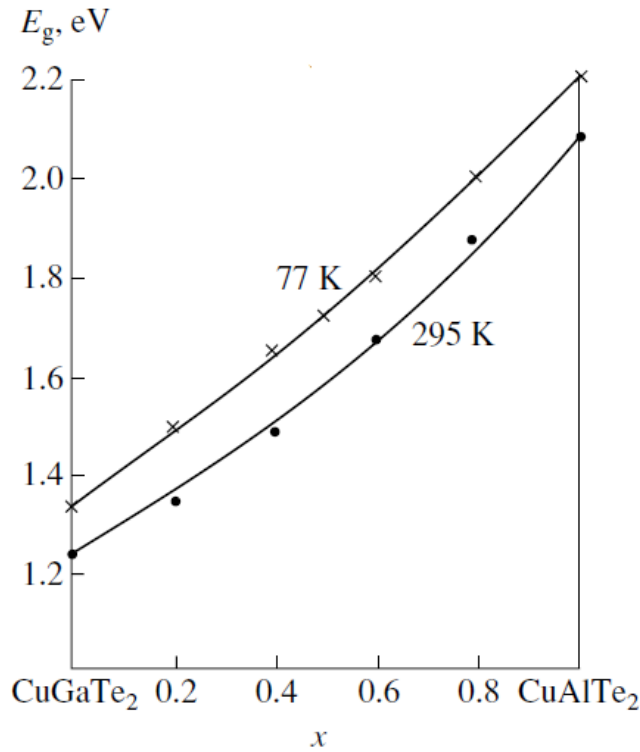


Figure I.23: Variations de E_g en fonction de la composition pour les solutions solides de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ à (a) 80 et (b) 295 K [71]

Les valeurs E_g de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est liée à x par l'équation quadratique de la forme [79]:

$$E_g = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2 \quad (\text{II.6})$$

Où E_A et E_B sont les bandes interdites du CuGaTe_2 et du CuAlTe_2 , respectivement, et c est un paramètre caractérisant la déviation de $E_g(x)$ par rapport à la linéarité à $x = 0.5$:

$$c = 4\Delta E(x = 0.5), \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0.5)$$

La figure I.23 montre que les données expérimentales sont bien ajustées par l'équation (II.6). Les déviations de $E_g(x)$ par rapport à la linéarité peuvent être interprétées dans le modèle diélectrique proposé par Van Vechten et Bergstresser [79] et dans le modèle pseudo-potentiel [80,81]. Dans le premier modèle, les déviations des valeurs $E_g(x)$ pour les solutions solides par rapport à la linéarité sont principalement dues aux fluctuations du potentiel cristallin liées à la distribution aléatoire des atomes de soluté. Dans cette dernière approche, les déviations par rapport à la linéarité sont attribuées à la non-linéarité du champ cristallin. Les équations les mieux ajustées pour $E_g(x)$ à 80 et 295 K sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E_g^{80}(x) &= 1.25 + 0.51x + 0.3x^2, \\ E_g^{295}(x) &= 1.33 + 0.71x + 0.14x^2 \end{aligned} \tag{II.8}$$

I.1.8.4 Généralités sur les éléments de base

Dans le tableau I.5 nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, Ga, Al et Te, utilisés dans la synthèse de matériaux $\text{Cu}(\text{Al,Ga})\text{Te}_2$.

Paramètres	Cu	Ga	Al	Te
Masse atomique (g / mole)	63.546	69.723	26.981	127.60
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ne] 3s ² 3p ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Densité à 300 k (g / cm ³)	8.96	5.91	2.7	6.24
Température de fusion (°C)	1084.62	29.76	660.32	449.51
Température d'ébullition (°C)	2562	2400	2 519	988
Conductivité électrique (cm.Ω)	59.6×10 ⁶	6.78×10 ⁶	37.7×10 ⁶	200
Rayon atomique (pm)	135	122	125	140

Tableau I.5. Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Ga, Al et Te

I.1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu de l'histoire de l'énergie photovoltaïque et les principes de base du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Nous avons montré l'intérêt pour l'énergie photovoltaïque dans les années à venir et présenté la technologie des différentes générations des cellules photovoltaïques. Au niveau économique, différentes

technologies des cellules photovoltaïques ont été présentées en détail, et un intérêt a été suscité pour la production de cellules photovoltaïques à base de matériaux chalcopyrites Cu-III-VI₂ en couche mince, en particulier CuInGaSe₂. Cette étude nous permet de démontrer clairement que le semi-conducteur CuAlGaTe₂ de structure chalcopyrite, est également un matériau alternatif prometteur au CuInGaSe₂ dans les cellules photovoltaïques.

Références

- [1] M. Ghouchani, M. Taji, A.S. Cheheltani, M.S. Chehr, Developing a perspective on the use of renewable energy in Iran, *Technol. Forecast. Soc. Change.* 172 (2021) 121049.
- [2] P.F. Borowski, Significance and directions of energy development in African countries, *Energies.* 14 (2021) 4479.
- [3] Hou, Wenjing, et al. The applications of polymers in solar cells: A review. *Polymers* 11.1 (2019) 143.
- [4] S. Vaclav, Energy transitions: global and national perspectives, *BP Stat. Rev. World Energy.* (2017).
- [5] H.E. Murdock, D. Gibb, T. Andre, J.L. Sawin, R. Adib, A. Brown, H. Lucas, F. Sverrisson, F. Appavou, B. Epp, *Renewables 2019 global status report. Perspectives on the global renewable energy transition-Takeaways* (2019).
- [6] C. Riordan, R. Hulstron, What is an air mass 1.5 spectrum (solar cell performance calculations), in: *IEEE Conf. Photovolt. Spec, IEEE,*(1990)1085–1088.
- [7] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. Van Swaaij, M. Zeman, *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*, Bloomsbury Publishing, (2016).
- [8] V. Petrova-Koch, Milestones of solar conversion and photovoltaics, in: *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*, Springer, (2020) 1–7.
- [9] P. Hersch, K. Zweibel, *Basic photovoltaic principles and methods*, Solar Energy Research Inst., Golden, CO (USA), (1982).
- [10] E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 80 (2003) 465–472.
- [11] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519.
- [12] F. Alharbi, J.D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim, R.D. Miller, Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials, *Renew. Energy.* 36 (2011) 2753–2758.

- [13] T. Nozawa, Y. Arakawa, Detailed balance limit of the efficiency of multilevel intermediate band solar cells, 171108 (2014) 1–4.
- [14] A. Lecomte, Modélisation des défauts et des propriétés de transport au sein de semi-conducteurs à base de Sb_2Se_3 pour le photovoltaïque, (2019).
- [15] M. Bliss, T. Betts, R. Gottschalg, E. Salis, H. Müllejjans, S. Winter, I. Kroeger, K. Bothe, D. Hinken, J. Hohl-Ebinger, Interlaboratory comparison of short-circuit current versus irradiance linearity measurements of photovoltaic devices, *Sol. Energy*. 182 (2019) 256–263.
- [16] N. NREL, Research cell efficiency records, (2019).
- [17] Y. Zhang, N. Stokes, B. Jia, S. Fan, M. Gu, Towards ultra-thin plasmonic silicon wafer solar cells with minimized efficiency loss, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–6.
- [18] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, *Solar cells: materials, manufacture and operation*, Academic Press, (2012).
- [19] Bertolli, Michael. *Solar cell materials*. Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville (2008).
- [20] A. Mohammad Bagher, Types of Solar Cells and Application, *Am. J. Opt. Photonics*. 3 (2015) 94.
- [21] B. Srinivas, S. Balaji, M. Nagendra Babu, Y.S. Reddy, Review on present and advance materials for solar cells, *Int. J. Eng. Res.* 3 (2015) 178–182.
- [22] P.C. Choubey, A. Oudhia, R. Dewangan, A review: Solar cell current scenario and future trends, *Recent Res. Sci. Technol.* 4 (2012).
- [23] A. Richter, M. Hermle, S.W. Glunz, Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells, *IEEE J. Photovoltaics*. 3 (2013) 1184–1191.
- [24] P. Sharma, P. Goyal, Evolution of PV technology from conventional to nano-materials, *Mater. Today Proc.* 28 (2020) 1593–1597.
- [25] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, SpringerBriefs Appl. Sci. Technol. (2016) 189.
- [26] J. Pastuszak, P. Węgierek, Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development, *Materials*. 15.16 (2022) 5542.
- [27] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: An overview, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12 (2004) 69–92.
- [28] M. Imamzai, M. Aghaei, Y.H.M. Thayoob, M. Forouzanfar, A review on comparison between traditional silicon solar cells and thin-film CdTe solar cells, in: *Proc. Natl. Grad. Conf. (Nat-Gr)*, (2012) 1–5.
- [29] M.A. Maehlum, Energy informative the homeowner’s guide to solar panels, best thin film

- solar panels-Amorphous, cadmium telluride or CIGS, Last Updat. 6 (2015).
- [30] X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Sol. Energy*. 77 (2004) 803–814.
- [31] Solar, First. First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record. Krum, Steve (2014).
- [32] T.W. Kim, S. Uchida, Role of FIB and TEM in organo-halide perovskite solar cell observations, *Hitachi Sci. Instrum. News*. 13 (2019) 1–7.
- [33] B. Ganesh, Y.V. Supriya, G. Vaddeswaram, Recent advancements and techniques in manufacture of solar cells: organic solar cells, *Int. J. Electron. Comput. Sci. Eng.* 2 (2013) 565–573.
- [34] A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, Polymer-based solar cells, *Mater. Today*. 10 (2007) 28–33.
- [35] F. Wudl, G. Srdanov, Conducting polymer formed of poly (2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene). U.S. Patent No. 5,189,136.23 Feb. (1993).
- [36] S. Suhaimi, M.M. Shahimin, Z.A. Alahmed, J. Chyský, A.H. Reshak, Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2859–2871.
- [37] A.M. Bagher, M.M.A. Vahid, M. Mohsen, Types of solar cells and application, *Am. J. Opt. Photonics*. 3 (2015) 94–113.
- [38] W.A. Badawy, A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots, *J. Adv. Res.* 6 (2015) 123–132.
- [39] M. BELARBI, Contribution à la modélisation des paramètres électriques et optiques des cellules solaires sensibilisées par colorant, et confrontation aux mesures expérimentales. Diss. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.(2016).
- [40] D. Shi, Y. Zeng, W. Shen, Perovskite/c-Si tandem solar cell with inverted nanopramids: realizing high efficiency by controllable light trapping, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10.
- [41] J. Tian, G. Cao, Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells, *Nano Rev.* 4 (2013) 22578.
- [42] D. Bera, L. Qian, T.K. Tseng, P.H. Holloway, Quantum dots and their multimodal applications: a review, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 2260–2345.
- [43] K.E. Jasim, Quantum dots solar cells, *Sol. Cells-New Approaches Rev.* 1 (2015) 303–331.
- [44] Sharma, Divya, Rajesh Mehra, and Balwinder Raj. Comparative analysis of photovoltaic technologies for high efficiency solar cell design. *Superlattices and Microstructures* 153 (2021) 106861.
- [45] H. Gao, R. Yang, Y. Zhang, Improving radiation resistance of GaInP/GaInAs/Ge triple-

- junction solar cells using GaInP back-surface field in the middle subcell, *Materials*. 13 (2020) 1958.
- [46] M. V Dambhare, B. Butey, S. V Moharil, Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, (2021) 12053.
- [47] A.A.F. Husain, W.Z.W. Hasan, S. Shafie, M.N. Hamidon, S.S. Pandey, A review of transparent solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 779–791.
- [48] D. Sharma, R. Mehra, B. Raj, Comparative analysis of photovoltaic technologies for high efficiency solar cell design, *Superlattices Microstruct.* 153 (2021) 106861.
- [49] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York. (1980).
- [50] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 %, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 10 (2016) 583–586.
- [51] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, Properties of 19.2 % efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11 (2003) 225–230.
- [52] Aldrin, Antony, and M. K. Jayaraj. Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides. Diss. Department of Physics, (2004).
- [53] R.N. Bhattacharya, M.A. Contreras, G. Teeter, 18.5 % copper indium gallium diselenide (CIGS) device using single-layer, chemical-bath-deposited ZnS (O, OH), *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L1475.
- [54] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11 (2003) 437–443.
- [55] A. Rockett, R.W. Birkmire, CuInSe₂ for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) R81–R97.
- [56] S. Siebentritt, Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells, *Thin Solid Films*. 403 (2002) 1–8.
- [57] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper, Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS₂ and CuInS₂, *Phys. Rev. B.* 4 (1971) 2463.
- [58] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells, *Sol. Energy*. 130 (2016) 139–147.

- [59] L. Pauling, L.O. Brockway, The crystal structure of chalcopyrite CuFeS_2 , *Zeitschrift Für Krist. Mater.* 82 (1932) 188–194.
- [60] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Störger, Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 271 (1953) 153–170.
- [61] S. Schorr, Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5985–5991.
- [62] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G.J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, Chalcopyrite CuGaTe_2 : A High-Efficiency Bulk Thermoelectric Material, (2012) 1–5.
- [63] J. Zhang, X. Qin, D. Li, C. Song, X. Zhu, Y. Liu, H. Xin, L. Chen, T. Zou, Intermetallics Enhanced thermoelectric performance of CuGaTe_2 by Gd-doping and Te incorporation, 60 (2015) 45–49.
- [64] J. Shewchun, J.J. Loferski, R. Beaulieu, G.H. Chapman, B.K. Garside, The $\text{A}_{11-x}\text{BI}_y\text{C}_{\text{III}}\text{D}_{\text{VI}2-x}\text{EV}_{\text{I}2}$ (1–x) pentenary alloy system and its application to photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 6978–6985.
- [65] T. Bekkay, M. Boustani, K. El Assali, A. Khiara, J.C. Bernède, J. Pouzet, Structural and optical properties of CuAlTe_2 thin films prepared by RF. sputtering, *Int. J. Electron.* 92 (2005) 445–449.
- [66] J.E. Jaffe, A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 1882–1906.
- [67] L. Vegard, IV. Recent results of northlight investigations and the nature of the cosmic electric rays, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 42 (1921) 47–87.
- [68] M. Benabdeslem, H. Sehli, S. Rahal, N. Benslim, L. Bechiri, A. Djekoun, T. Touam, M. Boujnah, A. El Kenz, A. Benyoussef, Ab Initio Calculations and Experimental Properties of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ for Photovoltaic Solar Cells, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1035–1040.
- [69] H. Wu, Z. Dong, Acta Materialia Phase diagram of ternary Cu-Ga-Te system and thermoelectric properties of chalcopyrite CuGaTe_2 materials, *Acta Mater.* 118 (2016) 331–341.
- [70] A. Congiu, L. Garbato, P. Manca, Phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$ system and semiconducting properties of $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 293–299.
- [71] Bodnar, I. V. CuGaTe_2 – CuAlTe_2 System. *Inorganic materials* 39 (2003)10-14.
- [72] H. Neumann, Optical properties and electronic band structure of CuInSe_2 , *Sol. Cells.* 16 (1986) 317–333.
- [73] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, Electronic Structure of AgInSe_2 and CuInSe_2 , *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 4485.

- [74] V. V. Kindyak, A.S. Kindyak, V.F. Gremenok, I.A. Victorov, P-d hybridization of the valence bands in chalcopyrite laser-deposited Cu(In, Ga)Se₂ thin films, *Thin Solid Films*. 293 (1997) 75–77.
- [75] S.A.A.B.D. El-hady, Growth and Spectral Dependence of the Absorption Coefficient of CuGaTe₂, *Thin Films*, 601 (1995).
- [76] C.O. El Moctar, K. Kambas, S. Marsillac, A. Anagnostopoulos, J.C. Bernède, K. Benchouck, Optical properties of CuAlX₂ (X = Se, Te) thin films obtained by annealing of copper, aluminum and chalcogen layers sequentially deposited, *Thin Solid Films*. 371 (2000) 195–200.
- [77] S. Wei, A. Zunger, Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 3846–3856.
- [78] S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3199–3201.
- [79] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser, Electronic structures of semiconductor alloys, *Phys. Rev. B*. 1 (1970) 3351.
- [80] D. Jones, A.H. Lettington, Pseudopotential calculations of the band structure of GaAs, InAs and (GaIn) as alloys, *Solid State Commun.* 7 (1969) 1319–1322.
- [81] R. Hill, D. Richardson, The variation of energy gap with composition in ZnS-Te alloys, *J. Phys. C Solid State Phys.* 6 (1973) L115.

Chapitre II :

Méthodes expérimentales et théoriques

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales et théoriques utilisées au cours de ce travail. Dans la première partie, nous présentons les méthodes d'élaborations et les différentes techniques de caractérisations utilisées pour étudier nos matériaux $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x=0, 0.2, 0.4$ et 0.5) en poudre et en couche mince, Dans la deuxième, nous rappelons le principe la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) implémenté dans le code WIEN2K utilisé pour simuler les propriétés structurales et électroniques des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x=0, 0.5$ et 1).

II.1 Méthodes expérimentales

Pour obtenir des couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ par l'évaporation thermique, il est important dans un premier temps de synthétiser le matériau sous forme de poudre. Nous avons utilisé différents matériels pour l'élaboration de nos échantillons tels que le broyeur planétaire (composé sous forme de poudre) et le bâti d'évaporation thermique sous vide utilisé pour le dépôt de couches minces.

II.1.1 Élaboration des poudres nanostructurées par la mécanosynthèse

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature pour décrire le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse est un outil puissant pour produire des poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanical alloying). Parallèlement à la mécanosynthèse "directe", le broyage mécanique (Mechanical grinding), consiste à confiner des poudres (métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructure qui n'est pas nécessairement homogène.

II.1.1.1 La mécanosynthèse

Au cours des dernières décennies, le broyage est passé d'une technique de base consistant à réduire la taille des particules pour obtenir des poudres homogènes à une technique permettant de produire des matériaux améliorés ou de nouvelles phases [1].

La mécanosynthèse est une méthode de broyage à haute énergie qui traite la poudre à l'état solide. En utilisant ce processus, nous pouvons obtenir des phases cristallines ou nanocristallines métastables ainsi que des phases amorphes. Au cours des deux dernières décennies, de nombreuses recherches ont été menées sur les matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse, et leur compréhension a considérablement progressé, en particulier ces dernières années. Comme leur nom l'indique, ils sont des polycristaux monophasés ou multiphasés à granulométrie nanométrique (1 à 100 nm), de sorte qu'environ la moitié du matériau en volume est constituée de joints de grains ou d'interphases [2–5]. Cette technique permet de mélanger et de combiner des solides allant de l'échelle micrométrique d'une particule de poudre, tandis que les cristallites (grains qui composent la particule) sont réduits à une taille nanométrique, ce qui permet d'obtenir des matériaux nanostructures, comme est illustré sur la figure II.1 [1].

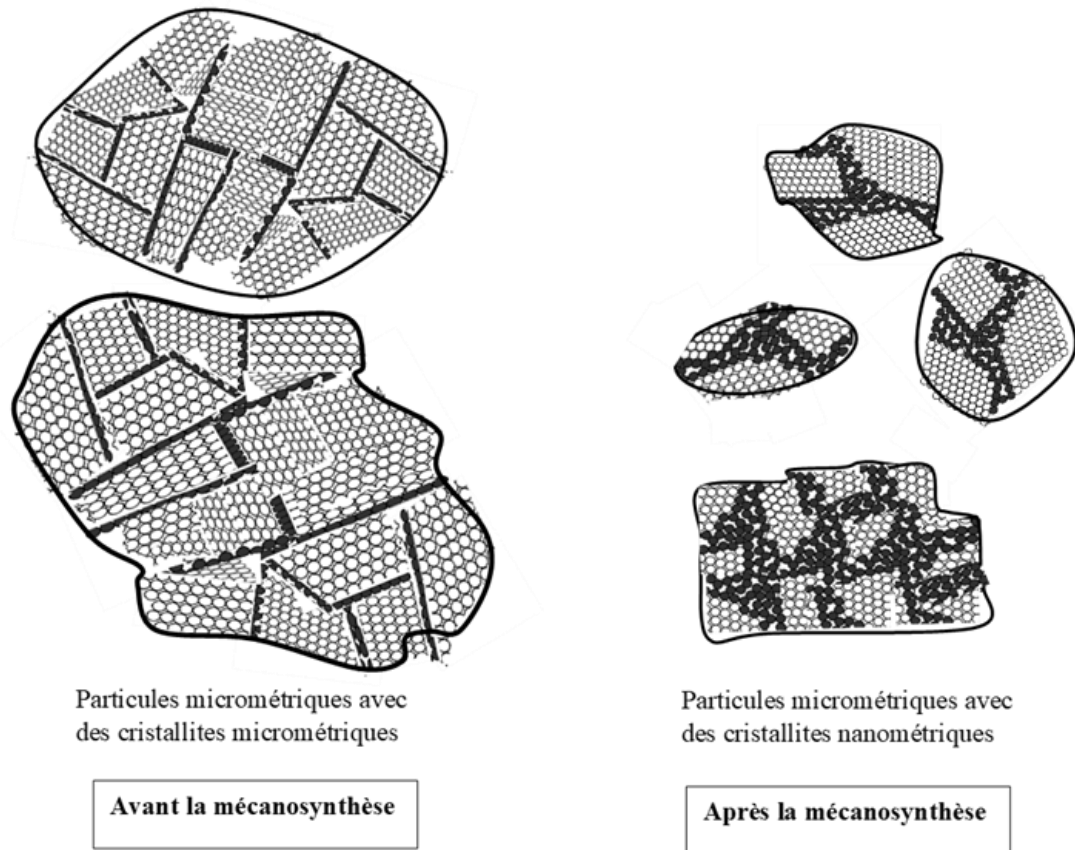


Figure II.1: Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains

II.1.1.2 Différents types de broyeurs

Il existe de nombreux types de broyeurs qui peuvent être utilisés aussi bien pour le broyage conventionnel que pour le broyage à très haute énergie. Nous avons choisi les plus couramment utilisés :

a) Broyeur attriteur ou à Friction

Le broyeur attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin [6] pour obtenir des alliages mécaniques. Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes reliées à un arbre central vertical rotatif. La capacité des broyeurs attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie entre 10 kg et 50 kg, et la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250 tr/min (voir [figure II.2a](#)).

b) Broyeur Horizontal

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes (ou tiges) sont placées dans un cylindre d'un diamètre supérieur à un mètre. Le broyeur horizontal peut traiter une grande quantité de poudre, de l'ordre d'une tonne. Cependant, il est beaucoup plus adapté à la production industrielle qu'à la recherche et au développement. Le cylindre tourne autour de son axe horizontal. Les effets combinés de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité font monter et descendre les billes (barres) sur les particules de poudre. Pour obtenir un broyage à très haute énergie avec un broyeur horizontal, il faut augmenter la durée du broyage. Une étude réalisée en 1993 par Yamada et Koch [7] sur ce sujet a montré que 20 minutes de broyage avec un broyeur vibrant SPEX est équivalent à 20 heures de broyage avec un attriteur (à faible énergie de broyage) et à quelques jours avec un broyeur horizontal (voir [figure II.2b](#)).

c) Broyeur à vibration ou vibratoire

Le broyeur vibratoire est constitué d'un bol soumis à des vibrations à très haute fréquence. Parmi ces types de broyeurs, on peut distinguer ceux qui ont un seul axe de vibration, contenant généralement une seule bille de broyage, et ceux qui vibrent à haute fréquence le long des trois axes. Il existe plusieurs modèles sur le marché, tels que Fritsch (pulverisette 0 ou pulverisette 23), Spex 8000 M Shaker mill (voir [figure II.2d1.2](#)).

d) Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire de ses jarres. Les jarres dans lesquelles sont placées les billes sont fixées à des supports rotatifs, qui sont montés sur un plateau

tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire α , le plateau de rayon R tourne avec une vitesse angulaire Ω . Dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire de la plaque est opposée à celle des jarres. Pour les broyeurs planétaires, il existe deux modes de broyage : par mode choc (impact) et par mode friction [8]. Dans le mode friction, la poudre est piégée entre billes-parois ou billes-billes, qui exercent sur elle des forces tangentielles et normales, induisant une réduction progressive de la friction de la surface de ses grains. Pour le mode par choc, les grains entrent en collision avec la paroi dont la cinétique est élevée et subit une fragmentation (voir figure II.2c).

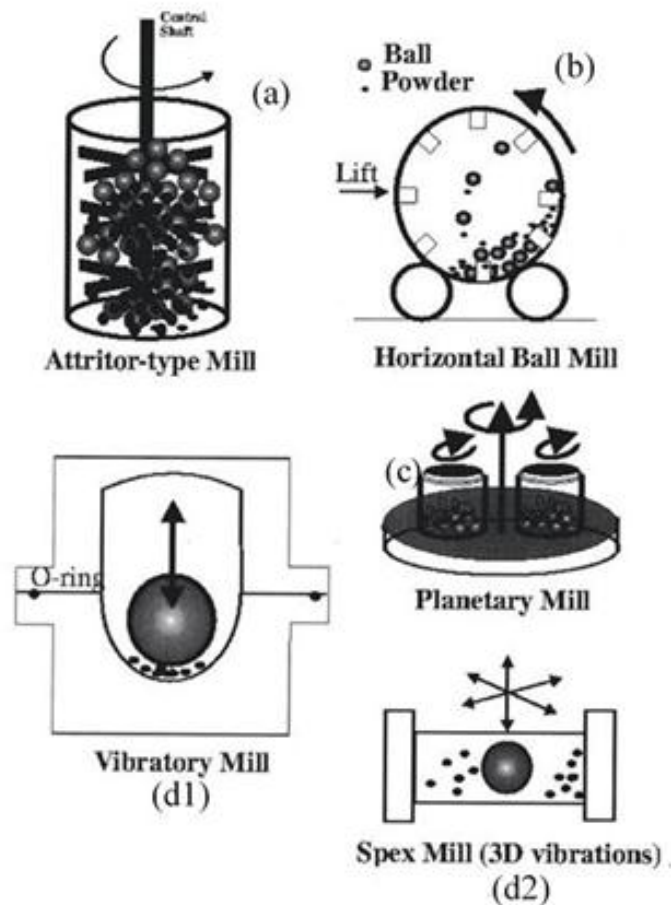


Figure II.2: Différents types de broyeurs [9]

II.1.1.3 Principe de la mécanosynthèse

Cette technique consiste à placer des "solides-solides" (généralement sous forme de poudre), des "solides-liquides" ou des "solides-gaz" et des outils de broyage (billes ou tiges en acier ou en tungstène) dans un récipient en acier inoxydable scellé (le scellage peut être effectué

sous différents milieux gazeux : air, argon...) et à broyer pendant une période de temps déterminée. Lors du broyage, les particules de poudre peuvent être coincées entre 2 billes ou entre une bille et les parois d'une jarre, et grâce à l'énergie fournie par le broyeur, les particules sont soudées entre elles, fracturées et ressoudées plusieurs fois (figure II.3) [5]. Dans le cas d'un mélange de deux produits ou plus, ceux-ci se mélangent et se lient au cours du processus de broyage pour produire un produit fini sous forme d'une poudre. Ce processus peut être divisé en trois étapes : au cours de la première étape, les particules se réarrangent et s'empilent, glissant les unes sur les autres avec un minimum de déformation et de fractures, ce qui induit à une réduction de la taille des particules ainsi la modification de leurs formes.

Dans un deuxième temps, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées sur les particules. Au cours de cette phase, le phénomène de collage (soudure à froid) est le plus important, ce qui entraîne une augmentation de la taille des particules de poudre en raison de l'agglomération. Dans le processus de mécanosynthèse, les températures peuvent varier de 60 °C à 300 °C, selon les matériaux broyés [5,10]. Cependant, le collage ou le soudage est appelé "soudage à froid" et ne peut pas dépasser 1000 °C, c'est pourquoi il ne peut pas être appelé "soudage à chaud". Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation supplémentaire et/ou une fragmentation des particules, résultant en une réduction de la taille des particules.

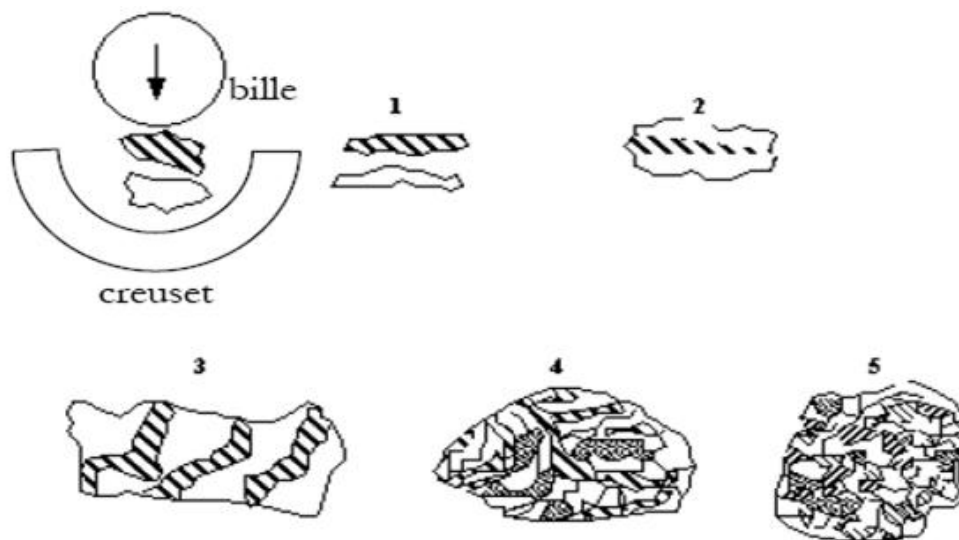


Figure II.3: Schéma du principe de broyage à haute énergie - Alternance entre déformation plastique, fracture et collage [9]

II.1.1.4 Paramètres influençant la nature du produit

Plusieurs paramètres affectent l'efficacité du broyage à haute énergie, et cette efficacité a une influence sur l'activation des poudres broyées. Les paramètres de broyage sont résumés dans la figure II.4.

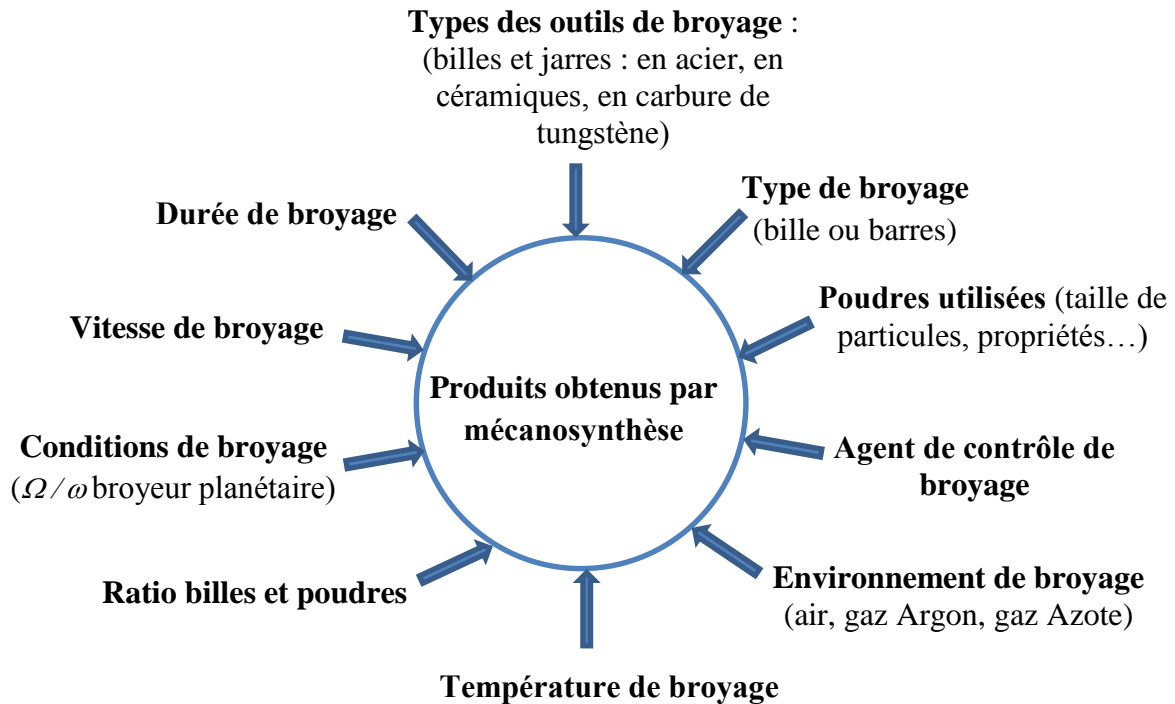


Figure II.4: Les paramètres influençant la mécanosynthèse [1]

II.1.1.5 Synthèse des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

Des poudres nanostructurées de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ont été élaborées par la mécanosynthèse. Le broyage a été réalisé dans un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette7) en utilisant les matériaux élémentaires à savoir du Cu, Ga, Al et Te. Ceux-ci ont été pesés en quantités stœchiométriques avec une masse totale de 2 g. La méthode consiste à choisir une masse initiale de cuivre ($m_{Cu} = 0.35$ g) et à calculer les masses de Ga, Al et Te à partir des relations (II.1) afin d'obtenir des compositions finales stœchiométriques.

$$m_{Ga} = \frac{m_{Cu} * M_{Ga} * (1 - x)}{M_{Cu}} \quad m_{Al} = \frac{m_{Cu} * M_{Al} * x}{M_{Cu}} \quad m_{Te} = \frac{m_{Cu} * M_{Te} * 2}{M_{Cu}} \quad (\text{II.1})$$

II.1.1.5.1 Broyeur planétaire

Le broyeur utilisé pour cette étude est le broyeur planétaire de type Fritsch P7, représenté sur la [figure II.5a](#). Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau horizontal sur lequel sont disposées deux jarres tournant dans le sens opposé. Les forces centrifuges dues à la rotation du plateau et à la rotation autonome du pot agissent sur le contenu des jarres (billes et poudres). Par conséquent, les moyens de broyage et les poudres chargées glissent alternativement sur la paroi interne des jarres (friction), puis sont soulevés et projetés à grande vitesse dans le bol (choc), comme présenté schématiquement dans la [figure II.5b](#).

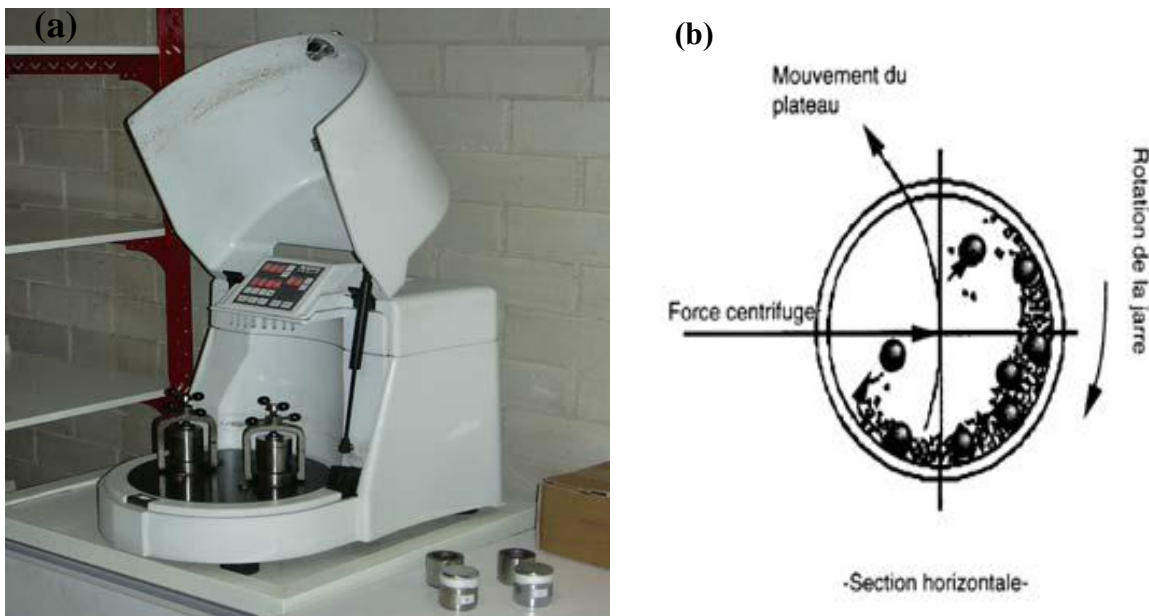


Figure II.5: (a) Broyeur planétaire P7 et (b) Schéma de fonctionnement du broyeur et du mouvement à l'intérieur des jarres

II.1.1.5.2 Conditions expérimentales

Avant de commencer l'expérience, les jarres et les billes sont d'abord nettoyées à l'eau, puis dégraissées au méthanol pendant 10 minutes, puis par le sable, et enfin rincées une deuxième fois. La dernière étape de l'opération consiste en un nouveau dégraissage au méthanol et enfin le séchage. Les paramètres ainsi que les conditions de broyage sont :

- Le broyage a été réalisé en utilisant une poudre de Cu, des copeaux de : Ga, Al et Te d'une grande pureté (99.99 %) avec des compositions stœchiométriques.
- Le rapport de la masse de la poudre à la masse des billes est 1/6.

- Les deux jarres utilisées sont en acier inoxydable d'un volume de 45 ml.
- Pour éviter la contamination des éléments par l'oxygène, les différents composants (Cu, Ga, Al et Te) sont introduits dans des jarres à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon puis scellées.
- La vitesse de rotation du plateau est fixé 200 tours/minute.
- La durée du broyage était fixée de 3 heures.

II.1.2 Évaporation thermique des couches $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

La méthode la plus courante pour l'obtention d'une couche mince sous vide consiste à chauffer le matériau jusqu'à sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode alors appelée sublimation sous vide.

En effet, la manière dont un corps chauffé s'évapore sous vide dépend de plusieurs facteurs dont la température du creuset, la pression ambiante et d'un autre paramètre intrinsèque qui est sa pression de vapeur. Si, la température de fusion du corps (laquelle évolue en fonction de la pression ambiante), cette pression est largement inférieure à la pression de vapeur du corps, alors celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Ce changement d'état est particulièrement pour certains éléments qui se subliment.

Pour obtenir une vitesse d'évaporation suffisante, le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que sa pression de vapeur atteigne environ 1 Pa. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface transitent ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent.

La qualité du dépôt est d'autant meilleure que le chemin à parcourir est plus direct et plus court. Un vide suffisant dans l'enceinte (10^{-2} à 10^{-5} torr) garantit un libre parcours moyen suffisamment important pour éviter toute collision intermédiaire et pour limiter au maximum les chocs entre molécules de gaz résiduel et particules évaporées. Ainsi, à 10^{-6} torr, le libre parcours moyen est de l'ordre de 50 m, ce qui permet à un maximum de particules de se déposer sur le substrat avant d'avoir été entrechoquées.

II.1.2.1 Procédure de dépôt

Pour réaliser une évaporation, il est nécessaire de mettre en place un système de pompage afin de créer un vide, puis de nettoyer les substrats qui sont ensuite disposés dans l'enceinte. Enfin, le processus d'évaporation est précédé d'un dégazage.

▪ Préparations de substrats

Des lames de verre Corning de dimension (1x1 et 2x1) cm² (1mm d'épaisseur) ont été utilisées comme substrat principal dans cette étude. Juste avant chaque opération de dépôt de couches, ces derniers sont nettoyés dans une cuve à ultrason pendant 15 minutes dans de l'acétone. Ensuite, les lames de verre sont soigneusement rincées avec de l'eau distillée puis rincé une deuxième fois par l'acétone et complètement séchés avec du papier filtre.

▪ Dispositif expérimental de dépôt

Le dispositif expérimental utilisé, pour la synthèse de couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est de type Balzers schématisé sur la [figure II.6a](#), et constitue des éléments suivants :

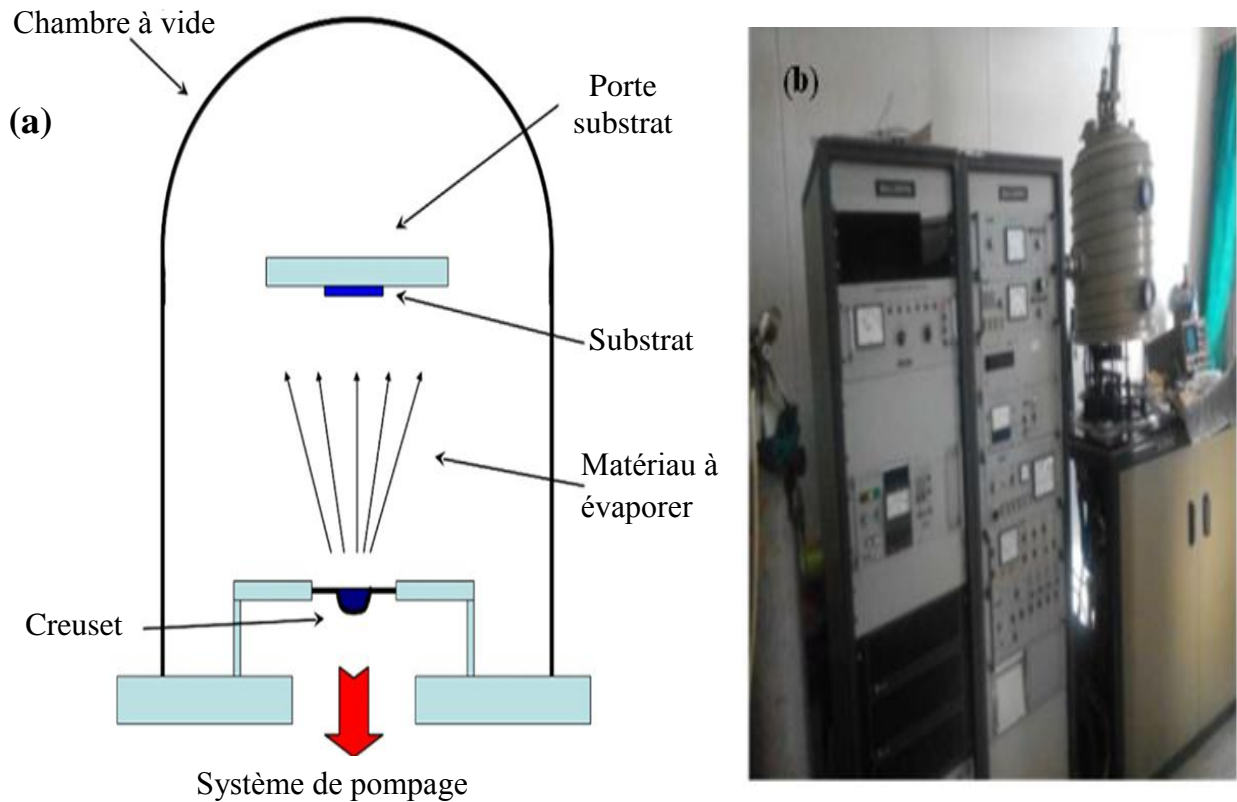


Figure II.6: (a) Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide, (b) Bâti d'évaporation thermique sous vide (type Balzers)

Dans un premier temps, il est impératif de vérifier la propreté de l'enceinte d'évaporation, de procéder à un prévidage (vide primaire) de l'enceinte et si nécessaire à un nettoyage par du papier imbibé d'eau, d'éthanol et enfin à un dernier passage à l'acétone. La poudre à évaporer est

placée dans un creuset en tungstène. L'enceinte est ensuite fermée et mise sous vide secondaire à 4.10^{-6} Torr pendant deux à trois heures de pompage. Le chauffage du creuset se fait par un passage électrique de 10 A jusqu'à une température suffisante supérieure à 1200°C (chauffage par effet Joule). La poudre est évaporée et déposée sur les substrats placés perpendiculairement en dessus. Afin d'éviter l'augmentation de la température dans le système de chauffage du creuset pendant l'évaporation, un système de refroidissement du circuit d'eau est utilisé.

II.1.3 Techniques de caractérisation

II.1.3.1 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode la plus importante et la plus utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Il s'agit d'un outil cristallographique utilisé pour identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux solides et les échantillons en poudre. Lorsque les rayons X traversent les plans atomiques des cristaux, ils peuvent soit être transmis, soit être diffusés par les électrons des atomes du matériau. Lorsque deux rayons X parallèles se diffusent à partir de deux plans adjacents d'atomes dans le cristal, ils peuvent le faire de manière constructive ou destructive en fonction de leur phase. L'interférence constructive se produit lorsque deux ondes de rayons X dont les phases sont séparées par un nombre entier de longueurs d'onde s'additionnent pour former une nouvelle onde de plus grande amplitude, comme illustre la figure II.7.

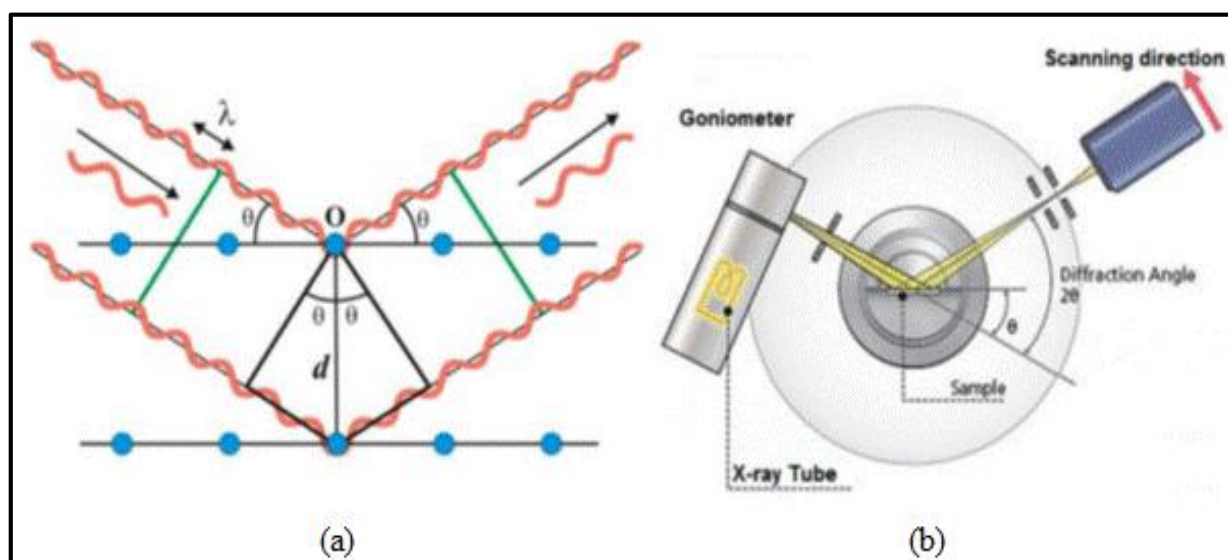


Figure II.7: Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (Loi de Bragg), (b) le principe de fonctionnement du diffractomètre à rayons X

La relation générale entre la longueur d'onde des rayons X incidents, l'angle d'incidence et la distance entre les plans du réseau cristallin des atomes est connue sous le nom de loi de Bragg et s'exprime comme suit :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Où n ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, d_{hkl} est la distance interréticulaire du cristal, et θ est l'angle d'incidence.

Étant donné que dans un cristal les atomes sont disposés de manière périodique, les ondes diffractées sont constituées de maxima d'interférence (pics) avec la même symétrie que dans la distribution des atomes. La caractérisation par diffraction permet donc de déterminer la répartition des atomes dans un cristal. La diffraction des rayons X permet non seulement d'identifier la phase cristalline d'un matériau par comparaison avec des données provenant de structures connues, mais aussi de déterminer les variations des paramètres de mailles, de l'orientation des cristaux, de la taille des cristallites et d'autres paramètres structuraux.

Un diffractomètre à rayons X Philips-X' Pert (DRX) avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a été utilisé pour déterminer les propriétés structurales des poudres et des films minces produits.

A. Les paramètres de la maille

En tenant compte de la forme quadratique de l'équation de Bragg pour le système tétragonale, les constantes du réseau a et c de la maille de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ont été déterminées à partir de la formule suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.3})$$

h , k et l sont les indices de Miller correspondant à un pic de diffraction particulier à un angle d'incidence des rayons X. d_{hkl} est la distance interréticulaire du cristal et il est pertinent pour l'angle de diffraction θ comme :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{II.4})$$

et le volume de maille (V) calculé par :

$$V = a^2c \quad (\text{II.5})$$

B. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir du diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherrer [11,12].

$$D = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (\text{II.6})$$

Où L : est la largeur à mi-hauteur (FWHM, après prise en compte de l'élargissement de l'instrument), K est la constante de Scherrer qui est d'environ 0.9, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents et D est la taille de la cristallite.

II.1.3.2 Microscope Électronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est la technique de choix pour l'analyse des surfaces d'échantillon [13]. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.8 [14], illustre le schéma de principe du MEB, où l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de faible énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact, il y a un signal électrique.

L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est donc possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB conventionnel, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter les phénomènes de charge dus aux électrons, la métallisation doit donc être réalisée par exemple avec du carbone ou de l'or pour les isolants.

Le MEB à pression contrôlée permet d'observer dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, ce qui permet d'examiner des échantillons humides ou gras et des isolants sans métallisation préalable (céramique, polymères et métaux corrodés), ou même en présence du liquide.

Dans le présent travail, la morphologie et la microstructure des couches élaborées ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Jeol-JMS 6400).

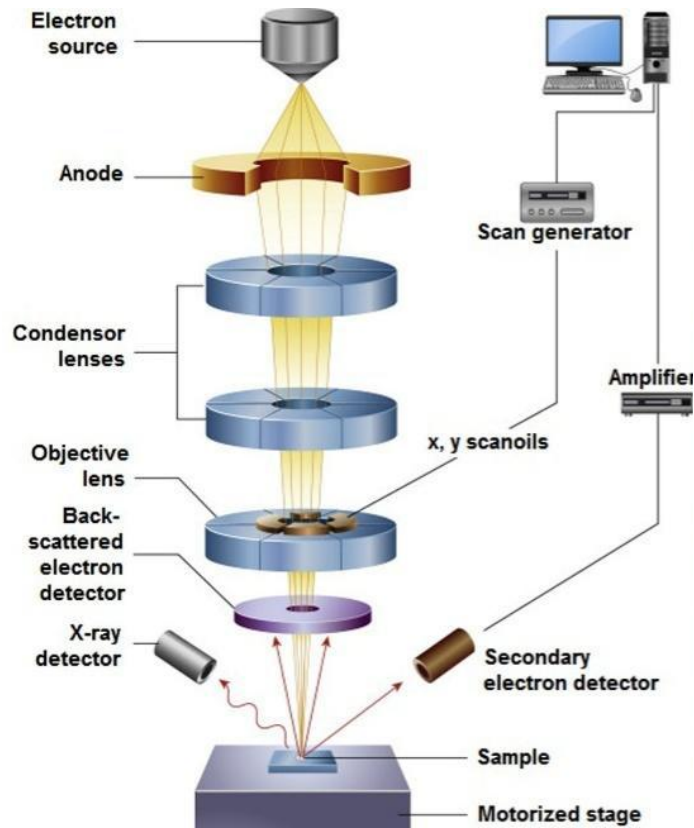


Figure II.8: Schéma de principe du microscope électronique à balayage

II.1.3.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) peut être utilisée pour déterminer la composition locale des éléments et fournir des informations sur la composition quantitative de l'échantillon. Ici, il est non implémenté au sein de l'équipement MEB. Cette technique détecte les rayons X émis par l'échantillon lors de son bombardement par des électrons pour caractériser la composition élémentaire du volume examiné. Des caractéristiques ou des phases aussi petites que $1\ \mu\text{m}$ ou moins peuvent être analysées. Dans ce travail, les spectres EDX ont été utilisés pour identifier la composition des éléments dans nos poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{GaTe}_2$ obtenus par la mécanosynthèse.

II.1.3.4 Spectrométrie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'effet photoélectronique. Les rayons X d'une énergie fixe sont concentrés sur la surface de l'échantillon [15]. Sous l'effet de photoélectrique, des électrons sont éjectés des enveloppes centrales des atomes présents dans

l'échantillon. Pour un élément donné, les électrons des différentes enveloppes sont liés au noyau de l'atome avec des énergies bien définies. Un électron éjecté par un photon incident s'échappe avec une énergie égale à l'énergie du photon incident moins l'énergie de liaison de l'électron [16]. Les énergies des photoélectrons éjectés sont mesurées à l'aide d'un analyseur d'énergie électronique afin d'obtenir un spectre d'énergie de liaison des électrons pour l'échantillon, comme illustrées à la figure II.9. Le XPS est une technique très sensible à la surface car la profondeur de fuite des photoélectrons n'est que de l'ordre de quelques nanomètres. Le XPS est également très quantitative car le nombre de comptages d'électrons pour un élément donné est proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon. En normalisant les comptages des différents atomes par les facteurs de sensibilité, on peut obtenir une mesure précise de la composition de la surface. Le XPS a été utilisée dans ce travail pour caractériser les compositions chimiques des surfaces de fracture afin de déterminer le lieu de la rupture dans les structures de films minces [17].

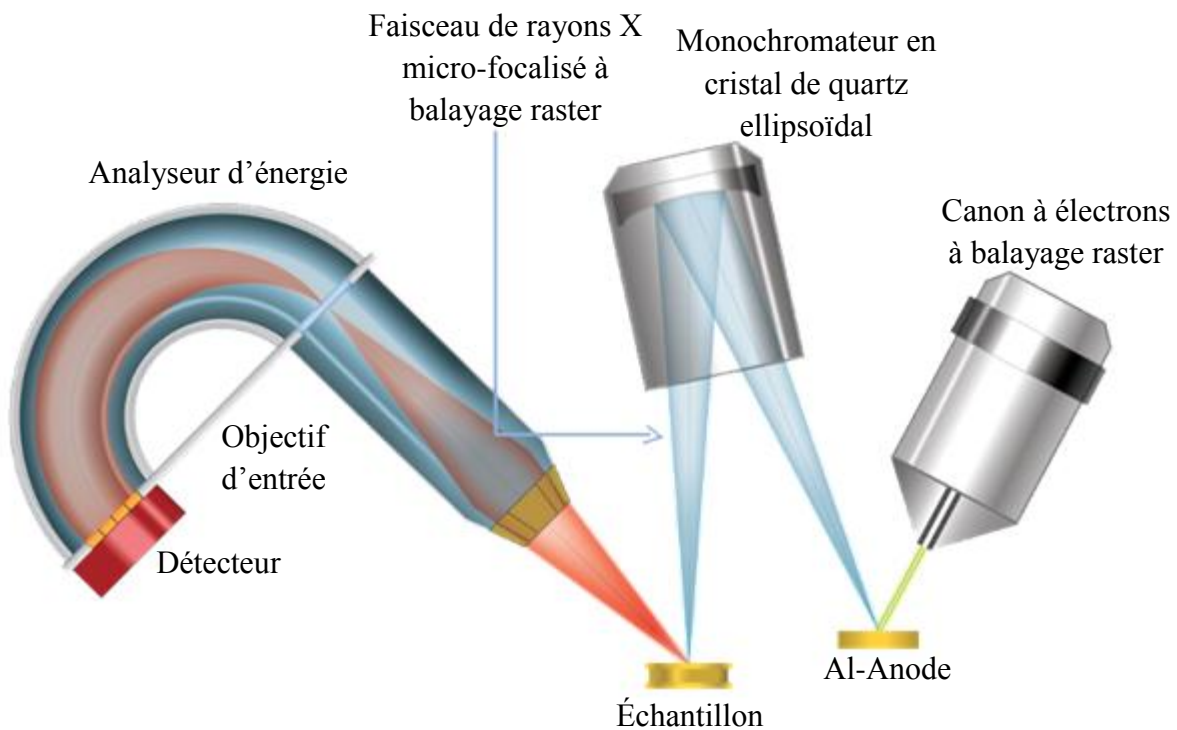


Figure II.9: Schéma du principe de fonctionnement du Spectrométrie de photoélectrons X

Dans le présent travail, les spectres de spectroscopie de photoélectrons X ont été obtenus via le mode XPS Kratos Axis-Ultra avec un rayonnement monochromatique de la source de

rayons X Al-K α ($h\nu = 1486.71$ eV). Des spectres à haute résolution ont été acquis à une énergie de passage de 20 eV avec une résolution en énergie de 0.9 eV.

II.1.3.5 Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une microscopie à sonde locale à très haute résolution permettant de mesurer la topographie ainsi que les propriétés électriques, magnétiques, optiques, chimiques, mécaniques, etc. de la surface d'un échantillon ainsi que sa rugosité.

La surface d'un échantillon est analysée point par point grâce à un balayage par une pointe. Cette technique repose sur l'exploitation de l'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. La pointe est placée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce au tube piézoélectrique. Quand la pointe est proche de la surface, les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke $F = k \cdot x$, où k représente la constante de raideur du levier. L'analyse de ces déviations à l'aide du photodétecteur permet de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon, comme présenté schématiquement dans la figure II.10. Cette technique permet de visualiser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns.

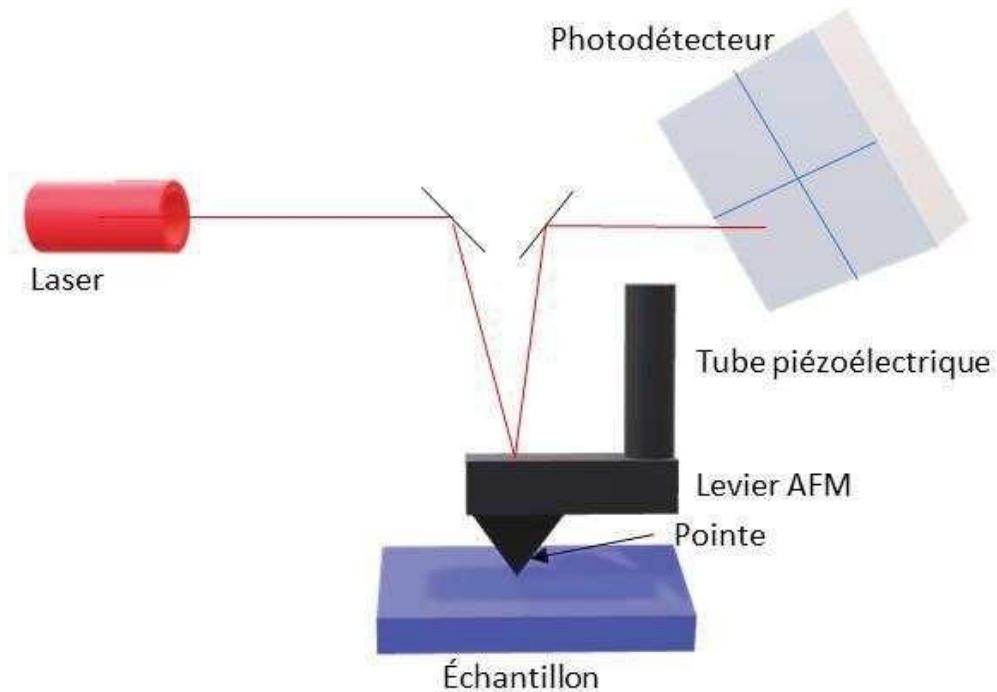


Figure II.10: Schéma d'un microscope à force atomique

L'AFM se décline sous trois modes :

➤ Le mode contact ; La pointe et l'échantillon pourraient être endommagés lorsque la morphologie de surface d'un échantillon solide est scannée, entraînant des rayures et peut être des blessures, en particulier si des couches minces ou des structures nanométriques sont impliquées.

➤ Le mode contact intermittent (Tapping mode) ; Dans ce mode, le levier est excité à sa fréquence de résonance résultant en une grande amplitude d'oscillation de celui-ci. Cette amplitude est mesurée en permanence à l'aide d'une photodiode, et l'excitation est constamment ajustée pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. En effet, lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation diminue, et cette diminution est directement dépendante de la distance pointe- échantillon. La hauteur de la pointe est alors automatiquement réajustée pour maintenir l'amplitude d'oscillation au niveau initialement défini, ce qui permet in fine de déterminer la topographie de la surface [18].

➤ Le mode non-contact ; La pointe flotte quelques nanomètres au-dessus de la surface de l'échantillon, et les forces attractives de van Der Waals flanquées par la pointe et l'échantillon sont détectées. Le mode le plus sûr, mais la résolution est inférieure à celles détectées en mode contact.

Le microscope à force atomique utilisé est Bruker Icon Dimension (figure II.11).



Figure II.11: Microscope à force atomique de type Bruker Icon Dimension

II.1.3.6 Caractérisation optique

La spectrophotométrie UV-Vis-PIR est une technique largement utilisée pour la caractérisation optique des films minces, celle-ci permettant d'analyser la réflexion, la transmission et l'absorption du matériau. Dans le cas des couches minces, les résultats collectés comprennent le matériau déposé ainsi que le substrat utilisé, ce qui signifie que les mesures de transmission ne peuvent être effectuées que si le substrat utilisé est transparent.

La spectroscopie d'absorption, couramment appelée spectrophotométrie, est une technique analytique basée sur la détermination de la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. La spectrophotométrie, principalement dans les parties visible et UV du spectre électromagnétique, est l'une des techniques les plus polyvalentes et les plus utilisées en chimie et dans les sciences de la vie. La spectroscopie d'absorption moléculaire s'intéresse à la mesure de l'absorption des radiations lors de leur passage à travers un gaz, un liquide ou un solide. La région de longueur d'onde généralement utilisée va de 190 à environ 1000 nm et le milieu absorbant est à température ambiante [19].

L'échantillon testé peut posséder l'une des quantités discrètes (quanta) d'énergie définies par les lois de la mécanique quantique. Ces quantités sont appelées "niveaux d'énergie" de ce matériau. En outre, les niveaux d'énergie significatifs sont déterminés principalement par les distributions spatiales possibles des électrons et sont appelés niveaux d'énergie électroniques, et dans une moindre mesure, par les niveaux d'énergie vibratoires, qui résultent des différents modes de vibration du matériau [20].

L'énergie et la longueur d'onde de l'absorption sont définies par la différence entre les niveaux d'énergie d'une transition électronique. L'équation suivante permet d'exprimer cette relation :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (\text{II.7})$$

Où, ΔE est la différence entre les niveaux d'énergie dans le matériau (généralement connue sous le nom d'énergie de bande interdite),

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$c \text{ (vitesse de la lumière)} = 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Si toutes les transitions s'effectuaient uniquement entre les niveaux vibratoires les plus bas de l'état fondamental et du premier état excité, le spectre d'absorption consisterait en un pic étroit et discret. Cependant, la transition d'un niveau électronique au niveau suivant peut se produire entre plusieurs niveaux vibratoires [21].

Étant donné que l'énergie entre les niveaux vibrationnels au sein d'un niveau électronique est légèrement inférieure à l'énergie minimale entre les niveaux électroniques, la transition électronique consiste en un groupe de pics spectraux très rapprochés. Chaque pic a une largeur significative, comparable à l'espacement entre les pics. Par conséquent, tous ces pics se superposent en un seul pic large, appelé bande d'absorption électronique [21].

La figure II.12 illustre le lien entre les transitions énergétiques dans le diagramme des niveaux d'énergie (figure II.12a) et le spectre d'absorbance correspondant (figure II.12b). Des transitions à faible énergie sont également possibles entre les niveaux vibrationnels d'un même niveau électronique. Ces transitions produisent des radiations dans le domaine de l'infrarouge.

La loi de Lambert-Beer peut décrire l'absorption de la lumière dans une gamme de concentration appropriée.

$$A = -\log T\% \quad (\text{II.8})$$

En simplifiant l'équation, on suppose que I_0 , l'intensité initiale du spectre incident est égale à 100 % :

$$A = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \rightarrow -\log\left(\frac{I_T}{100}\right) \rightarrow A = -(\log(I_T) - \log(100))$$

$$A = 2 - (\log(I_T)) \quad (\text{II.9})$$

Utiliser le graphique d'absorption pour obtenir la valeur de E_g en utilisant la relation de Tauc qui est donnée par l'équation :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.10})$$

Où ; α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (\text{II.11})$$

d ; est l'épaisseur de la couche

$$h\nu(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (\text{II.12})$$

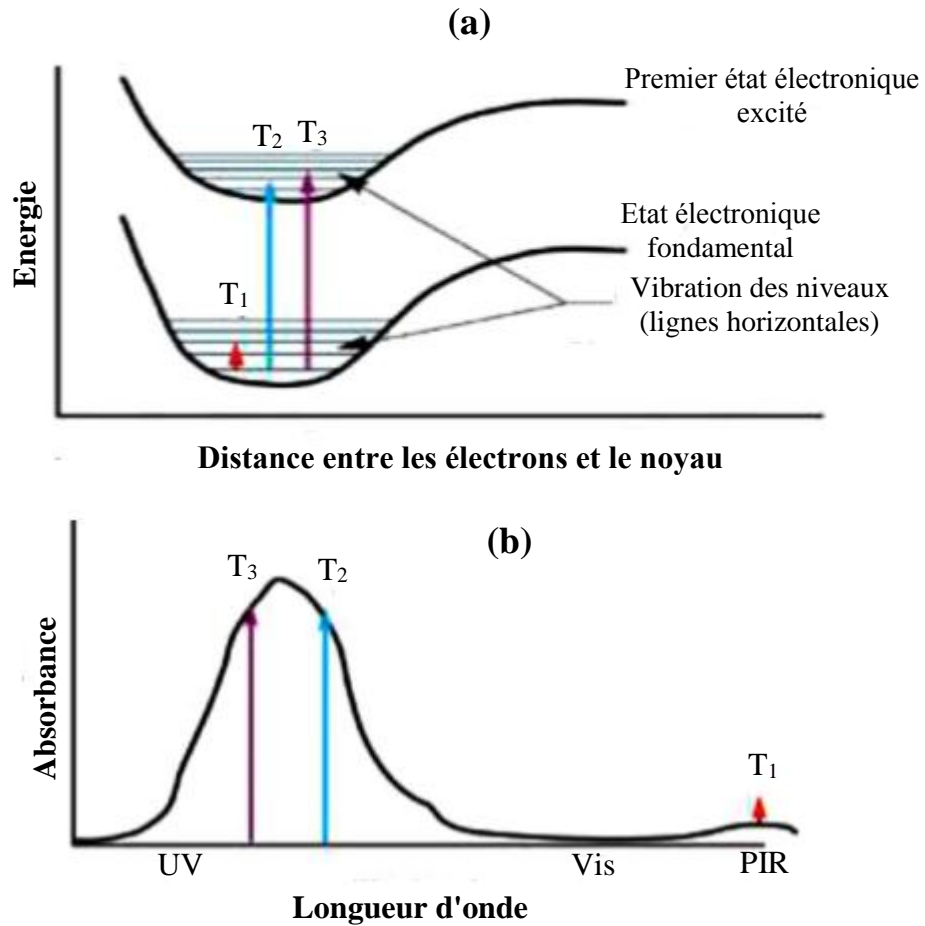


Figure II.12: (a) Transitions énergétiques dans le diagramme des niveaux d'énergie, (b) Spectre d'absorbance correspondant [22]

Sur la figure II.13 représentant $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en fonction de $(h\nu)$, l'intersection de la tangente à la courbe avec l'axe des X donne une évaluation de la valeur de E_g .

La valeur de n dépend du type de transition électronique :

- $n=1/2$ pour une transition directe autorisée
- $n= 2$ pour la transition indirecte autorisée
- $n=3/2$ pour une transition directe interdite
- Enfin, $n=3$ transition indirecte interdite.

Notez que la sélection du n approprié est dépendante des échantillons et de leurs préparations [23,24].

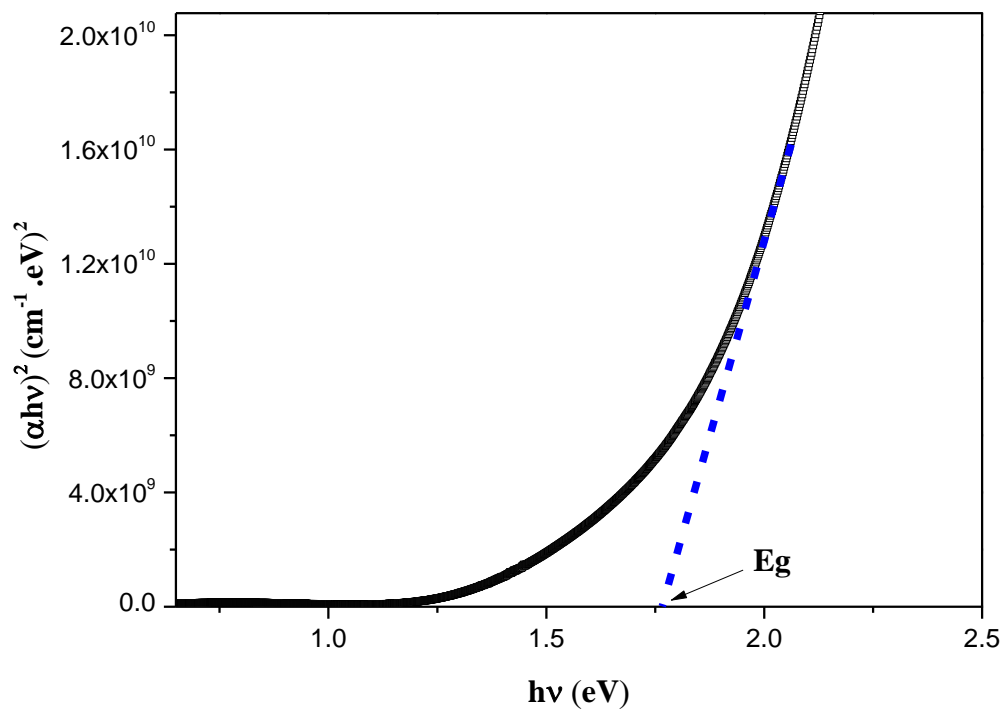


Figure II.13: Exemple de diagramme de Tauc pour la détermination de la bande interdite

Les caractéristiques optiques des films déposés ont été étudiées en mesurant la transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu (UV-Vis-PIR).

II. 2 Méthodes théoriques

II.2.1 Introduction

En raison du théorème de Bloch, qui commence par la périodicité du réseau cristallin, un ensemble de base naturel qui est certainement impartial et simple pour calculer les fonctions d'onde d'une seule particule dans les solides périodiques est l'ensemble de base d'onde plane qui a été introduit dans les fonctions de Bloch. Cet ensemble de bases est généralement couplé à l'utilisation de pseudo-potentiels (PP) qui ne traite explicitement que les électrons de valence. Cependant, bien que la méthode des pseudo-ondes planes de potentiel (PP-PW) soit extrêmement utile en raison de la simplification qu'elle apporte, l'utilisation d'une méthode entièrement électronique est indispensable si l'entrée des électrons du noyau qui présentent de fortes oscillations est souhaitable (Par exemple : pour étudier les champs hyperfins ou l'excitation des états centraux). Cela est dû au fait que les ondes planes constituent une base très inefficace pour décrire les variations rapides des fonctions d'onde à proximité du noyau. L'une des méthodes entièrement électroniques, qui utilise des ensembles de bases complexes mais plus efficaces, et qui ne nécessite pas l'introduction d'un pseudo potentiel, est la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel FP-LAPW, qui est fondamentalement une modification de la méthode originale d'onde plane augmentée APW [25]. Ainsi, avant de nous lancer dans une exposition de la méthode LAPW, nous passons en revue les aspects pertinents de la méthode APW et les motivations de sa modification par rapport à la méthode LAPW.

II.2.2 Méthode APW

La méthode des ondes planes augmentées APW a été développée par Slater [25,26] en 1937 afin de résoudre les équations à un électron de Kohn et Sham dans le cadre de la DFT. Il a été développé à l'origine pour surmonter les difficultés inhérentes à la méthode cellulaire dans laquelle il est difficile de satisfaire la condition aux limites périodiques pour tous les points sur la frontière de la cellule unitaire [27]. Les idées qui conduisent à l'ensemble de base APW sont très similaires à celles introduites dans le pseudo potentiel. La méthode APW est basée sur l'observation de Slater selon laquelle :

(i) Près d'un noyau atomique, les fonctions de potentiel et d'onde sont similaires à celles d'un atome ; Ils sont fortement variables mais presque sphériques.

(ii) Dans l'espace interstitiel entre les atomes, les fonctions de potentiel et d'onde sont plus lisses. En conséquence, l'espace est divisé en deux régions et différentes expansions de base sont utilisées dans le modèle dit « muffin-tin » du potentiel cristallin :

(a) Sphères non chevauchantes centrées sur chaque atome de rayon R_α , appelées sphères (S_α) « muffin-tin » (MT) dans lesquelles, la partie de l'espace occupée par les sphères est la région « muffin-tin » (figure II.14). À l'intérieur des sphères, une combinaison linéaire de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique.

(b) L'espace restant en dehors des sphères, appelé région interstitielle (I), où l'ensemble de base des ondes planes est utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger à potentiel constant [25,28,29].

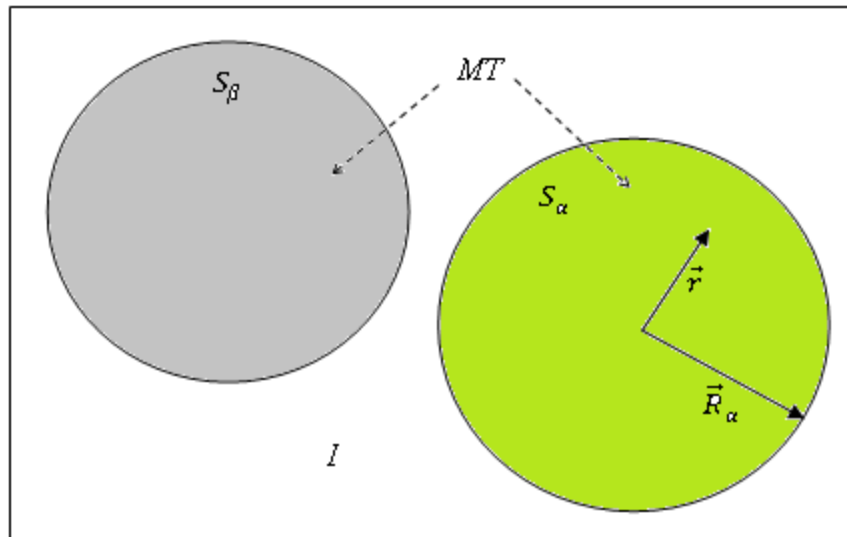


Figure II.14: Division d'une maille unitaire en régions de moules à muffins et en région interstitielle, pour un cas à deux atomes

Ainsi, les fonctions d'onde uniques $\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ sont exprimées sous forme de fonctions d'essai :

$$\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

En termes de fonctions de base APW. Une onde plane augmentée APW utilisée dans l'expansion $\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ de pour l'état spécifié par le vecteur d'onde \vec{k} - est définie comme :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\vec{r}), & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

Où Ω est le volume unitaire de la cellule, \vec{G} le vecteur spatial réciproque, $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ les coefficients de dilatation, Y_m^l les harmoniques sphériques et u_l la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Pour le paramètre énergétique E_l , Ici, V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La position \vec{r} à l'intérieur des sphères MT est donnée par rapport au centre de chaque sphère. Slater motive ces choix particuliers de fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans un potentiel sphérique, à condition que E_l soit égal à la valeur propre. Dans les calculs pratiques, la somme sur lm est finie. Les coefficients $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ sont trouvés en développant chaque onde plane en fonctions d'ordre de Bessel $l, j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r)$ au niveau des sphères MT (Muffin tin) où $r = r_{MT}$, exigeant que les fonctions de base soient continuées aux limites de la sphère. Cela donne [30] :

$$A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(\vec{R}_\alpha)} j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_m^l(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II.16})$$

Où le coefficient de chaque lm correspond à la limite sphérique et l'origine est prise au centre de la sphère. Les coefficients de variation $c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ déterminent de manière unique la fonction d'onde dans la région interstitielle. Les fonctions individuelles \vec{G} , qui sont étiquetées et

constituées d'ondes planes uniques dans l'interstitiel adaptées aux fonctions radiales dans les sphères, sont les ondes planes augmentées APW [25].

On peut s'attendre à ce que la méthode APW donne des résultats significatifs dans une grande variété d'applications, mais ce n'est pas la meilleure méthode à utiliser pour tous les cristaux. L'un des principaux avantages de cette méthode réside dans son applicabilité à une grande variété de matériaux, tels que les cristaux NFE (Nearly Free Electron) et ceux contenant des éléments de transition. Alors que la méthode APW ne nécessite pas la séparation difficile des électrons dans un cristal contenant des états d en électrons centraux et itinérants. Tout ce qui est requis dans cette méthode est la densité de charge électronique totale basée sur des calculs de champ atomique auto-cohérent qui sont facilement disponibles [28,31].

Cette formulation de l'approximation MT fournit une description relativement satisfaisante d'une structure cubique compacte à faces centrées (*cfc*) ou d'une structure hexagonale compacte (*hcp*). C'est moins bon mais reste raisonnable pour les systèmes cubiques centrés (*bcc*) et les matériaux liés à ce type de structure [25,32]. Cependant, ce modèle devient de moins en moins fiable à mesure que la symétrie et la coordination du site diminuent. De plus, les APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères, mais seulement à l'énergie E_l où ils manquent de liberté de variation pour permettre des changements dans la fonction d'onde lorsque l'énergie de bande s'écarte de cette référence. En conséquence, Par conséquent, E_l doit être égal à l'énergie de la bande. Cela signifie que les bandes d'énergie (à un point k - fixe) ne peuvent pas être obtenues à partir d'une seule diagonalisation (cela coûte trop cher pour de nombreuses bandes). Il faut plutôt résoudre le déterminant séculaire en fonction de l'énergie. Une autre difficulté de cette méthode est celle liée à la fonction $u_l(\vec{R}_\alpha)$, qui apparaît au dénominateur de $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ l'expression (équation II.16). En effet, il existe E_l en général des valeurs du paramètre énergétique u_l pour lesquelles s'annule à la frontière de la sphère, provoquant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Une méthode de structure de bande plus flexible et plus précise E_l dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont rendues continues en les faisant correspondre à une fonction radiale fixe plus sa dérivée E_l par rapport à est la méthode LAPW.

II.2.3 Méthode FP-LAPW

II.2.3.1 Fonctions de la base LAPW

Pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique du Hamiltonien, en 1975 des méthodes linéarisées ont été inventées par Andersen [33] et Koelling et Arbmán [34] comme une modification de cette méthode, qui n'est pas pratique pour plus que de simples solides. Basé sur une idée proposée par Marcus [35], les fonctions de base u_l dans les moules à muffins ont été complétées par leurs dérivées énergétiques, \dot{u}_l mais toutes deux, u_l et \dot{u}_l , sont maintenant évaluées à une énergie fixe E_l . En effet, un développement de $u_l(r)$ au premier ordre autour de un peu d'énergie E_l a apporté suffisamment de flexibilité à la base pour obtenir toutes les valeurs propres en une seule diagonalisation. Cela a donné naissance à l'APW linéarisé LAPW.

Si les fonctions radiales $u_l(r)$ étaient calculées à l'énergie fixe E_l qui diffère légèrement de l'énergie de bande ϵ , on pourrait faire un développement de Taylor pour la trouver à des énergies non loin d'elle :

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l)\dot{u}_l(r, E_l) + O(\epsilon - E_l)^2 \quad (\text{II.17})$$

Où : $\dot{u}_l(r, E_l) = \frac{\partial u_l(r, \epsilon = E_l)}{\partial \epsilon}$ et $O(\epsilon - E_l)^2$ désigne les erreurs quadratiques dans cette

différence d'énergie. Les fonctions radiales $u_l(r)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW (équation II.16), avec un E_l fixe. La dérivée énergétique $\dot{u}_l(r)$ satisfait :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.18})$$

Ces fonctions sont adaptées aux valeurs et dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes, ainsi augmentées, sont les fonctions de base LAPW ou LAPWs. La substitution des deux premiers termes du développement dans les fonctions d'onde APW (équation II.18) par un fixe E_l donne la définition des fonctions d'onde LAPW :

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l(r) \right] Y_m^l(\vec{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Où les $B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ sont des coefficients pour la dérivée énergétique, analogues aux $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$. Ces coefficients ($A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ et $B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$) sont déterminés en faisant correspondre la valeur et la dérivée des fonctions de base à la limite de la sphère (c'est-à-dire qu'ils sont choisis pour rendre les fonctions de base continues et différentiables à la sphère frontières). La combinaison linéaire des fonctions d'augmentation $u_l(r)Y_m^l(r)$ et $\dot{u}_l(r)Y_m^l(r)$ constitue ce que l'on appelle la « linéarisation » de la fonction radiale. $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$ sont obtenus par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur un maillage radial à l'intérieur de la sphère.

Les LAPWs ne sont que des ondes planes dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, la fonction d'onde et l'énergie de bande sont obtenues au prix de très petites erreurs d'ordre $(\epsilon - E_l)^2$ et $(\epsilon - E_l)^4$ respectivement. Malgré cela, il s'agit d'une énorme simplification par rapport à la méthode APW standard, car les LAPW forment une bonne base sur une région d'énergie relativement grande, de sorte que toutes les bandes de valence (à un point k - donné) peuvent généralement être traitées avec un seul ensemble E_l et donc avec une seule diagonalisation.

Le problème de l'asymptote rencontré dans la méthode APW est désormais résolu par la présence de la valeur non nulle $\dot{u}_l(r)$. Cela garantit que les fonctions d'onde plane et radiale ne se découplent pas. De plus, les LAPWs ont plus de flexibilité que les APWs à l'intérieur des sphères. Cette flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales $u_l(r)Y_m^l(r)$ et $\dot{u}_l(r)Y_m^l(r)$ au lieu d'une. Il y a cependant un prix à payer pour la flexibilité supplémentaire des LAPWs : les fonctions de base doivent avoir des dérivées continues, par conséquent, des coupures d'onde plane plus élevées sont nécessaires pour atteindre un niveau de convergence donné.

Dans cette méthode, aucune approximation de muffin-tin ou d'autres approximations n'est faite à la densité de charge ou au potentiel. Par conséquent, une telle procédure est souvent appelée « LAPW à plein potentiel » (FP-LAPW) [36,37]. En raison de la plus grande flexibilité

de cette méthode, il n'y a aucune difficulté à traiter les potentiels non sphériques à l'intérieur des sphères. Ainsi, l'efficacité de la méthode LAPW, qui découle de son utilisation de représentations soigneusement choisies des fonctions d'onde dans différentes régions, en a fait la méthode de choix pour des calculs précis de structure électronique pour des matériaux contenant des métaux de transition et des atomes de terres rares.

En effet, avec cette méthode, les variations rapides des fonctions d'onde à l'intérieur des sphères ne posent pas de problèmes particuliers, et par conséquent la méthode est bien adaptée aux calculs sur tous les électrons ainsi qu'aux matériaux à électrons d et f [25]. De plus, la large disponibilité de codes LAPW simples et de haute qualité, comme WIEN2k [38], en a fait une méthode très populaire pour les études de principes fondamentaux des matériaux. Cependant, cela n'est pas sans certaines lacunes. D'autres modifications de l'augmentation LAPW ont été étudiées, proposées par Takeda et Kubler [39], Smrcka [40], Petru et Smrcka [41] et Shaughnessy et al. [41], afin d'améliorer la précision des calculs des états de valence dans les systèmes sans le problème semi-noyau mentionné dans ce qui suit.

La convergence d'un ensemble de base d'onde plane est contrôlée par le paramètre de coupure G_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser les mêmes critères pour les ensembles de base APW et LAPW, mais il est plus précis dans le contexte de ces formalismes de considérer le produit $R_{MT} \cdot G_{\max}$, qui détermine la taille de la matrice du système (généralement, il prend des valeurs comprises entre 6 et 9), où R_{MT} est le plus petit rayon de muffin-tin dans la cellule unitaire et G_{\max} est l'amplitude du plus grand vecteur de réseau réciproque (coupure d'onde plane). Par rapport à un ensemble de base d'onde plane, l'ensemble de base LAPW peut être beaucoup plus petit.

II.2.3.2 Problème des états semi-cœurs

Le LAPW fait partie des techniques généralement applicables les plus précises. Il a été largement utilisé dans les calculs de structure électronique et d'énergie totale dans les solides. Son rôle est d'obtenir des bandes d'énergie précises proches des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l proches des centres des bandes d'intérêt pour être assuré d'obtenir des résultats raisonnables. Cependant, cela n'est pas toujours possible et il existe des classes importantes de matériaux pour lesquelles il n'existe pas de choix unique de E_l . Par conséquent, la région énergétique d'intérêt peut être divisée en quelques

fenêtres (très rarement plus de 2) et des solutions séparées peuvent être réalisées pour chacune d'entre elles. Un exemple courant apparaît dans les premiers métaux de transition [41,42], ainsi que $4f$ et $5f$ dans les matériaux [43,44]. La raison en est liée à la présence d'états centraux élevés et étendus (par exemple l'état $5p$ dans les éléments $4f$) qui sont également appelés états semi-noyaux (intermédiaires entre les états de valence et les états centraux) dans de nombreux éléments, en particulier les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Ce problème majeur est dû au fait que la méthode LAPW nécessite des sphères qui ne se chevauchent pas, et par conséquent, les fonctions d'augmentation $u_l Y_m^l$ et $\dot{u}_l Y_m^l$, sont orthogonales à tout état central strictement confiné dans la sphère MT. Cependant, pour ces éléments, il existe des états centraux étendus qui ne sont pas suffisamment proches de zéro sur la limite de la sphère pour que le $u_l Y_m^l$ et $\dot{u}_l Y_m^l$ soit orthogonal à eux. D'autre part, les états de valence peuvent avoir des contributions significatives de la même l (nombre quantique azimutal), et il y a donc un risque de confondre les états semi-noyaux avec les états de valence (par exemple, les états centraux $3p$ étendus en dehors de la sphère états MT et $4p$ dans la région de valence dans les atomes de cuivre). Ce problème se rencontre notamment lorsque de courtes distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT. Il existe deux approches courantes pour traiter ces situations : (i) l'utilisation de fenêtres énergétiques multiples et (ii) Relaxation de la linéarisation à l'aide d'orbitales locales.

II.2.3.2.1 Fenêtres d'énergie multiple

La première méthode consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres (parfois appelées panneaux) et à utiliser un ensemble distinct de E_l , dans chaque fenêtre. Dans le traitement à deux fenêtres E_l [45], une division est faite en régions d'énergie semi-noyau et de valence (figure II.15). Des calculs séparés sont ensuite effectués pour les deux fenêtres, un ensemble de valeurs étant sélectionné pour chaque fenêtre afin de traiter les états correspondants et les bandes pertinentes étant utilisées pour construire les densités de charge de semi-cœur et de valence. Cela revient à deux calculs LAPW indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

Bien que cette approche résolve de nombreux problèmes associés à la linéarisation et permette une relaxation totale des états semi-noyaux, elle n'est pas entièrement satisfaisante. Tout

d'abord, il y a une surcharge importante car des calculs distincts sont effectués pour chaque fenêtre. Un autre problème avec le traitement des états semi-cœurs à l'aide de plusieurs fenêtres est que les états semi-cœurs satisfont souvent mal à la condition d'orthogonalité, même lorsque les plus grands rayons de sphère cohérents avec la structure cristalline sont choisis.

Le résultat est un chevauchement suffisant entre les LAPW et l'état central, et la bande dite « fantôme » apparaîtra au-dessus du véritable état central [46,47]. La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser l'extension orbitale locale. Cependant, cela n'est pas disponible dans certains codes. Si tel est le cas, la meilleure solution semble être de définir le rayon de la sphère le plus grand possible.

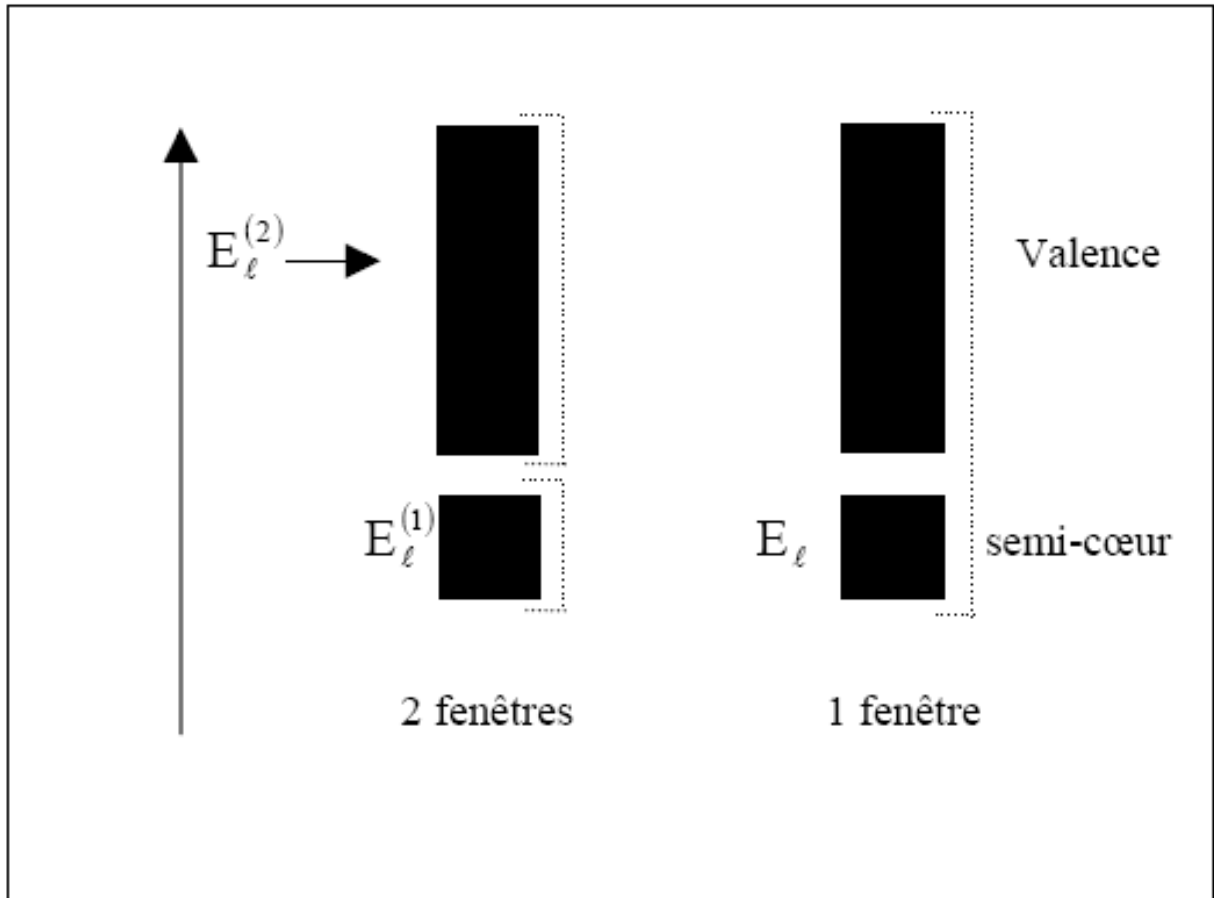


Figure II.15: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur. Le moment cinétique correspondant au semi-cœur est fixé à un niveau bas dans le cas d'une fenêtre unique [25]

II.2.3.2.1.1 Développement en orbitales locales

II.2.3.2.1.2 Méthode LAPW+LO

Afin d'éviter le problème de non-orthogonalité qui peut survenir dans les calculs dans lesquels les états semi-noyaux sont soit gelés, soit traités dans des fenêtres énergétiques distinctes, Singh, en 1991 [48], a modifié cette approche, là où il a vu qu'il était nécessaire pour étendre l'ensemble de base LAPW avec ce que l'on appelle des orbitales locales (LO). Il s'agit de la méthode dite LAPW+LO. Avec une telle extension, les états semi-cœurs de niveau supérieur peuvent être traités, ainsi que les états de valence, dans un seul calcul LAPW au lieu de deux fenêtres énergétiques (états de valence et semi-cœurs).

Les fonctions de base supplémentaires (LO) sont entièrement localisées à l'intérieur des sphères du muffin, c'est-à-dire que leur valeur et leur dérivée tombent à zéro au rayon du muffin. Aucune condition aux limites supplémentaire ne doit donc être satisfaite. Ceci peut être réalisé pour certaines valeurs ℓ (par exemple celles correspondant à l'état semi-noyau) via une combinaison linéaire comprenant trois fonctions radiales, les fonctions LAPW standard u_ℓ et \dot{u}_ℓ , avec comme énergie de linéarisation $E_{1,\ell}$ une valeur adaptée à l'état de valence le plus élevé, plus une autre énergie radiale fonction $u_\ell^{(2)}$. Cette nouvelle fonction radiale est construite de la même manière que u_ℓ , mais avec un paramètre énergétique différent, qui convient à l'état de valence le plus bas $E_{2,\ell}$, qui ressemble beaucoup plus à un atome libre. Les orbitales locales ne sont pas connectées aux ondes planes dans la région interstitielle ; \vec{k} – or \vec{G} – ils n'ont donc aucune dépendance. Une orbitale locale est alors définie pour un ℓ et un m particuliers et pour un atome particulier comme :

$$\varphi_{lm}^{LO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{LO} u_\ell(r, E_{1,\ell}) + B_{lm}^{LO} \dot{u}_\ell(r, E_{1,\ell}) + C_{lm}^{LO} \ddot{u}_\ell(r, E_{2,\ell}) \right] Y_m^l(\vec{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où les trois coefficients A_{lm}^{LO} , B_{lm}^{LO} et C_{lm}^{LO} sont déterminés en exigeant que le LO soit normalisé et ait une valeur nulle et une pente nulle à la limite du moule à muffins. Le LO est ensuite ajouté à la base LAPW habituelle définie dans l'équation II.20. En pratique, le nombre

d'orbitales locales nécessaires est bien inférieur au nombre d'ondes planes qui équivaut à quelques centaines de fonctions (par exemple pour les états semi-noyaux s et p , quatre orbitales locales par atome seraient utilisées). Ainsi, la convergence de l'extension orbitale locale est pratiquement la même que celle de la méthode LAPW standard. Le temps de calcul légèrement augmenté est un petit prix à payer pour la bien meilleure précision qu'offrent les orbitales locales, et elles sont donc toujours utilisées¹ [29].

II.2.3.2.2 Méthode APW+lo

Bien que le problème de la dépendance énergétique de l'ensemble de bases, rencontré dans la méthode APW, ait été supprimé dans la méthode LAPW, l'inconvénient de cette dernière est la convergence plus lente des résultats (par exemple les valeurs propres) par rapport au nombre de fonctions qui sont utilisés dans le calcul. La condition de dérivée première continue à la limite du muffin étain a rendu les fonctions de base LAPW « plus rigides » par rapport aux APW. Une approche alternative de la méthode LAPW, qui combine les avantages des méthodes APW et LAPW, et qui s'avère très efficace pour réduire la taille des ensembles de base, a été proposée par Sjöstedt et al [30], à savoir la méthode APW+lo. Le nouvel ensemble de base APW+lo a été défini par la combinaison de deux types de fonctions d'onde : (i) les APW standard (équation II.14), mais à une énergie fixe E_l pour éviter le problème des valeurs propres non linéaires. Cependant, cela ne donne pas une bonne description des fonctions propres. Cet ensemble de base est donc augmenté, au sein des sphères muffin-tin, de quelques fonctions du second type : (ii) les orbitales locales, mais d'un autre type que celle utilisée dans la méthode LAPW+LO (elles sont abrégées en "lo " au lieu de " LO ". Ils sont définis comme :

$$\varphi_{lm}^{LO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{LO} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) \right] Y_m^l(\vec{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

¹ Les orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états semi-cœurs pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Les orbitales locales sont évaluées à la même énergie fixe que les APW correspondants. Les deux coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} sont déterminés par normalisation et en exigeant que l'orbitale locale ait une valeur nulle à la limite du moule à muffins (et non une pente nulle). Il a été démontré que ce nouveau schéma peut atteindre la même précision que le LAPW mais converge plus rapidement en termes de nombre de fonctions de base. L'ensemble de base plus petit et la configuration matricielle plus rapide d'APW+lo offrent un temps d'exécution plus court et utilisent moins de mémoire que LAPW. Il est alors favorable pour les atomes sélectionnés et l , d'utiliser les orbitales locales pour revenir à la méthode APW, en particulier pour les états d et f , et les structures avec des atomes qui ont une sphère en forme de muffin beaucoup plus petite que les autres sphères de la cellule unitaire (comme O ou N) [49].

Comme les deux ensembles de base, APW+lo et LAPW sont constitués des mêmes fonctions u_ℓ and \dot{u}_ℓ et pourraient facilement être mélangées dans le même code, il est avantageux de traiter les états qui sont difficiles à converger avec APW+lo, et de continuer à utiliser LAPW pour tous les autres États, par ex. les calculs d'une réaction moléculaire sur une surface métallique pourraient être effectués avec une base APW+lo définie pour l'adsorbat et un traitement LAPW bien testé pour le substrat [30].

II.2.3.3 Concept de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW à plein potentiel FP-LAPW [36,37] combine le choix de la base LAPW avec le traitement du plein potentiel et de la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des moules à muffins. Cette généralisation est obtenue en relâchant le potentiel interstitiel V_I^0 constant et l'approximation du muffin-tin sphérique $V_{MT}^0(\vec{r})$ en raison de l'inclusion d'un interstitiel déformé et des termes non sphériques à l'intérieur des sphères du muffin-tin. Ils se développent en harmoniques du réseau au sein de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_G V_I^{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Cette méthode est devenue possible avec le développement d'une technique permettant d'obtenir le potentiel coulombien pour une densité de charge périodique générale sans

approximations de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice Hamiltonienne en raison des termes interstitiels et non sphériques déformés du potentiel. La densité de charge ρ est représentée de manière analogue à l'équation II.22, en échangeant simplement V par ρ :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_I^{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

II.2.4 Approche TB-mBJ

Les méthodes théoriques conduisant à des états excités plus précis sont LDA+U et GW. LDA+U (qui est aussi bon marché que LDA) ne peut être appliqué qu'à des états localisés (généralement 3d et électrons 4f). Alors que les GW sont des méthodes coûteuses. Récemment, Becke et Johnson [50] (BJ) a proposé un potentiel d'échange conçu pour reproduire exactement l'échange potentiel dans les atomes. Le potentiel BJ, qui ne contient aucun paramètre empirique, s'écrit :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(\vec{r}) = V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5t_\sigma(\vec{r})}{6\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (\text{II.23})$$

Où : $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité électronique, $t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}$ est la densité

d'énergie cinétique KS et $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = \frac{1}{b_\sigma(\vec{r})} (1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})})$ est le potentiel d'échange de

Becke-Roussel (BR) [51], x est déterminé à partir d'une équation non linéaire impliquant ρ_σ ,

$$\nabla \rho_\sigma, : \nabla^2 \rho_\sigma, t_\sigma \text{ et } b_\sigma \text{ puis est calculé avec : } b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Notez que pour des points de référence r très éloignés d'un système fini, (équation II.24) donne le potentiel asymptotique.

$$\lim_{|r| \rightarrow \infty} V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = \frac{-1}{r}$$

Dans divers types de solides, le potentiel BJ ne conduit qu'à des bandes interdites modérément améliorées par rapport aux standards LDA et GGA [51]. Cependant, l'amélioration était modérée.

Une amélioration supplémentaire a été obtenue grâce à la version modifiée donnée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [52], où un nouveau paramètre est introduit pour modifier les poids relatifs des deux termes du potentiel BJ :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5t_{\sigma}(\vec{r})}{6\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.25})$$

c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\left| \frac{\nabla\rho}{\rho} \right|$

(à noter que pour $c = 1$, le potentiel BJ d'origine est récupéré).

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r^{\prime})|}{\rho(r^{\prime})} d^3r^{\prime} \right)^{1/2} \quad (\text{II.26})$$

V_{cell} est le volume unitaire de la cellule et α et β sont deux paramètres libres dont les valeurs sont $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ selon un ajustement aux résultats expérimentaux [53].

On rappelle que les TB-mBJ donnent juste le potentiel d'échange, les effets de corrélation sont pris en compte en ajoutant un potentiel de corrélation LDA ou PBE. Le potentiel semi-local TB-mBJ est capable de produire des bandes interdites d'énergie très précises dans la plupart des semi-conducteurs et isolants. Cela ne fonctionne pas seulement pour le type sp classique semi-conducteurs, mais aussi pour les composés de métaux de transition fortement corrélés tels que NiO. Parce que la grande précision et la puissance prédictive pourraient être obtenues en déterminant un paramètre c , en utilisant un plus grand ensemble de tests de solides. Des paramétrisations différentes et nouvelles ont été introduites. Si votre bande interdite est basée sur des transitions de transfert de charge, vous ne pouvez pas utiliser DFT+U et hybride sur site. Ainsi, l'approche la moins coûteuse sera le potentiel TB-mBJ qui donnera la bande interdite mais pas les forces.

II.3 Conclusion

Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des poudres et des couches minces utilisées dans ce travail sont décrites dans ce chapitre. Les différentes techniques de caractérisation présentées permettront l'étude des différents paramètres des matériaux tels que la structure, la composition, la morphologie et les propriétés optiques. Ces méthodes sont donc complémentaires pour la compréhension des matériaux étudiées. Dans la suite de travail, une étude des propriétés structurales et électroniques utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel EP-LAPW basées sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT, employant les approximations GGA et mBJ.

Références

- [1] R. Sundaresan, F.H. Froes, Mechanical alloying, *Jom.* 39 (1987) 22–27.
- [2] R. Birringer, Nanocrystalline materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 117 (1989) 33–43.
- [3] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 427–556.
- [4] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, in: *Adv. Struct. Funct. Mater. Proc. an Int. Semin. Organ. by Dtsch. Forschungsanstalt Für Luft-Und Raumfahrt (DLR), Köln, June 1991*, Springer, (1991) 1–37.
- [5] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [6] E. Lafontaine, M. Comet, *Les nanothermites: préparation, propriétés, applications et perspectives*, ISTE Group, (2016).
- [7] K. Yamada, C.C. Koch, The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1317–1326.
- [8] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 381 (2004) 363–371.
- [9] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, in: *Encycl. Nanosci. Nanotechnol*, American scientific publishers Stevenson Ranch, calif, USA, (2004) 91–129.
- [10] R. Hamzaoui, *Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d'alliages Fe-Ni*, (2004).
- [11] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [12] J. Il Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 102–113.

- [13] D. Stokes, Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM), John Wiley & Sons, (2008).
- [14] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in: Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods, Elsevier, (2016) 17–43.
- [15] Zhang, Ya-Wen, ed. Bimetallic nanostructures: shape-controlled synthesis for catalysis, plasmonics, and sensing applications. John Wiley & Sons, (2018).
- [16] Abd El-hady, S. A., B. A. Mansour, and S. H. Moustafa. Growth and spectral dependence of the absorption coefficient of CuGaTe₂ thin films. *physica status solidi (a)* 149.2 (1995) 601-609.
- [17] P. Eriksson, Cerium Oxide Nanoparticles and Gadolinium Integration: Synthesis, Characterization and Biomedical Applications, Linköping University Electronic Press, (2019).
- [18] L. Wendling, Couches minces de double pérovskite Bi₂FeCrO₆ pour des applications en photovoltaïque, (2022).
- [19] A. Hallosserie, H. Soubelet, H. Leriche, P. Savin, J.-F. Silvain, Biodiversity Issues Should Be Better Taken into Account in the Energy Transition, *Handb. Clim. Chang. Biodivers.* (2019) 45–59.
- [20] M. Kamran, M.R. Fazal, M. Mudassar, S.R. Ahmed, M. Adnan, I. Abid, F.J.S. Randhawa, H. Shams, Solar photovoltaic grid parity: a review of issues, challenges and status of different PV markets, *Int. J. Renew. Energy Res.* 9 (2019) 244–260.
- [21] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature.* 414 (2001) 338–344.
- [22] C. Bhushan, A. Kumarankandath, N. Goswami, The state of concentrated solar power in India: a roadmap to developing solar thermal technologies in India, *Cent. Sci. Environ.* New Delhi. (2015).
- [23] M.A. Green, Photovoltaic principles, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 14 (2002) 11–17.
- [24] C.E. Fritts, On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use, *Am. J. Sci.* 3 (1883) 465–472.
- [25] D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Springer Science & Business Media, (2006).
- [26] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [27] J.C. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method, in: *Adv. Quantum Chem*, Elsevier, (1964) 35–58.
- [28] T.L. Loucks, Electronic structure of zirconium, *Phys. Rev.* 159 (1967) 544.

- [29] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Inst. Voor Kern-En Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium. 4 (2002) 41.
- [30] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [31] D. Liberman, J.T. Waber, D.T. Cromer, Self-consistent-field Dirac-Slater wave functions for atoms and ions. I. Comparison with previous calculations, *Phys. Rev.* 137 (1965) A27.
- [32] N. Elyashar, D.D. Koelling, Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: niobium, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5362.
- [33] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [34] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [35] P.M. Marcus, Variational methods in the computation of energy bands, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 567–588.
- [36] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [37] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 864.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An Augment. Pl. Wave+ Local Orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop. 60 (2001).
- [39] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F Met. Phys.* 9 (1979) 661.
- [40] L. Smrčka, Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions, *Czechoslov. J. Phys. B.* 34 (1984) 694–704.
- [41] J. Petrů, L. Smrčka, Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations, *Czechoslov. J. Phys. B.* 35 (1985) 62–71.
- [42] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin, K. Schwarz, Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 1321.
- [43] D.J. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 7451.
- [44] S. Goedecker, K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 8858.
- [45] J. Yu, A.J. Freeman, R. Podloucky, P. Herzig, P. Weinberger, Origin of electric-field gradients in high-temperature superconductors: YBa₂Cu₃O₇, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 532.

- [46] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann, Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 823.
- [47] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [48] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 6388.
- [49] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 195134.
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* 152 (2020).
- [51] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [52] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 195134.
- [53] A. Patra, S. Jana, P. Samal, F. Tran, L. Kalantari, J. Doumont, P. Blaha, Efficient band structure calculation of two-dimensional materials from semilocal density functionals, *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 11206–11215.

Chapitre III :

Résultats expérimentaux et théoriques

Ce chapitre présente les résultats et les discussions de notre étude expérimentale et théorique. En ce qui concerne l'étude expérimentale, nous présentons les résultats physico-chimiques des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ préparées par mécanosynthèse et leurs dépôts obtenus par évaporation thermique. Nous avons notamment, étudié l'effet de la concentration d'aluminium ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5) sur les propriétés des poudres et des films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ à l'aide des techniques : DRX, MEB/EDX, XPS, AFM et UV-Vis-PIR. En outre, les propriétés structurales et électroniques des matériaux $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec ($x = 0, 0.5$ et 1) ont été calculées à l'aide de la méthode FP-LAPW. Cette méthode est basée sur la théorie DFT appliquée dans le code WIEN2K. Après avoir fourni les informations de calcul, une comparaison est effectuée avec les résultats expérimentaux.

III.1 Résultats expérimentaux

III.1.1 Caractérisation des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

III.1.1.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

L'effet de la concentration d'Al sur la poudre $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ a été étudié par DRX (figure III.1). Une analyse usuelle pour des matériaux polycristallins, est systématiquement réalisée dans les conditions suivantes ($15^\circ < 2\theta < 80^\circ$, résolution : 0.02° , période d'acquisition 500 ms).

III.1.1.1.1 Identification des phases

La figure III.1a, regroupe les différents diffractogrammes de rayons X des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5). Comme il n'existe pas de fichier JCPDS standard pour $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, le standard CuGaTe_2 a été utilisé pour identifier la formation des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Lorsque $x = 0$, les principaux pics observés sont attribués à la phase CuGaTe_2 (JCPDS N° 079-2331), qui appartient à la famille appelée "chalcopyrite". Les principaux pics de diffraction : (112), (200)/(004), (220)/(204), (312)/(116), (400)/(008), (332)/(316) et (424)/(228) de la phase chalcopyrite sont présents, du système tétragonale avec une orientation cristallographique préférée selon le plan (112). Tous les spectres de diffraction X des poudres obtenues avaient la même signature. Cependant, On observe deux raies supplémentaires mineurs

(intensité faible) à $2\theta = 27.62^\circ$ et 38.36° respectivement présents dans la poudre $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$. Ces pics sont assimilés au tellure (Te) (JCPDS N° 01-0727), dans nos composés quasi-stœchiométriques. On note également, sur la [figure III.1b](#), que le pic de réflexion (112) se déplace vers des angles plus élevés avec l'augmentation de la quantité d'Al, provoquant une légère modification des paramètres cristallins. La diminution linéaire de la distance interréticulaire d_{112} est illustrée sur la [figure III.2](#). Cette régression de la loi de Vegard pour les poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est observée par plusieurs auteurs dans des matériaux de structure chalcopyrite [1–4].

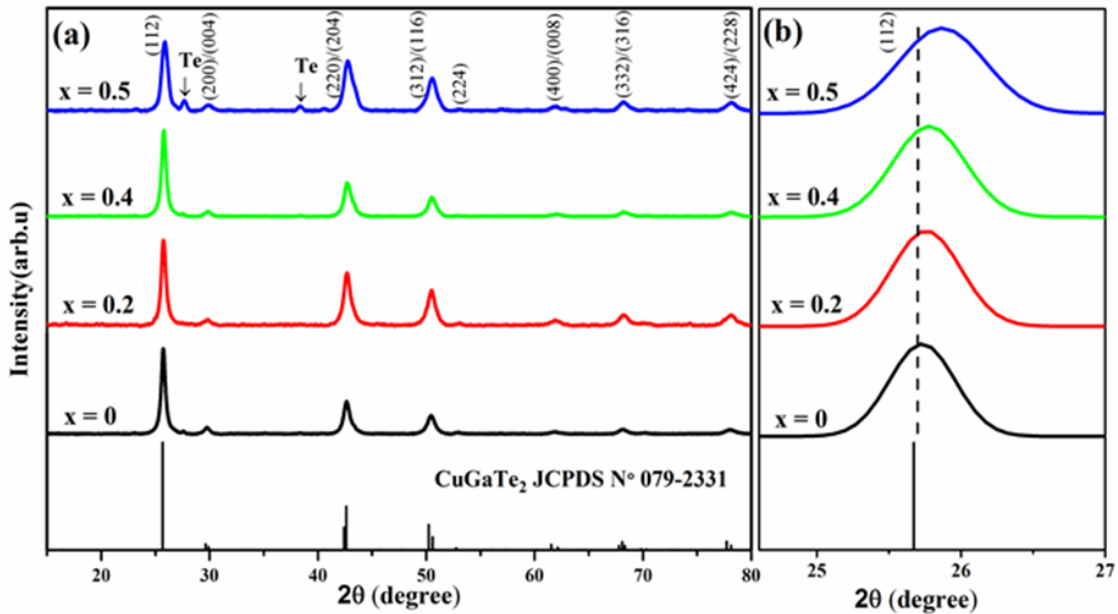


Figure III.1: (a) Diffractogrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (b) Déplacement de la position du pic (112) en fonction de la quantité d'Al

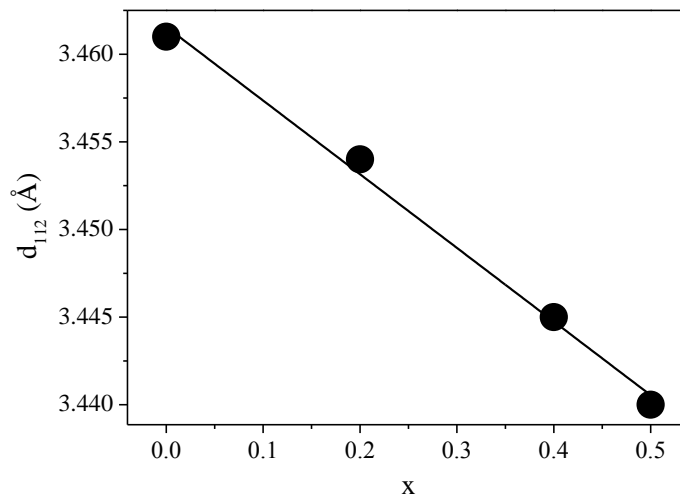


Figure III.2: Variation de la distance interréticulaire d_{112} en fonction de concentration (x)

III.1.1.1.2 Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites D des échantillons est déterminée à partir du pic le plus intense (112) en utilisant la formule de Scherrer [5]. Les tailles moyennes calculées des cristallites des composés CuGaTe_2 , $\text{CuAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Te}_2$, $\text{CuAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Te}_2$ et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ sont respectivement de 18.3 nm, 14.4 nm, 12.4 nm et 11.5 nm. Ces résultats indiquent que la taille moyenne des cristallites diminue linéairement avec l'augmentation de la quantité d'Al est montré sur la figure III.3.

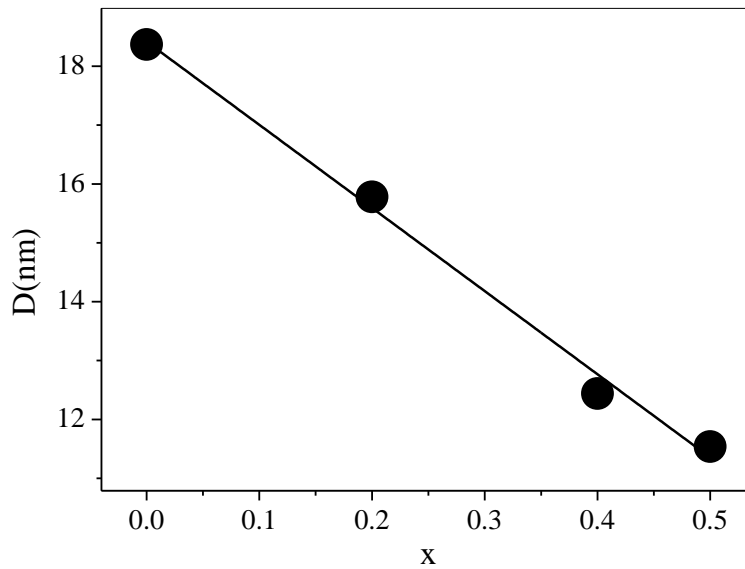


Figure III.3: Variation de la taille des cristallites D en fonction de la concentration (x) d'Al

III.1.1.1.3 Variation de paramètres de maille

Les paramètres de maille (a , c) des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ sont calculés à partir des positions des pics correspondant aux réflexions (112) et (220), en utilisant l'équation de Bragg. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III, pour $x = 0$ (CuGaTe_2) ; $a = 5.9932$ (Å) et $c = 11.9972$ (Å). Ces valeurs diffèrent légèrement de celles de sa fiche JCPDS N° 079-2331 ($a = 6.0235$ Å, $c = 11.9398$ Å) et de certains travaux précédents du composé CuGaTe_2 [6,7] préparés par d'autres méthodes. Le tracé des paramètres de maille (a , c) en fonction de la quantité d'aluminium dans les poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est illustré sur la figure III.4. Plus le taux d'incorporation en aluminium dans le système cristallin est important plus la maille aura un volume réduit et par conséquent les paramètres cristallins (a , c). Cette diminution correspond bien à la loi de Vegard, et en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [8].

La figure III.5 montre la variation du volume de maille élémentaire en fonction de la composition d'Al (x) dans les poudres. La diminution observée peut être attribuée au remplacement des atomes de Ga (76.0 pm) par des atomes d'Al plus petits (67.5 pm) [9], et provoque la contraction du réseau cristallin. Ce phénomène est très généralement observé dans les composés quaternaires de même structure cristalline [10–12].

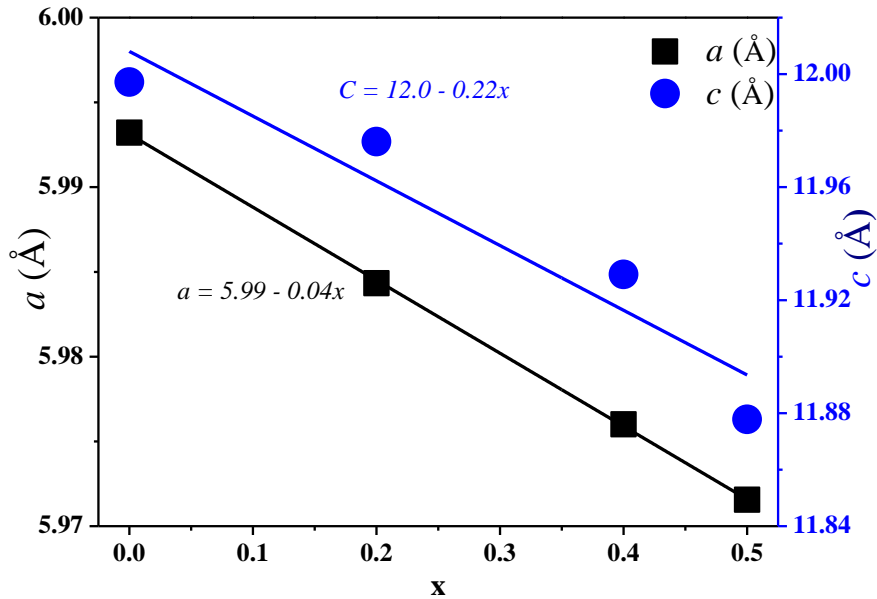


Figure III.4 : Variation des paramètres de maille en fonction de la concentration (x) d'Al dans les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

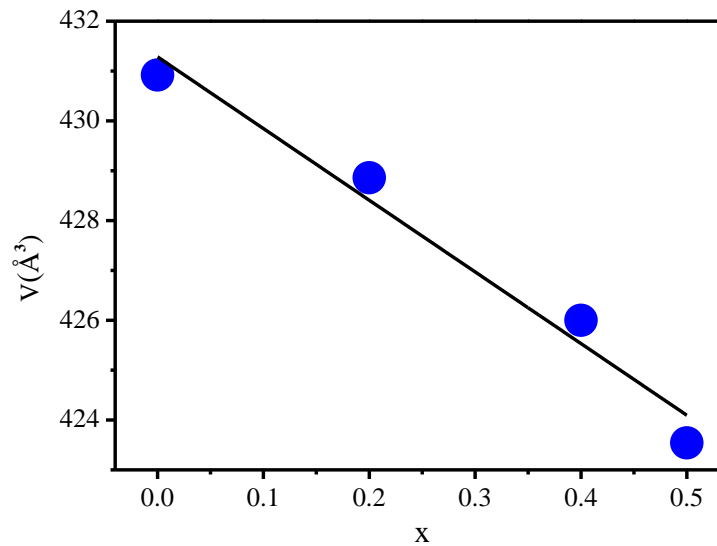


Figure III.5 : Variation du volume de maille en fonction de x dans les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

x	hkl	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	$FWHM$ (°)	$a=b$ (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)	V (Å ³)
0	112	25.718	3.461	0.443	5.993	11.997	2.001	18.3	430.92
	220	42.634	2.118	0.778					
0.2	112	25.758	3.455	0.562	5.984	11.976	2.001	14.4	428.88
	220	42.701	2.115	0.820					
0.4	112	25.817	3.448	0.655	5.976	11.929	1.996	12.4	426.01
	220	42.763	2.112	0.895					
0.5	112	25.868	3.441	0.706	5.971	11.877	1.989	11.5	423.54
	220	42.796	2.111	1.044					

Tableau III.1. Paramètres structurales des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec différentes concentrations d'Al

III.1.1.2 Morphologie et composition chimique

III.1.1.2.1 Morphologie

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour caractériser la surface, la taille, l'évolution des grains ainsi que la composition des constituants des échantillons observés. La [figure III.6](#) représente la morphologie de poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5). Les micrographies montrent clairement des amas d'agrégats constitués de petites et grosses particules de différentes tailles.

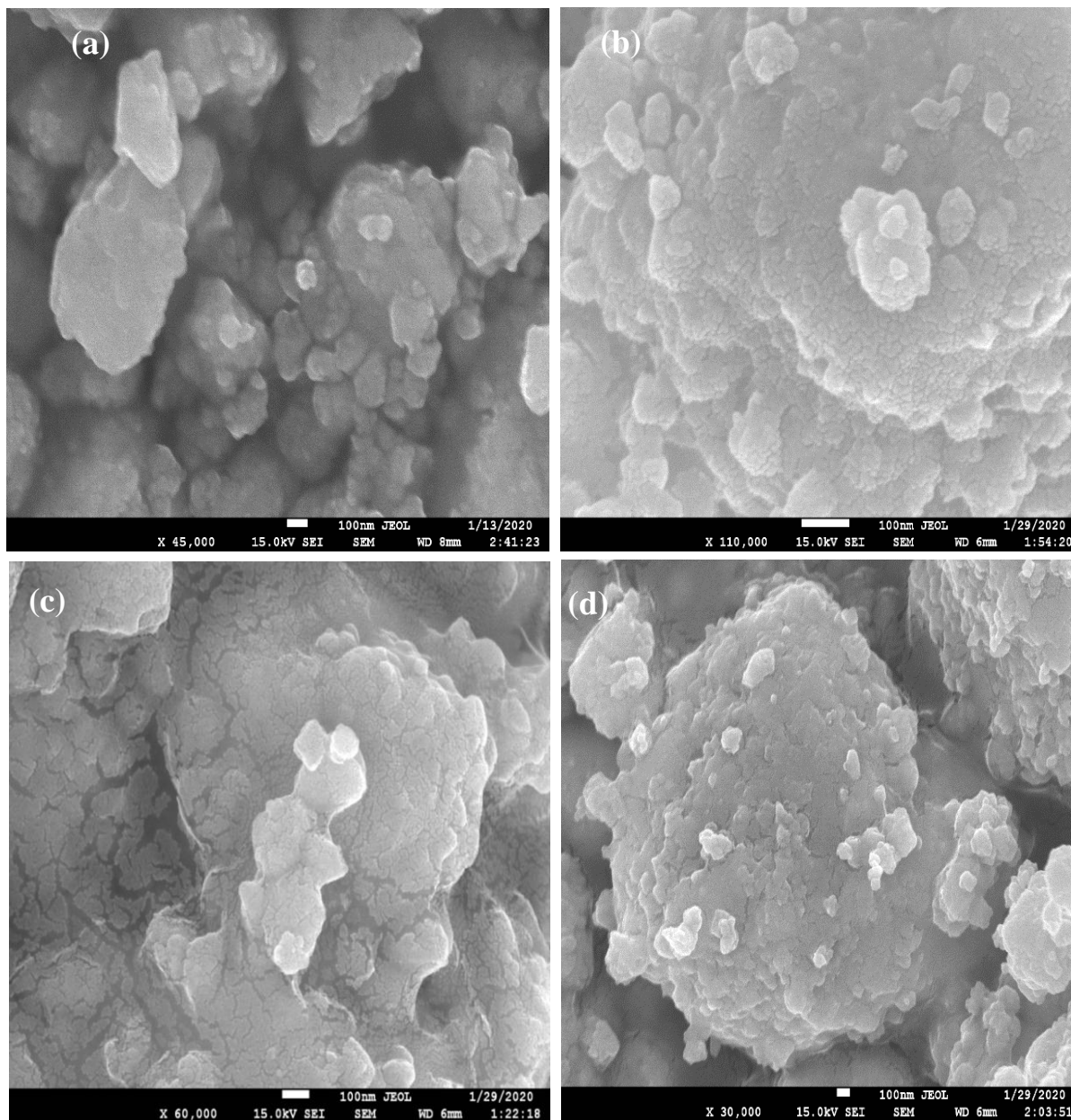


Figure III.6: Morphologie de poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$ et (d) $x = 0.5$

III.1.1.2.2 Composition

La figure III.7 regroupe l'analyse, quantitative des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, de rayon X par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Cette analyse confirme que nos poudres ne contiennent que les éléments de base (Cu, Al, Ga et Te). En outre, une diminution de

l'intensité relative au pic de Ga à 9.5 keV est observée dans la [figure III.7](#) (b) (c) (d), qui est cohérente avec la quantité de Ga utilisée. D'autre part, le pic d'intensité relative à l'Al à 1.5 keV croît de manière significative avec l'augmentation de la quantité d'Al utilisée, qui prouve du remplacement efficace par le gallium (Ga) dans la formule $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Les pourcentages atomiques des éléments dans les poudres produites, ainsi que la composition des poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ sont quasi-stœchiométriques (légèrement pauvres en cuivre) confirmée par les résultats EDX.

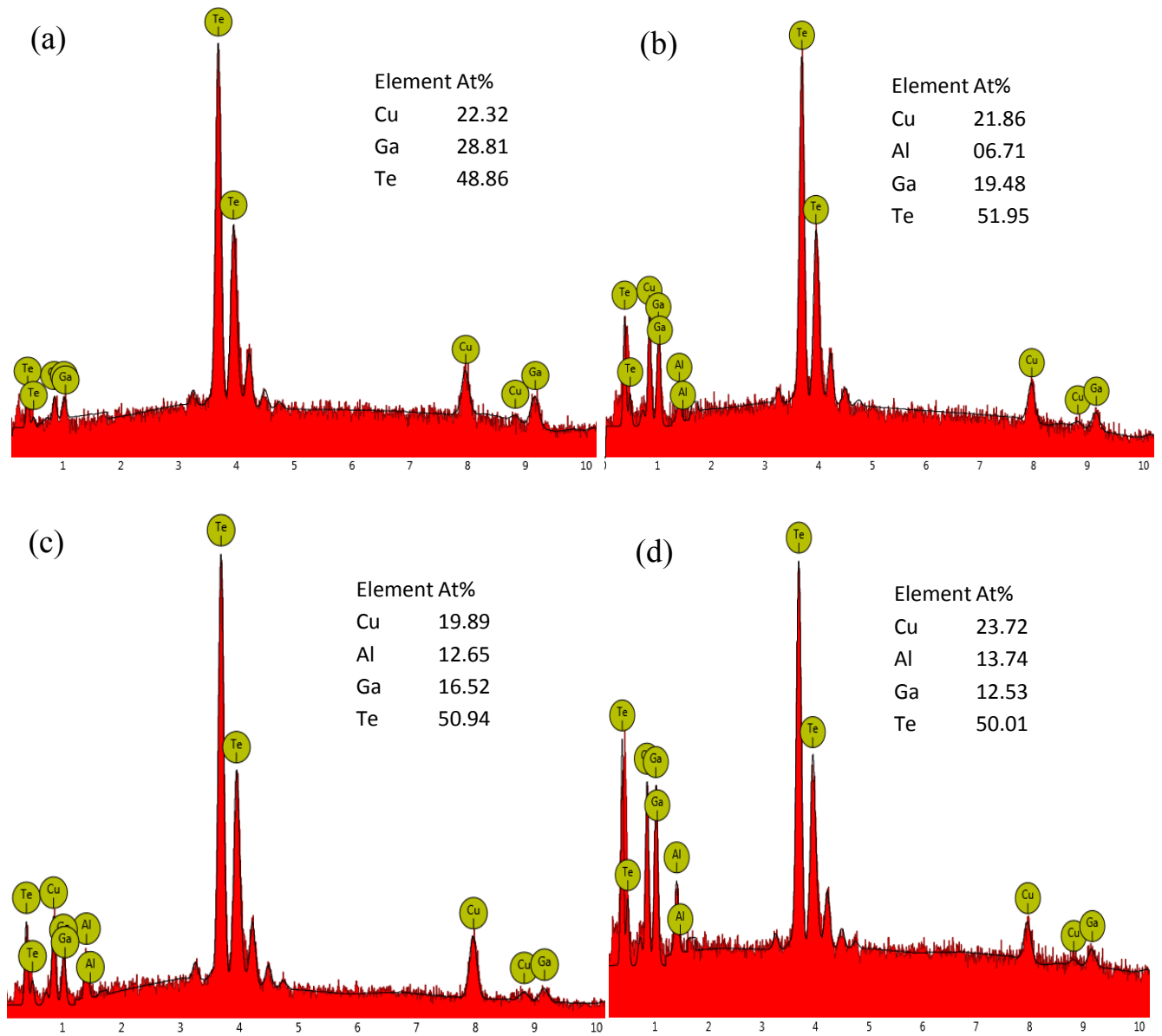


Figure III.7: Spectres EDX de poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$ et (d) $x = 0.5$

III.1.1.3 Analyse par microscope à force atomique

Des spectres XPS relatifs aux poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0.2, 0.4$ et 0.5) sont présentés dans la [figure III.8](#). Les pics C1s et O1s sont identifiés en plus ceux des éléments de base (Cu, Al, Ga et Te) dans tous les spectres. Ces pics sont probablement dus à la contamination et/ou l'oxydation des poudres lors de la préparation, malgré aux mesures prises au cours du scellement des jarres dans la boîte à gants. Il montre, également les positions des pics des niveaux $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{1/2}$, $\text{Al}2p$, $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Ga}2p_{1/2}$, $\text{Te}3d_{5/2}$, et $\text{Te}3d_{3/2}$, d'énergie : 933 eV, 953 eV, 76 eV, 1118 eV, 1144 eV, 575 eV, 586 eV, respectivement. Un comportement similaire a été trouvé par H.Sehli et al [13] dans la poudre de composition $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$. Au fur et à mesure que la quantité de gallium (Ga) diminue ([figure III.9a](#)), celle d'aluminium (Al) devient faible ([figure III.9b](#)). Ceci peut s'expliquer par la présence d'un effet de substitution, les atomes d'Al seront remplacés avec succès par les atomes de Ga.

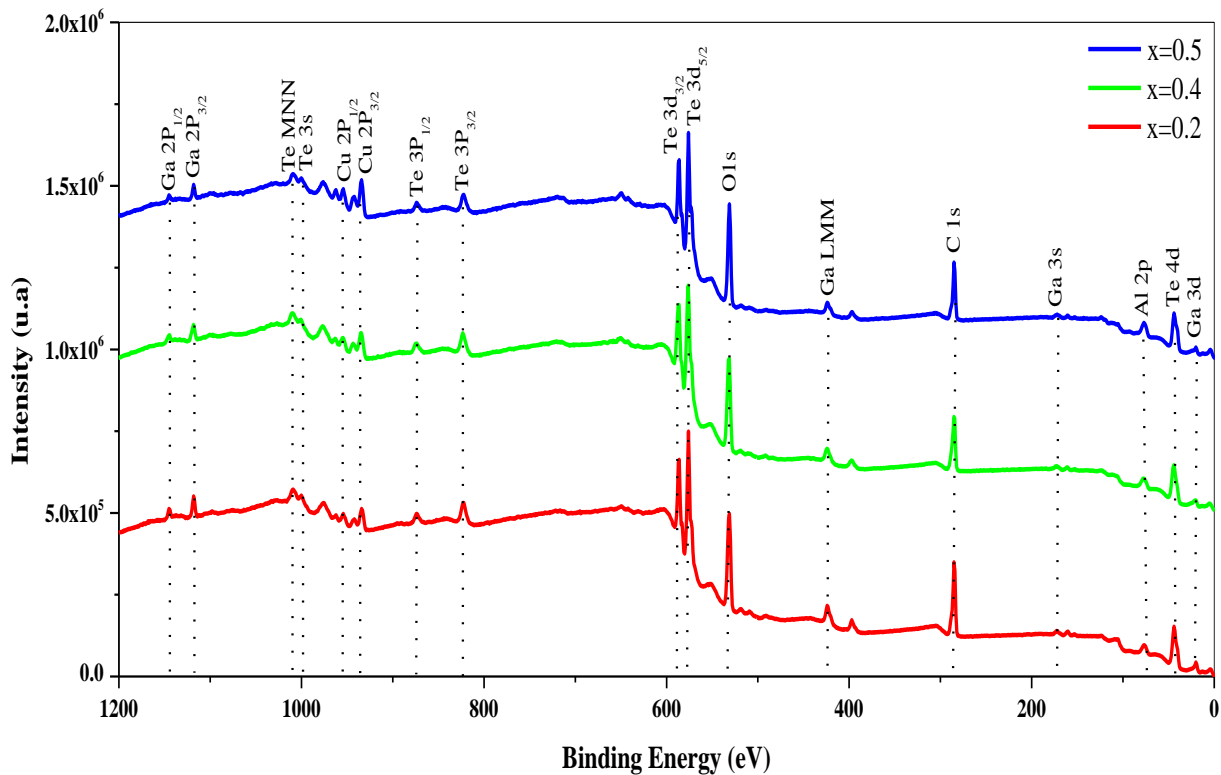


Figure III.8: Spectres XPS des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ élaborées

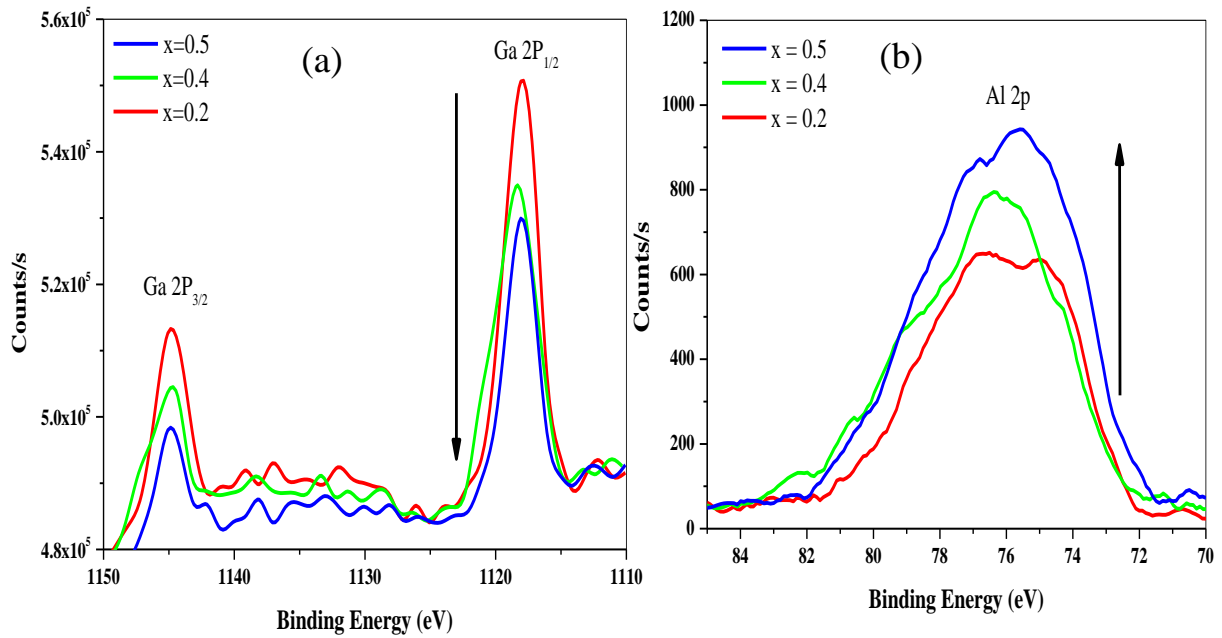


Figure III.9: Scans haute résolution de (a) Ga 2p et (b) Al 2p pour les poudres $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0.2, 0.4$ et 0.5)

III.1.2 Caractérisation des couches minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

III.1.2.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

III.1.2.1.1 Identification des phases

La figure III.10a montre les diffractogrammes des rayons X des films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$, et 0.5) déposés par évaporation thermique sur des substrats en verre sous vide secondaire. Les raies situées aux angles : 25.718° , 42.634° et 52.13° confirment la structure tétragonale (chalcopyrite). Elles correspondent respectivement aux plans (112), (220/204) et (116/312) et en bon accord avec la phase ternaire CuGaTe_2 (JCPDS N° 079-2331). Aucune phase secondaire n'est observée. Le petit décalage vers les grandes valeurs de la position angulaire (2θ) du plan (112) est lié à l'augmentation de la proportion d'aluminium dans la solution solide, est illustré sur la figure III.10b. Cette augmentation est assignée à la substitution du gallium par les atomes d'aluminium plus petits entraînant une contraction de la maille élémentaire (figure III.11).

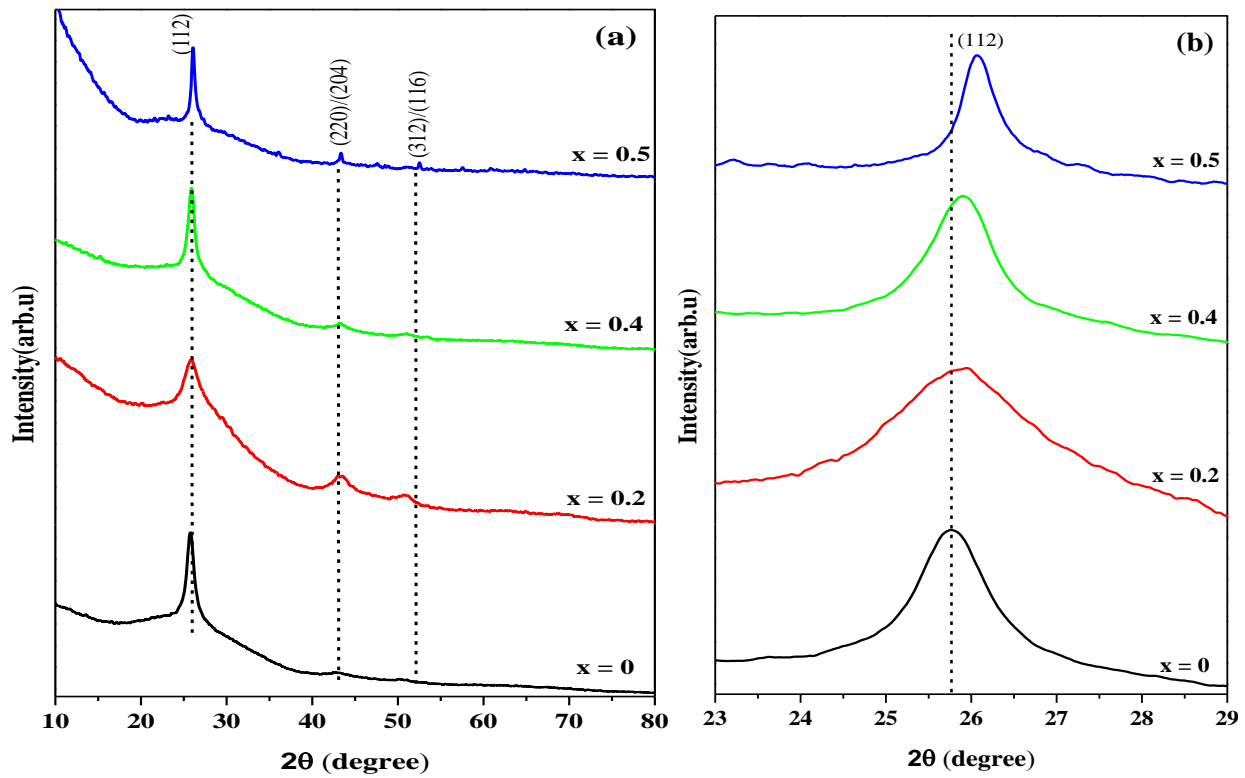


Figure III.10: (a) Diffractogrammes des rayons X des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$,
 (b) Déplacement de la position du pic (112) en fonction de la quantité d'Al

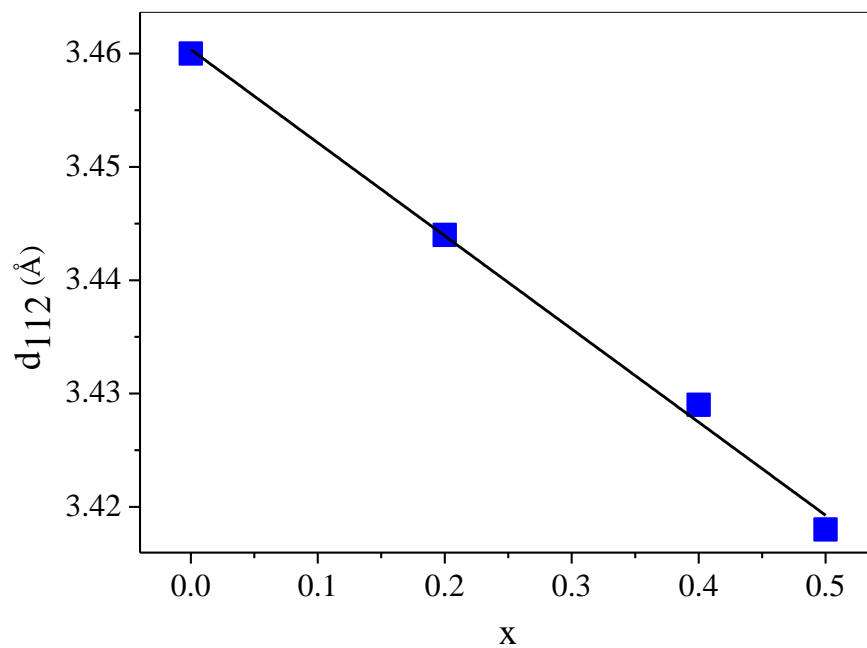


Figure III.11: Variation de la distance interréticulaire d_{112} en fonction de la concentration (x)

III.1.2.1.2 Taille de cristallites

La taille moyenne estimée des cristallites D des couches minces de CuGaTe_2 , $\text{CuAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Te}_2$, $\text{CuAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Te}_2$ et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ sont respectivement de 19 nm, 16.6 nm, 14.4 nm et 12.2 nm. La [figure III.12](#) représente la variation de la taille des cristallites en fonction du taux d'aluminium dans les films. Cependant, on observe une régression linéairement de la taille de cristallites relative à la couche $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ atteignant une valeur de 12.2 nm.

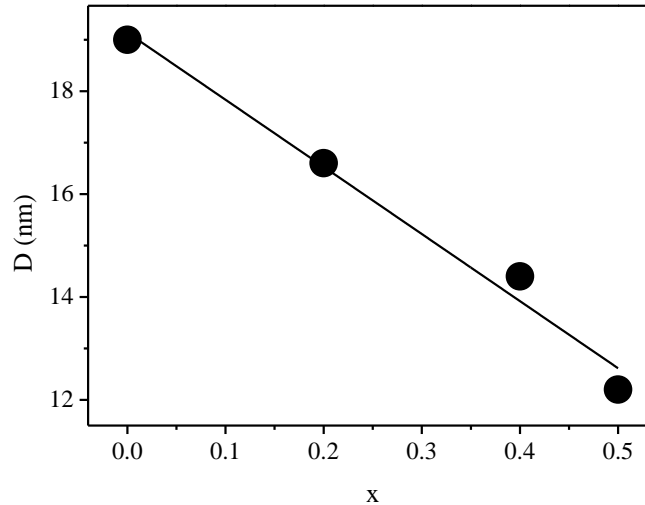


Figure III.12: Variation de la taille des cristallites D en fonction de la concentration (x) d'Al

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des paramètres du réseau cristallin, la position des pics et le volume de la maille élémentaire des couches minces déposées par évaporation thermique $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

x	hkl	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	$FWHM$ (°)	$a=b$ (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)	V (Å ³)
0	112	25.720	3.460	0.427	5.978	12.054	2.01	19.0	430.81
	220	42.746	2.113	0.485					
0.2	112	25.846	3.444	0.488	5.947	12.006	2.01	16.6	424.66
	220	42.980	2.102	0.824					
0.4	112	25.957	3.429	0.564	5.917	11.977	2.02	14.4	419.35
	220	43.210	2.092	0.6153					
0.5	112	26.045	3.418	0.664	5.901	11.920	2.01	12.2	415.18
	220	43.329	2.086	0.779					

Tableau III.2. Evolution des paramètres structuraux des couches minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction du taux d'aluminium

III.1.2.1.3 Variation de paramètres de maille

La figure III.13 illustre la dépendance des paramètres de réseau a et c des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction de la variable x (quantités d'Al). On peut noter, une décroissance des paramètres cristallins, de la taille de cristallites et du volume de la maille (figure III.14) en fonction de la concentration d'aluminium (x) dans nos couches et peuvent être représentées par :

$$a = 5.97 - 0.15x, \quad c = 12.05 - 0.24x \quad (\text{III.1})$$

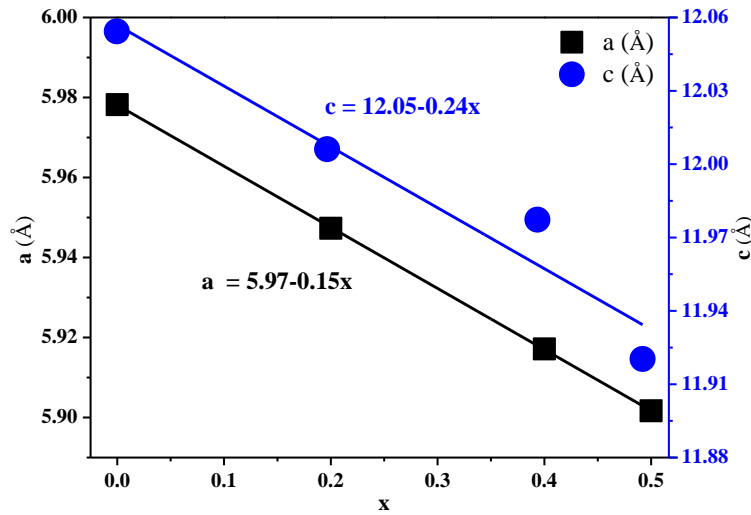


Figure III.13: Paramètres de maille a et c des couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en fonction de la concentration d'aluminium

Les paramètres expérimentaux du réseau et le volume de la maille des films minces de CuGaTe_2 sont cohérents avec la valeur théorique standard de la même poudre.

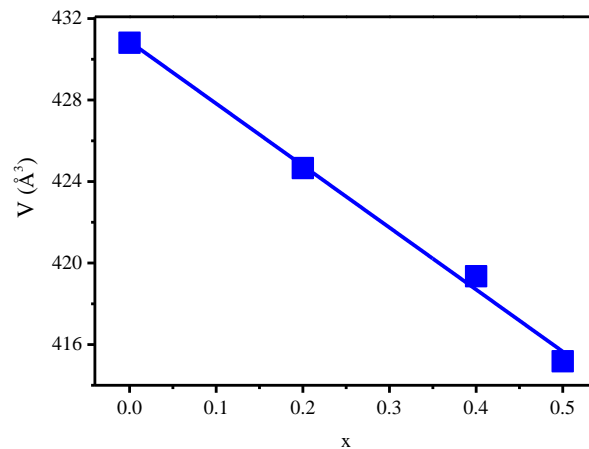
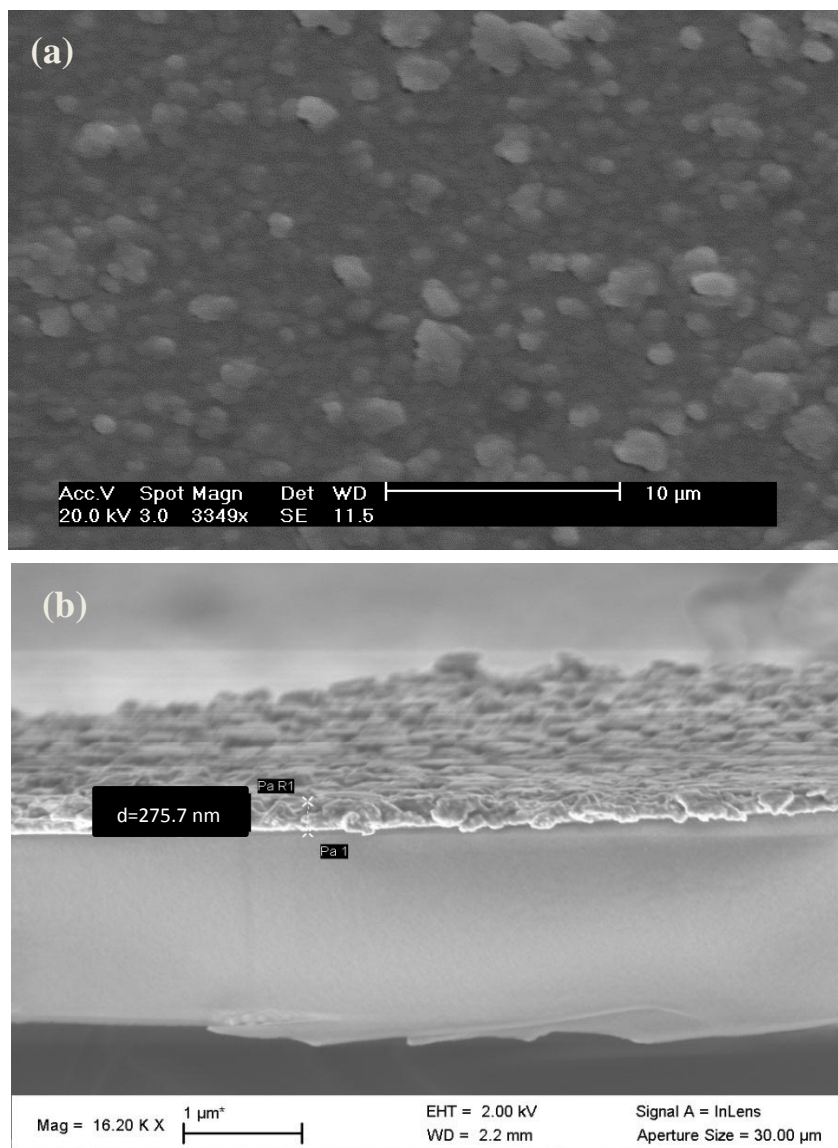


Figure III.14: Variation du volume de la maille en fonction de x des couches $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

III.1.2.2 Morphologie et composition chimique

III.1.2.2.1 Morphologie

La figure III.15a présente une image réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) d'une couche mince de $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ déposée sur un substrat en verre chauffé à $T_s = 300$ °C. La microstructure de la couche est dense et ne présente aucune fissure ou trou. La couche obtenue est rugueuse, compacte et constituée de grains relativement petits. De plus, la figure III.15b montre l'image MEB en coupe transversale de la même couche. Cette figure montre clairement que l'épaisseur de la couche est estimée à 275.7 nm. D'après l'histogramme de la figure III.15c, on observe des agglomérats constitués de grains de taille moyenne de 226 nm.



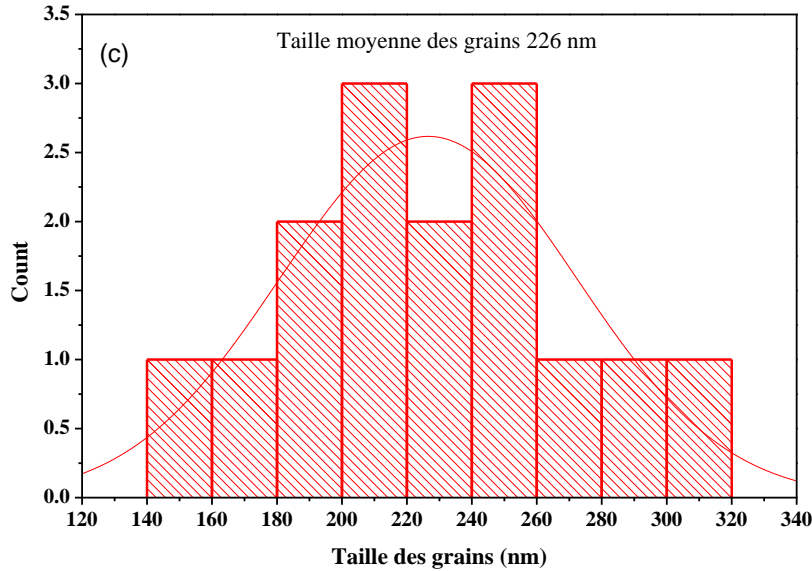
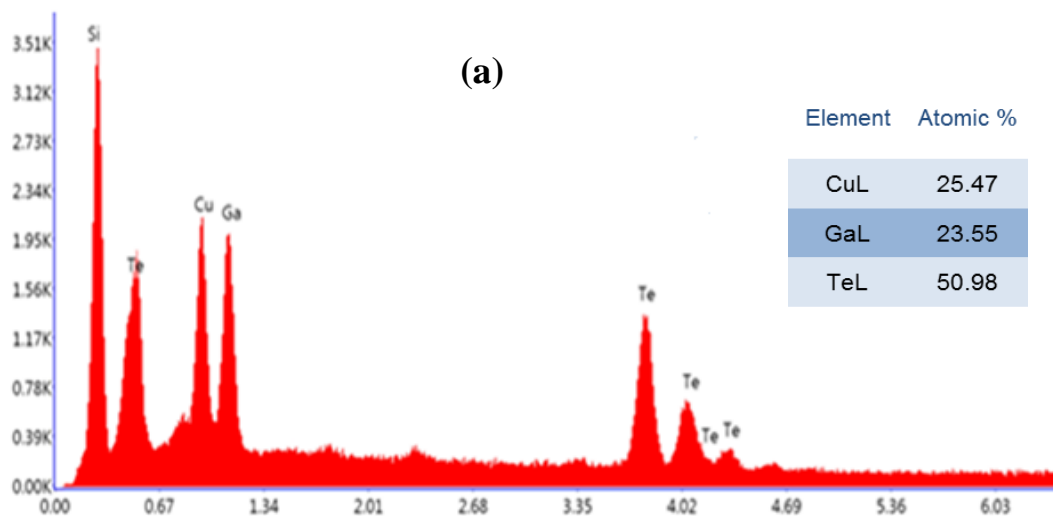


Figure III.15: Micrographie MEB de la surface de couche mince de $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$: (a) surface, (b) coupe transversale et (c) histogramme de distribution de la taille de particule

III.1.2.2.2 Composition

Les résultats de l'analyse par EDX de couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ déposées par l'évaporation thermique sont rassemblés dans la figure III.16. Les résultats de l'EDX permettent non seulement de déterminer la stœchiométrie des échantillons analysés, mais aussi d'estimer la concentration des constituants. La composition totale obtenue des différentes couches est presque stœchiométrique et correspond bien au produit de départ (poudres broyées). En plus des éléments de base (Cu, Al, Ga et Te), on peut voir un autre élément (Si) qui est attribué au substrat (verre).



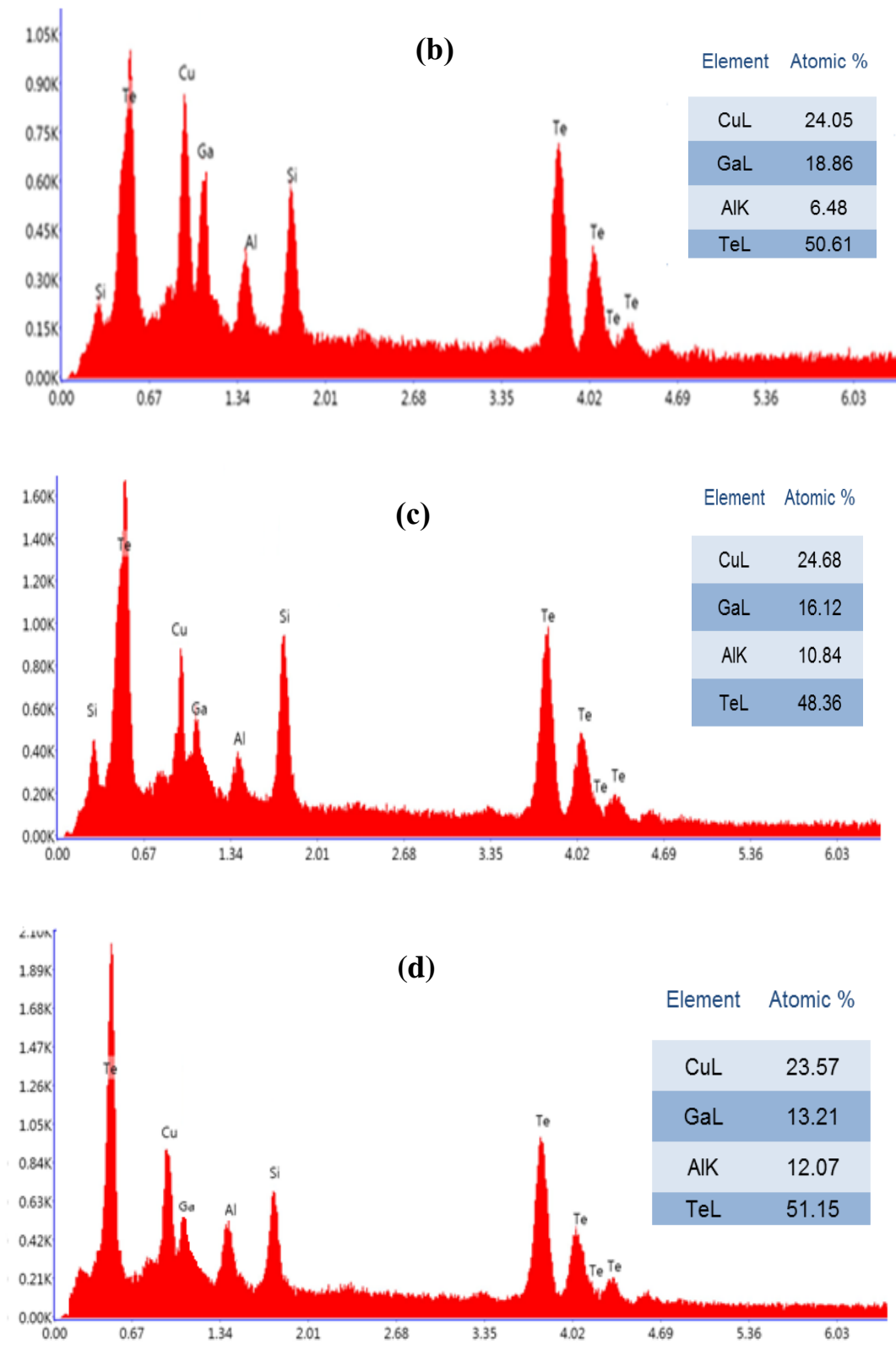


Figure III.16: Spectres EDX de couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$ et (d) $x=0.5$

III.1.2.3 Analyse par microscope à force atomique

Les analyses AFM permettent d'observer la topologie et d'extraire les mesures de rugosité sous forme de deux types de grandeurs R_a et R_q .

R_a est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base.

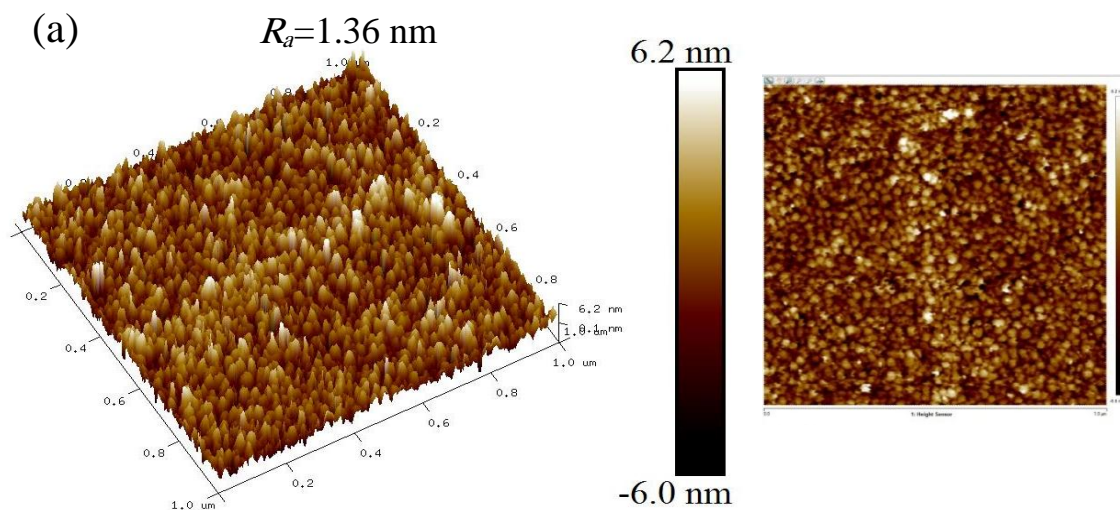
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dX \quad (\text{III.2})$$

R_q est la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dX} \quad (\text{III.3})$$

Avec : $Z(X)$ = ordonnées de profils de la rugosité et L = longueur du scan.

La [figure III.17](#) présente les images (2D et 3D) AFM d'une surface de $1\mu\text{m}^2$ des films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Ces images montrent la croissance en îlots des films de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. La rugosité RMS déduite de ces mesures est de l'ordre du nanomètre. La rugosité RMS pour les différentes couches de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est présentée dans le [tableau III.3](#). Ainsi, plus la composition de l'aluminium augmente, plus la rugosité de la couche augmente. En effet, l'ajout de l'aluminium modifie la surface de la couche. Il joue aussi bien sur la distribution des îlots que sur leur taille comme le montre la [figure III.17](#). Les valeurs obtenues de la rugosité sont comparables à celle données dans la littérature [14].



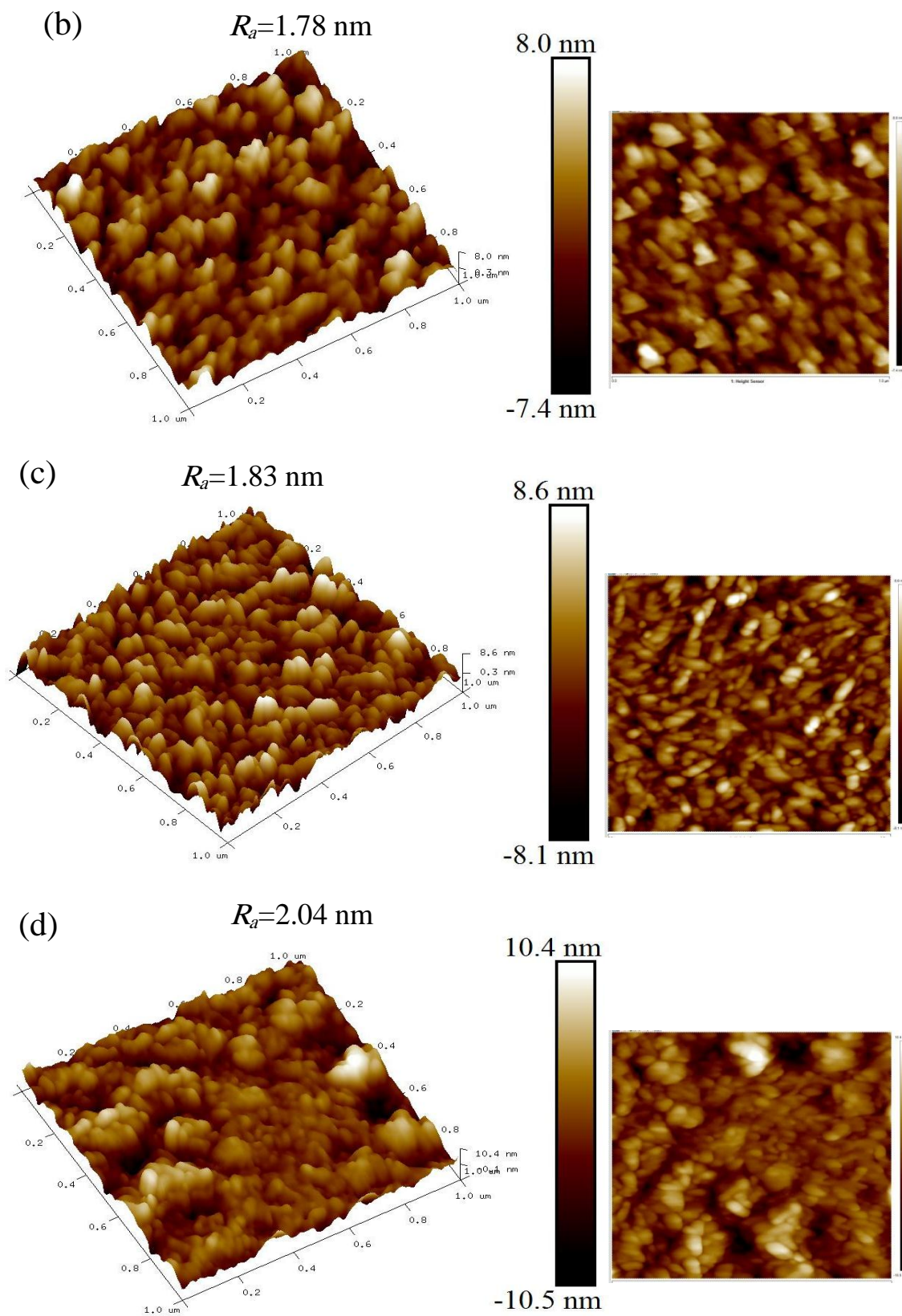


Figure III.17: Images de surfaces AFM de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$ et (d) $x=0.5$

Film déposé $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	Rugosité R_a (nm)	Rugosité R_q (nm)
$x=0$	1.36	1.73
$x=0.2$	1.36	2.22
$x=0.4$	1.83	2.31
$x=0.5$	2.04	2.69

Tableau III.3. Rugosité moyenne arithmétique R_a et Rugosité moyenne quadratique R_q des dépôts de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

III.1.2.3 Caractérisation optique

III.1.2.3.1 Traitement de spectre de transmission

Les spectres de transmission des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ sont illustrés dans la [figure III.18](#). Les films sont opaques dans le domaine visible (UV : $\lambda \leq 600$ nm). Le film CuGaTe_2 ($x = 0$) présente également une opacité totale dans la région ($600 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780$ nm). Cependant, la transmission dans le visible augmente considérablement avec l'ajout d'aluminium pour atteindre sa valeur maximale ($\approx 50\%$) à une longueur d'onde ($\lambda \approx 700$ nm) pour le film $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$. Toutes les couches présentent une transmission relativement élevée ($\geq 50\%$) dans la région proche infrarouge (PIR) ($780 \leq \lambda \leq 2000$ nm) et qui atteint 93% pour la couche CuGaTe_2 . En revanche, le front d'absorption est fortement influencé par le pourcentage d'aluminium ajouté dans la couche ([figure III.18](#)).

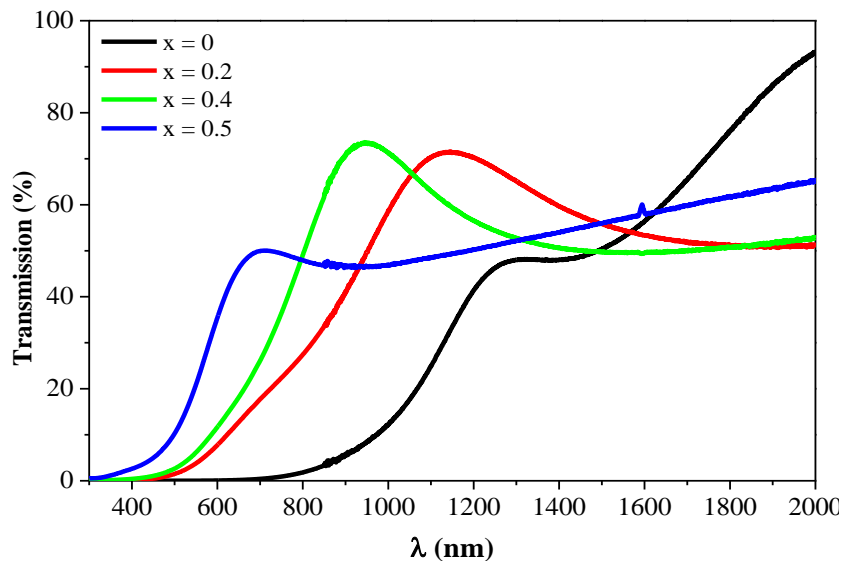


Figure III.18: Spectres de transmission des films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5)

III.1.2.3.2 Coefficients d'absorption

Les coefficients d'absorption (α) optique des films minces élaborés dans la zone du front d'absorption sont déterminé à partir des données de transmission (T) en utilisant la loi de Lambert [15].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.4})$$

Où d est l'épaisseur des couches minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

La figure III.19, présente la variation du coefficient d'absorption des films $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5) en fonction de la longueur d'onde. Tous les films ont des coefficients d'absorption relativement élevé ($>3.10^4 \text{ cm}^{-1}$) dans la gamme de longueur d'onde [350-2000] nm, ce qui prouve leur aptitude pour des applications photovoltaïques. Toutes les couches contenant de l'aluminium ont des coefficients d'absorption plus élevé que le CuGaTe_2 dans la gamme [350-1200] nm. Alors que, le film de $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ (plus grande quantité d'aluminium) présente un coefficient d'absorption plus élevé dans presque la majorité de la gamme de longueurs d'onde étudiée [900-2000] nm.

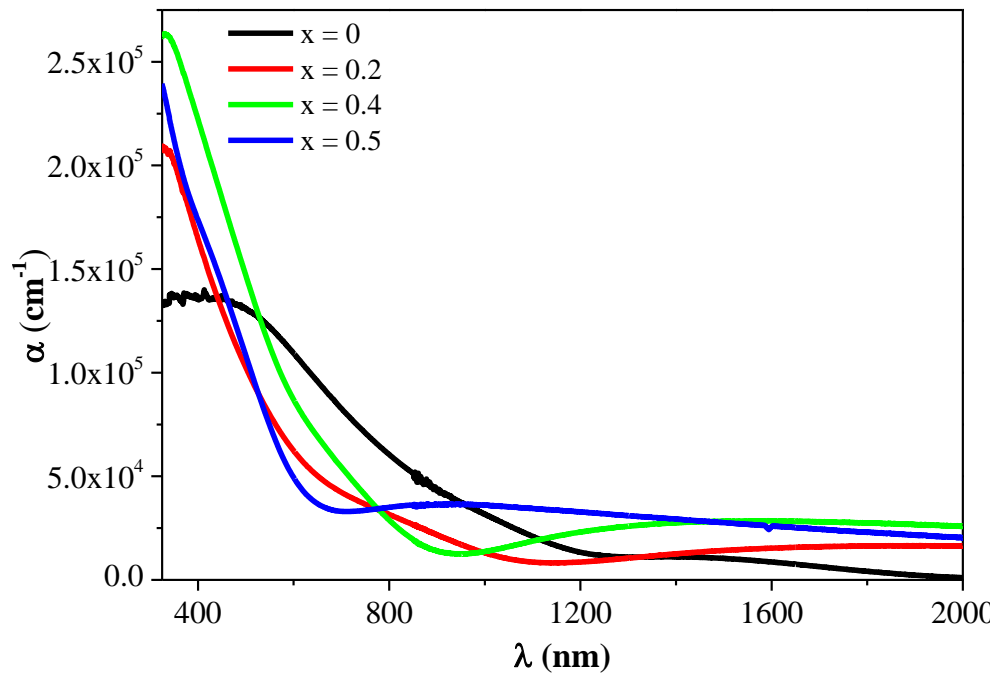


Figure III.19: Courbes du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les films $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5)

III.1.2.3.3 Gaps d'énergie

La bande interdite optique des couches minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ est estimée classiquement, en l'occurrence, pour les semi-conducteurs à gap direct, à partir du spectre d'absorption à l'aide de l'équation suivante [16]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.5})$$

Où A est une constante, h est la constante de Planck

La [figure III.20a](#) présente le spectre de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$). La bande interdite E_g est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses : soit $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Les valeurs E_g obtenues sont présentées en fonction de la quantité d'aluminium des couches sur la [figure III.20b](#), Les valeurs de E_g sont de 1.23, 1.40, 1.56 et 1.65 eV pour les couches $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, avec $x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5 , respectivement. Cela signifie que les valeurs des gaps optiques des films $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ augmentent linéairement avec l'augmentation de la quantité Al. Il convient également de noter que les valeurs E_g sont en bon accord avec les résultats obtenus pour des composés CuGaTe_2 et $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ rapportés dans certaines études précédentes [17–20]. Ce comportement a été observé également par J.Lopez-Garcia et coll [21] pour des couches de CuAlSe obtenues par sélénisation.

Dans le but de comparer nos valeurs, nous avons calculé la valeur théorique de $E_g(x)$ par la relation suivante :

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(A) + xE_g(B) - bx(1 - x) \quad (\text{III.6})$$

Dans cette formule, $E_g(A)$ et $E_g(B)$ sont les énergies de la bande interdite. Pour $x=0$ (CuGaTe_2), la valeur de $E_g(A)$ est de 1.23 eV et de $E_g(B)$ égale à 2.06 eV pour $x=1$ (CuAlTe_2). b est le paramètre d'incurvation utilisé pour tenir compte de l'effet du désordre cationique dans le réseau [22,23]. Pour une valeur de $b = 0.08$ déduite des données expérimentales, nous obtenons la relation entre E_g et la concentration d'aluminium (x) :

$$E_g(x) = 1.23 + 0.75x - 0.08x^2 \quad (\text{III.7})$$

Nos valeurs expérimentales de E_g sont en bon accord avec les valeurs des calculs théoriques (tableau III.4).

Composition	x = 0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.5
E_g (eV) calculée	1.23	1.38	1.54	1.62
E_g (eV) expérimental	1.23	1.40	1.56	1.65

Tableau III.4. Valeurs $E_g(x)$ théoriques calculées et expérimentales de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

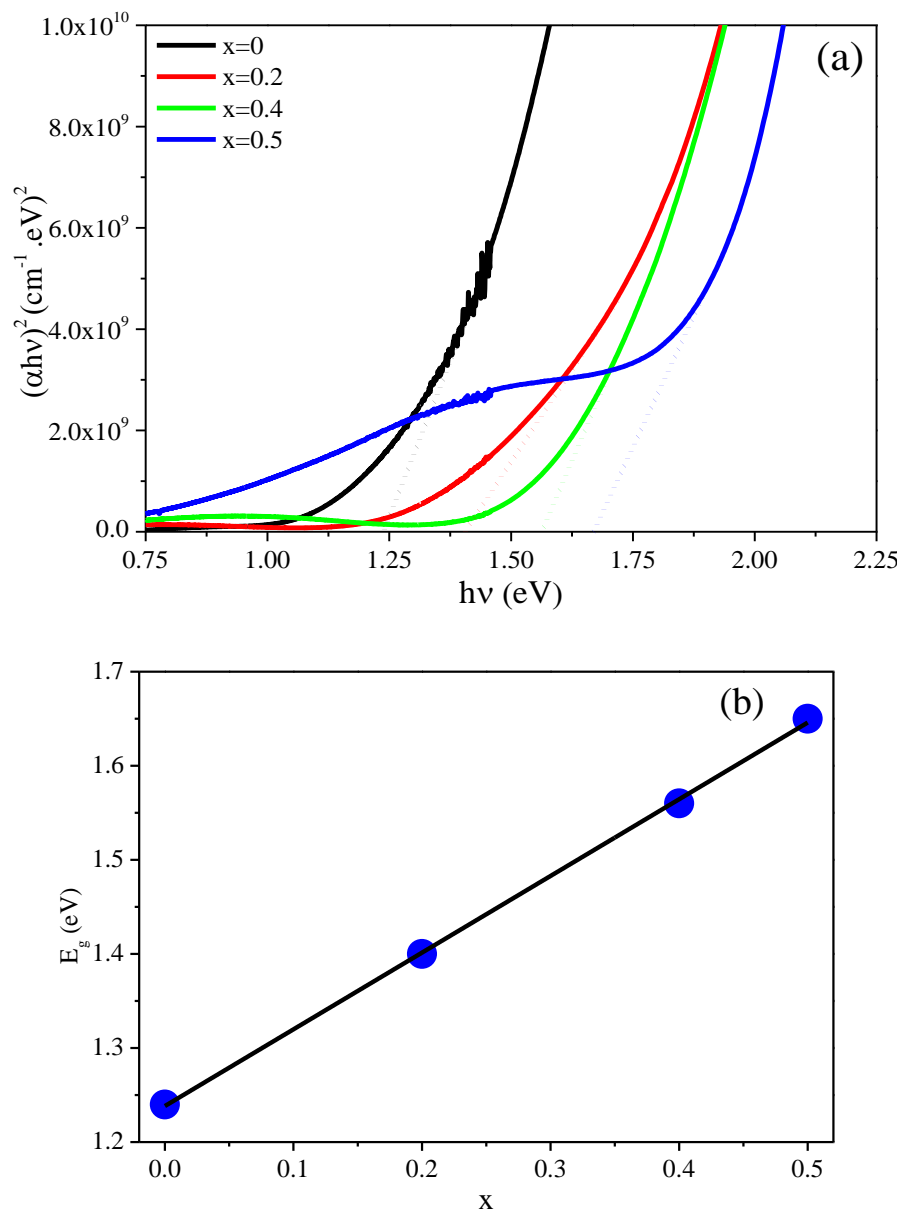


Figure III.20: (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ de films minces $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.5), (b) la variation de la bande interdite des films en fonction de x

III.2 Résultats de calcul théorique

Cette partie présente les principaux résultats obtenus, notamment les propriétés structurales (structures cristallines, paramètres de réseau, module de compressibilité, pression volumique et paramètre interne) et les propriétés électroniques (structure de bande et densité d'états électroniques) des composés CuGaTe_2 , $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ et CuAlTe_2 de type chalcopyrite. En outre, les résultats obtenus ont été comparés à nos résultats expérimentaux et certains résultats des travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

III.2.1 Détails des calculs

Les propriétés de l'état fondamental des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ont été étudiées par technique de modélisation mécanique quantique basée sur une variante semi-relativiste efficace de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L'approche du potentiel d'échange Becke-Johnson modifié mBJ a été utilisée pour approximer les effets de l'échange et de la corrélation des électrons [24,25]. L'espace est composé : (1) d'une sphère sans chevauchement muffin-tin (MT) centrées sur les sites atomiques, où l'ensemble de base est étendu comme une combinaison linéaire de fonctions harmoniques radiales et sphériques en même temps à l'aide de la méthode FP-LAPW ; (2) L'onde plane est utilisée pour élargir l'ensemble de base dans une région interstitielle (IR) entre les sphères MT. Les conditions de convergence ont été fixées à $R_{MT} \times K_{max} = 8$, où R_{MT} est le rayon minimal de la sphère atomique et K_{max} est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque. Différentes valeurs de R_{MT} ont été utilisées dans le calcul, à savoir 2.3, 2.4, 1.8 et 3.2, en fonction de la taille des atomes constitutifs Cu, Ga, Al, et Te, respectivement. Dans la sphère MT et l'IR, les valeurs maximales de $l_{max} = 14$ et $G_{max} = 13$ ont été choisies pour la contribution potentielle et non sphérique à la densité de charge, respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée avec grille de maille $17 \times 17 \times 17$ (K-points) créée automatiquement en utilisant la convention de Monkhorst et Pack et un critère de convergence de l'énergie de Ry de 10^{-4} [26].

III.2.2 Propriétés structurales

$\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga})\text{Te}_2$ cristallise sous la forme d'un système de chalcopyrite de structure tétragonale avec une symétrie $I\bar{4}2d$. (groupe N°122) [1]. Dans les systèmes $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, les

atomes de Cu sont situés sur les sites 4a (0 0 0), les atomes de Ga sur les sites 4b (0 0 1/2), les atomes de Te sur les sites 8d (u 1/4 1/8). Les atomes Al remplacent partiellement ou complètement les atomes de Ga dans leurs sites. Les structures cristallines conventionnelles de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec différentes quantité d'Al ($x = 0, 0.5$ et 1) sont présentées sur la [figure III.21](#). Les propriétés structurales de l'état fondamental sont déterminées en minimisant l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire et du rapport c/a . Quant au paramètre interne u , il est obtenu par relaxation (minimisation). Les paramètres de maille d'équilibre calculées et optimisées de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec différentes concentration d'Al ($x = 0, 0.5$ et 1) sont présentés dans le [tableau III.5](#). L'optimisation du volume de la maille unitaire nous conduit aux constantes $a = b = 6.143 \text{ \AA}$, $c = 12.608 \text{ \AA}$ pour CuGaTe_2 et $a = b = 5.904 \text{ \AA}$, $c = 11.524 \text{ \AA}$ pour CuAlTe_2 . Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de certaines études expérimentales [27] et théoriques [28]. D'autre part, nous observons une diminution des paramètres de maille $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ optimisées lorsque la concentration d'Al augmente, ce qui est due au remplacement des gros atomes de Ga par les atomes d'Al relativement petits. Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux pour ($x=0$ et 0.5).

x	Module de compressibilité $B(\text{GPa})$	Pression de volume (GPa)	Paramètre interne (u)	Paramètres de maille (\AA)
x=0	51.665	6.7287	0.23639	$a=b=6.143$ $c=12.608$
x=0.5	47.3829	4.2376	0.22736	$a=b=6.025$ $c=11.893$
x=1	50.7832	5.2306	0.23952	$a=b=5.904$ $c=11.524$

Tableau III.5. Les constantes de réseau d'équilibre des structures $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ optimisées

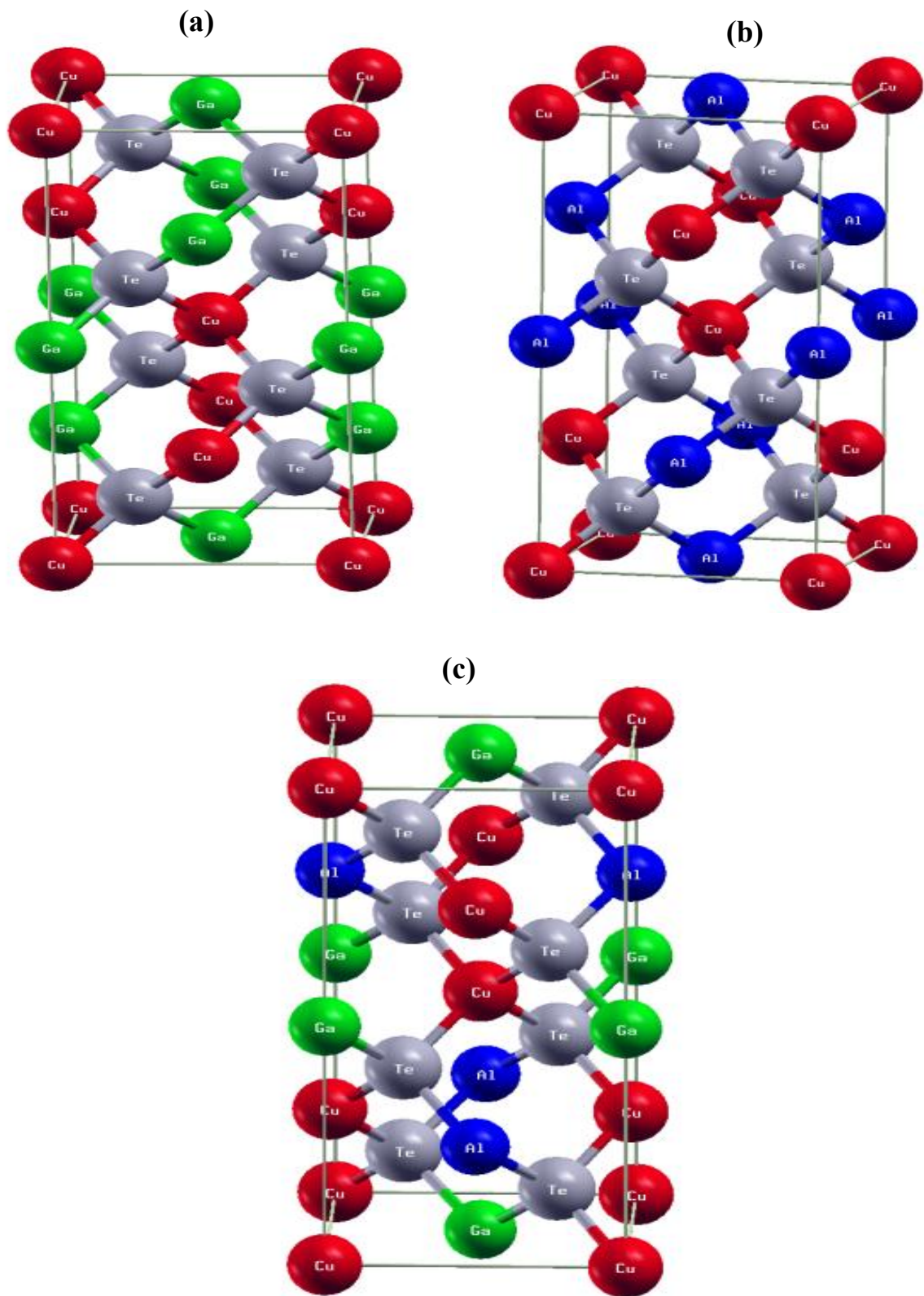


Figure III.21: Les structures cristallines conventionnelles : (a) CuGaTe_2 , (b) CuAlTe_2 et (c) $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$

III.2.3 Propriétés électroniques

III.2.3.1 Les structures des bandes

De nombreuses études précédentes [29,30] confirment que le potentiel mBJ est capable de produire des bandes interdites d'énergie très précises et que la méthode est peu coûteuse en termes de calcul. Ainsi, un impact considérable sur les structures des bandes électroniques pourrait être observé lorsque les composés sont traités avec mBJ. Les structures de bande des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec différentes concentrations x d'Al ($x = 0, 0.5$ et 1) est calculée à partir de leurs structures optimisées à l'aide des approximations GGA et mBJ.

La figure III.22 illustre la structure de bande du composé CuGaTe_2 dans les directions de haute symétrie de la zone tétragonale de Brillouin. On peut voir que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point Γ de la zone de Brillouin, ce qui fait du composé un semi-conducteur à bande interdite directe avec une bande interdite énergétique de 0.32 eV. Avec l'inclusion du mBJ, nous pouvons constater une augmentation de la bande interdite à 1.073 eV.

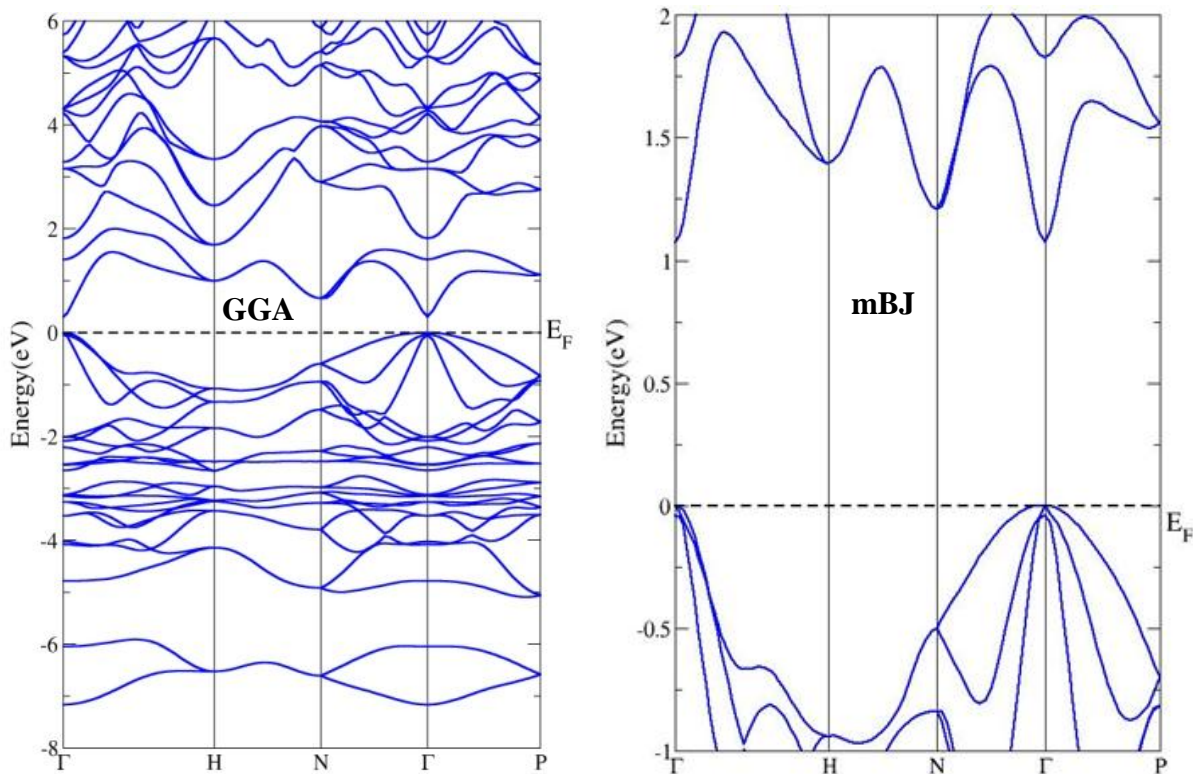


Figure III.22: Structure de bande de CuGaTe_2 calculées par GGA et mBJ

Avec la substitution de 50 % d'aluminium dans le site Ga, nous constatons que la bande interdite indirecte augmente à 0.65 eV par rapport au CuGaTe_2 pur, comme le montre la [figure III.23](#), avec l'infusion de mBJ, la valeur de la bande interdite devient 1.24 eV.

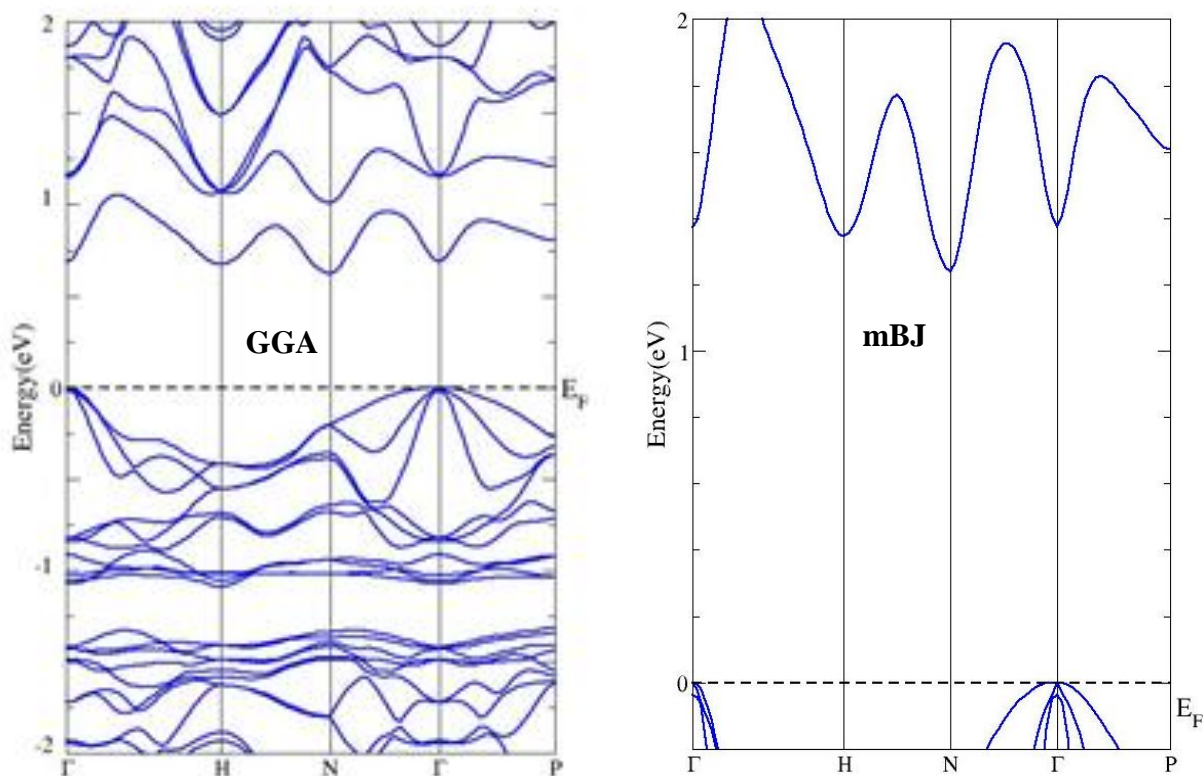


Figure III.23: Structure de bande de $\text{CuGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Te}_2$ calculées par GGA et mBJ

Lorsque les atomes de Ga sont complètement remplacés par des atomes d'Al dans le système $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 1$), une nouvelle augmentation de la valeur de la bande d'énergie vers 1.18 eV par l'approximation GGA et vers 2.0 eV par l'approximation mBJ, comme est illustré dans la [figure III.24](#). Le composé CuAlTe_2 présente également une bande interdite directe avec VBM et CBM au point Γ . Il est à noter que la valeur de bande interdite calculée dans cette étude est inférieure au valeur expérimentale (2.06 eV) dans l'étude de Dey et al [31]. Ce type de sous-estimation est une caractéristique bien connue de la DFT, car le calcul de la DFT ne prend pas en compte les effets de la diffusion des phonons dans la structure de bande [32].

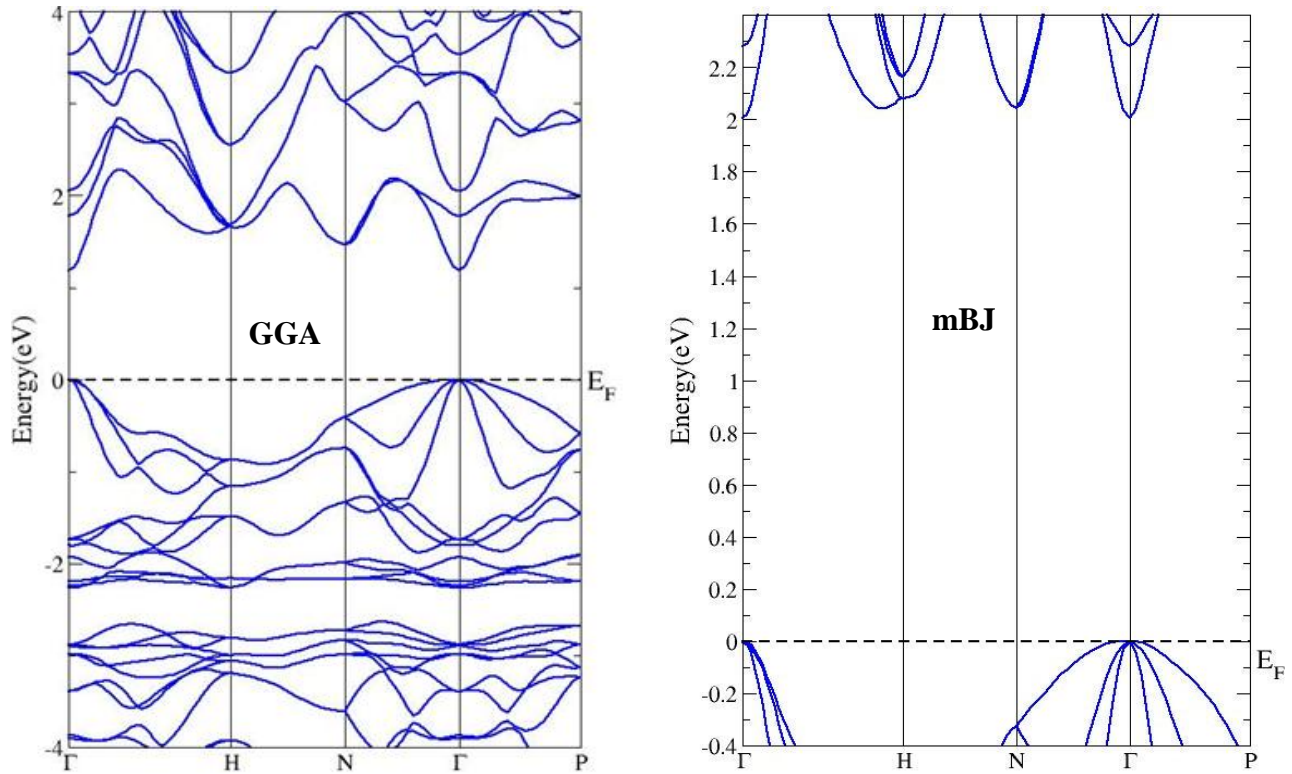


Figure III.24: Structure de bande de CuAlTe₂ calculées par GGA et mBJ

La substitution de l'Al dans les sites de Ga cause une augmentation de la bande interdite car il y a une diminution du VBM parce que la contribution de l'état Al-s est significative et il y a une légère augmentation du CBM par rapport au niveau d'énergie de Fermi car la contribution de l'état Al-s n'est pas évidente et aussi la différence de l'électronégativité de l'Al et du Ga cause une augmentation de la bande énergétique interdite [33].

III.2.3.2 Les densités d'états (DOS)

Nous avons traité les états de cuivre Cu₂₉ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (la sous couche $3d^{10}$ est stable), Gallium Ga₃₁ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$, d'Aluminium Al₁₃ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, et de tellure Te₅₂ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$ comme étant des états de cœur et les états ; Cu ($3d^{10} 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), Al ($3s^2 3p^1$) et Te ($4d^{10} 5s^2$) et comme étant les états de valence. Les états les plus importants dans chaque atome sont : « d » dans Cu, « s » dans (Ga, Al) et « d » dans Te.

Pour annoter la nature des structures de bandes électroniques des composés CuAl_xGa_{1-x}Te₂, leurs densités d'états (TDOS) totales ont été calculées. Les densités d'états (PDOS) partielles sont également très utiles car elles fournissent des informations précieuses sur

l'hybridation et le caractère orbital des états. Les tracés DOS (TDOS et PDOS) du composé CuGaTe_2 sont illustrés sur la [figure III.25](#). Il semble que les états Cu-d apportent la principale contribution aux bandes de valence et que lorsque l'énergie s'éloigne des bandes de valence, ces états conduisent à une augmentation significative du DOS. En ce moment, le DOS dans la bande de conduction n'augmente pas de manière aussi significative qu'autour des bandes de valence.

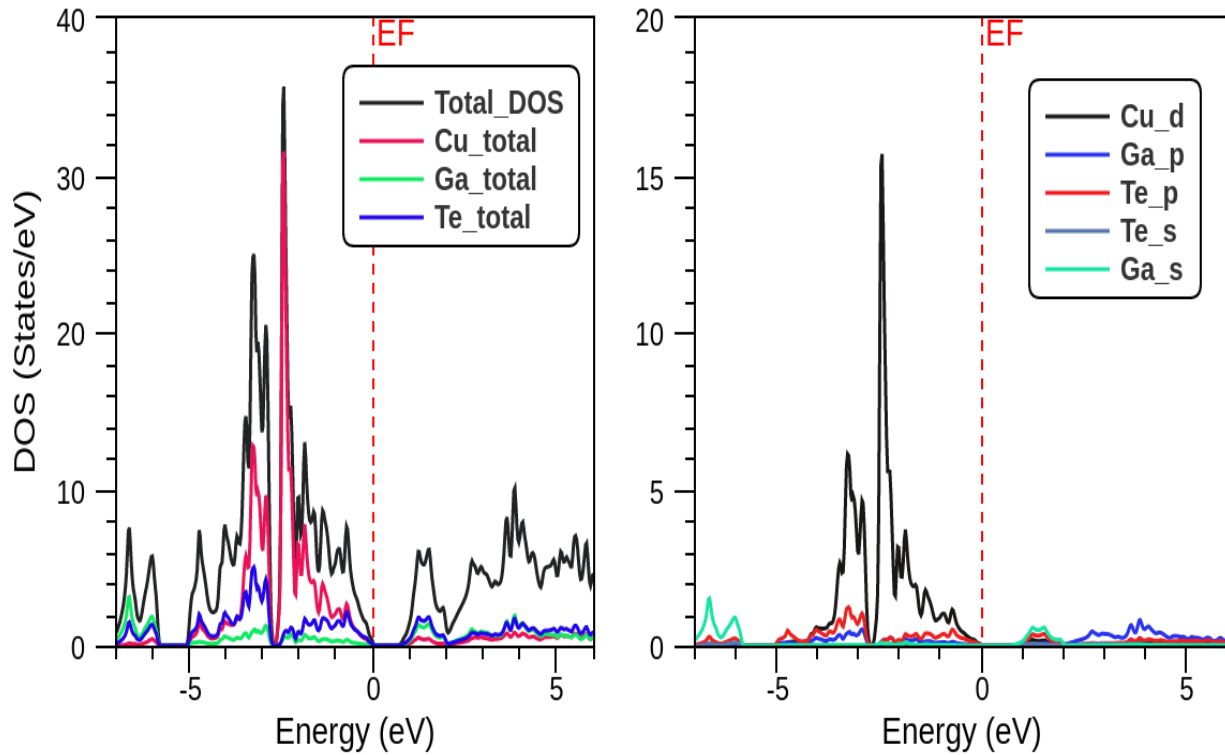


Figure III.25: Densité d'états totale et partielle pour CuGaTe_2

Nous avons également estimé la densité totale d'états TDOS du composé $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$, pour caractériser la nature de la structure de la bande électronique, qui est présentée dans la [figure III.26](#). Comme le montre le schéma DOS, les états Te contribuent le plus, tandis que les états Ga et Al contribuent le moins.

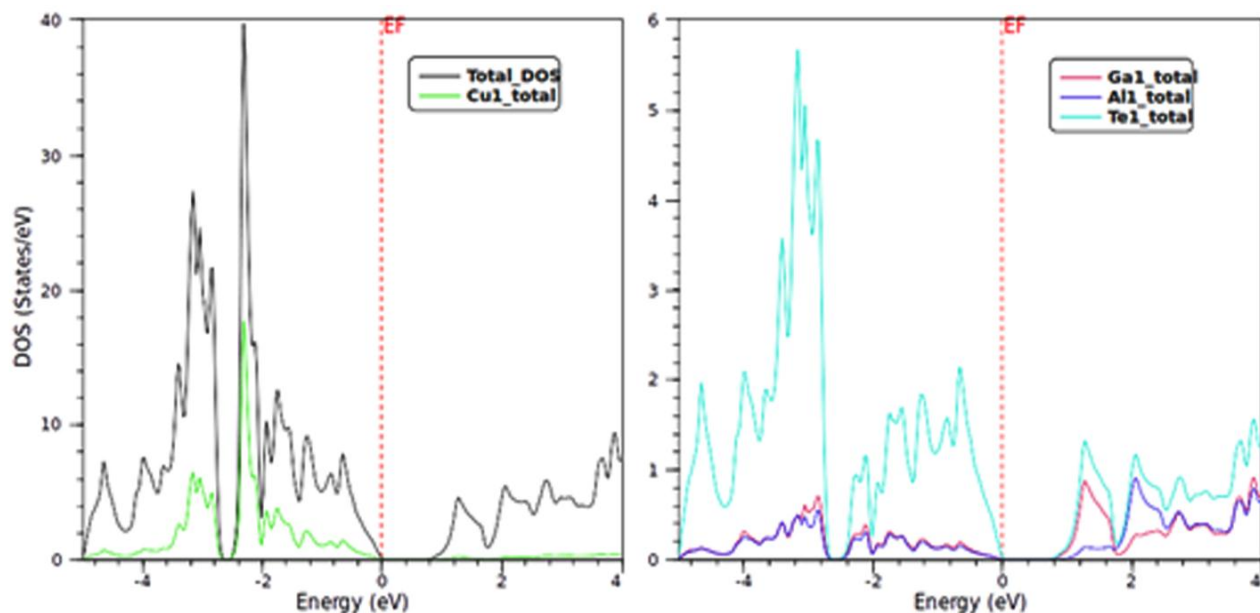


Figure III.26: Densité d'états totale pour $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$

Les densités d'état (TDOS et PDOS) totales et partielles de CuAlTe_2 correspondant aux structures de bandes présentées dans la [figure III.27](#). La région de la bande de conduction entre 1.5 eV et 2 eV est principalement dominée par les états Al-s et Te-p, avec une forte contribution des états Al-s et une faible contribution des états Te-p.

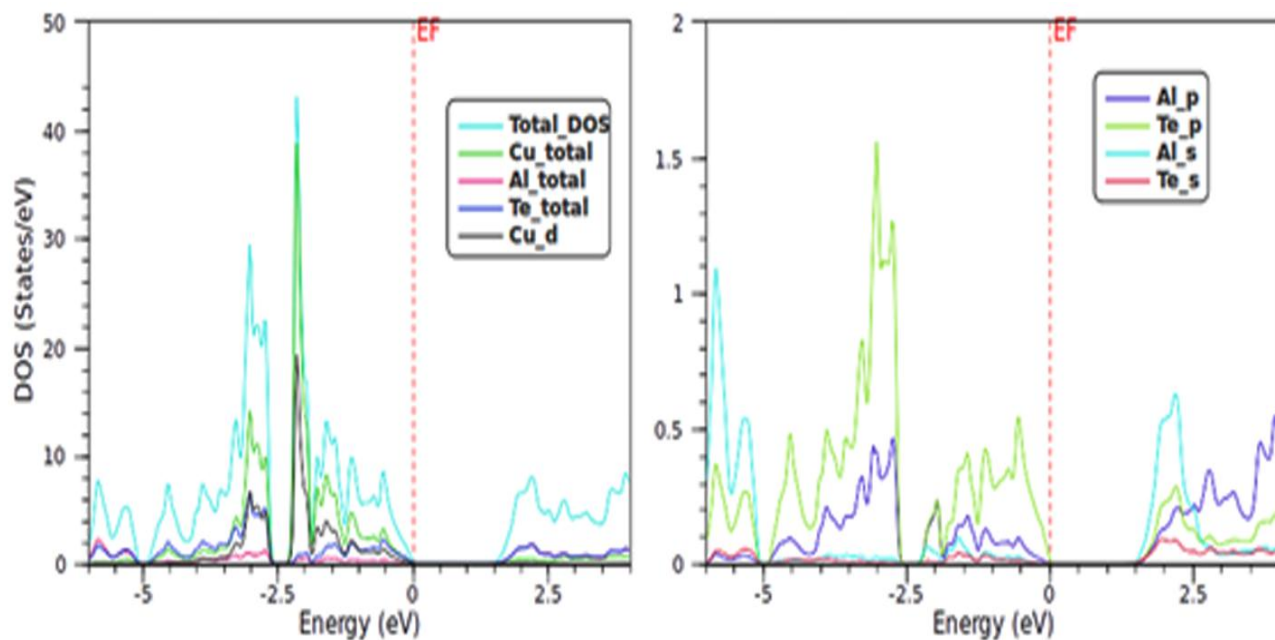


Figure III.27: Densité d'états totale et partielle pour CuAlTe_2

III.3 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ obtenues par mécanosynthèse. Ces poudres utilisées comme précurseur pour le dépôt de couches minces. L'optimisation des paramètres de préparation de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ au voisinage de la stœchiométrie, et ensuite déposé sur des substrats en verre par évaporation thermique. A cet effet, les composés ont été élaborés et caractérisés par DRX, MEB/EDX, XPS, AFM et par spectrophotométrie UV-VIS-PIR. Plus le taux d'incorporation en aluminium dans le système cristallin est importante plus la maille aura un volume réduit et par conséquent les paramètres cristallins a et c . Cependant, l'ajout de l'aluminium modifie : la surface de la couche, la redistribution des îlots, et la taille des cristallites. Par ailleurs, La largeur de la bande interdite augmente en fonction du taux d'aluminium dans les couches de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

Enfin, nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques des alliages $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre des approches DFT. Ces résultats théoriques ont été comparés avec nos résultats expérimentaux.

Références

- [1] M. Benabdeslem, H. Sehli, S. Rahal, N. Benslim, L. Bechiri, A. Djekoun, T. Touam, M. Boujnah, A. El Kenz, A. Benyoussef, Ab Initio Calculations and Experimental Properties of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ for Photovoltaic Solar Cells, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1035–1040.
- [2] H. Cao, H. Deng, J. Tao, W. Zhou, X. Meng, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Microstructural and morphological properties of sputtered $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ thin films for solar cell applications, *Mater. Lett.* 157 (2015) 42–44.
- [3] Y.B.K. Reddy, V.S. Raja, B. Sreedhar, Growth and characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films deposited by co-evaporation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) 5124.
- [4] E. Halgand, J.C. Bernede, S. Marsillac, J. Kessler, Physico-chemical characterisation of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ thin film for solar cells obtained by a selenisation process, *Thin Solid Films.* 480 (2005) 443–446.
- [5] K. Yilmaz, H. Karaagac, Annealing effects on structural, optical and electrical properties of e-beam evaporated $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6454–6458.
- [6] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G.J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, Chalcopyrite CuGaTe_2 : a high-efficiency bulk thermoelectric material, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3622–3626.
- [7] A. Rivero, M. Quintero, C. Power, J. Gonzalez, R. Tovar, J. Ruiz, Temperature variation of optical energy gap values of the compound CuGaTe_2 , *J. Electron. Mater.* 26 (1997)

- 1428–1432.
- [8] J. Shen, X. Zhang, Z. Chen, S. Lin, J. Li, W. Li, S. Li, Y. Chen, Y. Pei, Substitutional defects enhancing thermoelectric CuGaTe₂, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 5314–5320.
- [9] H.J. Al-Asedy, S.A. Al-Khafaji, H. Bakhtiar, N. Bidin, Properties of Al- and Ga-doped thin zinc oxide films treated with UV laser radiation, *Appl. Phys. A*. 124 (2018) 1–12.
- [10] J. López-García, C. Guillén, CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films obtained by selenization of evaporated metallic precursor layers, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2240–2243.
- [11] J. Shewchun, J. Loferski, R. Beaulieu, G.H. Chapman, B.K. Garside, A^I/B^I/C^{III}/D^{VI}/E^{VI} (21-x) pentenary alloy system and its application to photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.*; (United States). 50 (1979).
- [12] J. Castro, J. Naranjo, L. Durán, L. Meléndez, J.R. Fermin, J. Cendros, C.A.D. Rincón, Growth, structure and thermal properties of CuAl_xGa_{1-x}Se₂ alloys, *Cryst. Res. Technol.* 41 (2006) 946–949.
- [13] H. Sehli, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Bechiri, H. Ayed, A. Djekoun, M. Boujnah, X. Portier, S. Ammar, H. Lecoq, Formation and Study of the Nanostructured CuAlGaTe Synthesized by Mechanical Alloying Processing., *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 66 (2014).
- [14] Z. Yan, W. Deng, X. Zhang, Q. Yuan, P. Deng, J. Liang, L. Sun, I. Copper, synthesized by solution process and its effect on structure, morphology, and bandgap tuning, 2551 (2014) 2546–2551.
- [15] U. Parihar, K. Sreenivas, J.R. Ray, C.J. Panchal, N. Padha, B. Rehani, Influence of substrate temperature on structural, optical, and electrical properties of flash evaporated CuIn_{0.81}Al_{0.19}Se₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 270–275.
- [16] J. López-García, C. Guillén, J. Herrero, Influence of the annealing temperature on CuAl_xGa_{1-x}Se₂ thin films obtained by selenization, *Phys. Status Solidi*. 209 (2012) 1467–1474.
- [17] P. Guha, S. Roy, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Synthesis and characterization of CuGaTe₂ films prepared by three source co-evaporation technique, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 1504.
- [18] K. V Reddy, J.L. Annapurna, Optical absorption and electrical conductivity of flash evaporated CuGaTe₂ thin films, *Pramana*. 26 (1986) 269–276.
- [19] M.S. Reddy, K.T.R. Reddy, O. Hussain, P.J. Reddy, Investigations on polycrystalline CuGaTe₂ thin films, 292 (1997) 14–19.
- [20] A. SHAUKAT, Composition-dependent band gap variation of mixed chalcopyrites, 51 (1990) 1413–1418.

- [21] J. López-García, C. Guillén, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films obtained by selenization of evaporated metallic precursor layers, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2240–2243.
- [22] D. Wang, Z. Jin, J. Wang, T. Liu, J. Li, J. Lai, Wet-chemical synthesis of quaternary chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$ nanocrystals by triethylenetetramine-assisted triethylene glycol solution process, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 698–704.
- [23] A.R. Jeong, W. Jo, M. Song, S. Yoon, Crystalline ordered states of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x=0, 0.3, \text{ and } 1.0$) thin-films on different substrates investigated by Raman scattering spectroscopy, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 1030–1035.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 891.
- [25] E.A. Khera, H. Ullah, M. Imran, N.A. Niaz, F. Hussain, R.M.A. Khalil, U. Rasheed, M.A. Sattar, F. Iqbal, C. Mahta, Structural, electronic and optical properties of transition metal doped $\text{Hf}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_2$ (TM= Co, Ni and Zn) using modified TB-mBJ potential for optoelectronic memristors devices, *Optik (Stuttg.)*. 212 (2020) 164677.
- [26] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Special points for Brillouin-zone integrations - a reply, *Phys. Rev. B*. 16 (1977) 1748.
- [27] I. V Bodnar, V.F. Gremenok, I.A. Viktorov, D.D. Krivolap, Investigation of the properties of CuGaTe_2 thin films, *Tech. Phys. Lett.* 24 (1998) 89–90.
- [28] V.K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, CuAlTe_2 : A promising bulk thermoelectric material, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 958–965.
- [29] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, Y. Yao, Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Phys. Rev. B*. 82 (2010) 235121.
- [30] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 5–8.
- [31] P. Dey, J. Bible, S. Datta, S. Broderick, J. Jasinski, M. Sunkara, M. Menon, K. Rajan, Informatics-aided bandgap engineering for solar materials, *Comput. Mater. Sci.* 83 (2014) 185–195.
- [32] X.D. Chen, L. Chen, Q.Q. Sun, P. Zhou, D.W. Zhang, Hybrid density functional theory study of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ band structure for solar cell application, *AIP Adv.* 4 (2014).
- [33] C.S. Schnohr, Compound semiconductor alloys: From atomic-scale structure to bandgap bowing, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015).

Conclusion générale

Le travail que nous avons mené concerne dans une première partie, l'élaboration et la caractérisation du système $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ avec $0 \leq x \leq 0.5$. La deuxième est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x=0, 0.5$ et 1) par le code WIEN2K dans le cadre de la DFT.

Les films minces de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ont été obtenus avec succès par évaporation thermique sous vide secondaire, à partir de poudres synthétisées préalablement par mécanosynthèse.

Les résultats de l'analyse structurale indiquent que les poudres de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x=0, 0.2, 0.4$ et 0.5), ainsi que leurs couches minces polycristallines présentent une structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle suivant la direction (112). Cette étude a montré que l'ajout d'aluminium affecte les propriétés structurales du matériau, en raison de la substitution des atomes de gallium par les atomes d'aluminium de plus petite taille. Avec l'augmentation de la concentration d'Al, les paramètres de maille (a, c) et la taille des cristallites diminuent de manière linéaire, suivant la loi de Vegard et a également pour conséquence de réduire le volume de la maille de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Le pic de diffraction (112) se déplace vers des angles plus élevés.

L'analyse EDX a révélé non seulement la présence et la quantification de tous les éléments constitutifs du composé à savoir le Cu, Ga, Al et Te. Alors que, l'étude XPS a montré que l'Al incorporé dans le système remplace effectivement le Ga dans la maille de $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

En outre, les résultats optiques ont indiqué que tous les films présentent des coefficients d'absorption élevés dans la région visible ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). C'est cet avantage qui rend ces matériaux à structure chalcopyrite plus adaptés comme composé absorbant dans les cellules photovoltaïques. Leur largeur de bande interdite peut être ajustée par la concentration d'Al (jusqu'à 50 %) de 1.23 à 1.65 eV. En revanche, le film $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ présente une bande interdite directe d'environ 1.65 eV, se rapprochant ainsi de la bande interdite idéale pour la conversion photovoltaïque.

Dans la seconde partie de notre travail, les propriétés structurales et électroniques des composés $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x=0, 0.5$ et 1) ont été calculées à l'aide de méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la

fonctionnelle de la densité DFT. Les potentiels d'échange-corrélation utilisés pour le calcul est GGA.

Les résultats des propriétés structurales calculés par Ab-initio montrent que les paramètres de maille (a , c) des composés étudiés diminuent avec le taux d'aluminium, avec une déviation par rapport à ceux de la loi de Vegard. Nous constatons que les valeurs de a et c obtenues par les approximations mBJ sont proches de celles trouvées dans la partie expérimentale.

L'analyse de la structure électronique du $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ confirme son caractère de structure de bande directe. Les résultats estimés de la bande interdite augmentent avec l'ajout d'Al. Les valeurs calculées dans le cadre de l'approximation GGA sont très petites par rapport à celles obtenues par mBJ. Cette sous-estimation est une caractéristique bien connue dans la DFT et généralement attribuée à l'exclusion des états excités ainsi qu'aux effets de la diffusion des phonons dans la structure de bande. En revanche, les valeurs de la bande interdite calculées par mBJ sont plus proches aux valeurs expérimentales. Nous pouvons conclure que le mBJ est une méthode théorique efficace pour le calcul des structures de bandes car le gap énergétique est remarquablement amélioré par le mBJ par rapport au GGA, et qui le rend plus proche du résultat expérimental.

Par ailleurs, l'analyse d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés, nous a permis d'étudier l'hybridation des états atomiques et leurs contributions dans la structure de bande.

Cette étude comparative, nous a permis d'optimiser les meilleures propriétés des composés qui sont indispensable de produire des absorbeurs prometteurs à faibles coût.

Annexe

1. Fiche JCPDS de CuGaTe₂

Name and formula

Reference code:	2331-079-01
Compound name:	Copper Gallium Telluride
Common name:	Copper(I) gallium telluride
ICSD name:	Copper Gallium Telluride
Empirical formula:	CuGaTe ₂
Chemical formula:	CuGaTe ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I-42d
Space group number:	122
a (Å):	6,0235
b (Å):	6,0235
c (Å):	11,9398
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,95
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	433,20
Z:	4,00
RIR:	13,76

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	067591
Creation Date:	1970/01/01
Modification Date:	1970/01/01
ICSD Collection Code:	067591
Temperature of Data Collection:	REM TEM 26 C. Rietveld profile refinement applied
Temperature Factor:	ITF
Additional Patterns:	See PDF 00-0 2746-065-03 ,1454-47and 03-065-0244. Crystal structure of synthesized CuGaTe ₂ determined by X-ray powder diffraction using the Rietveld method. d b a (I4-2D). ABX ₂ .

References

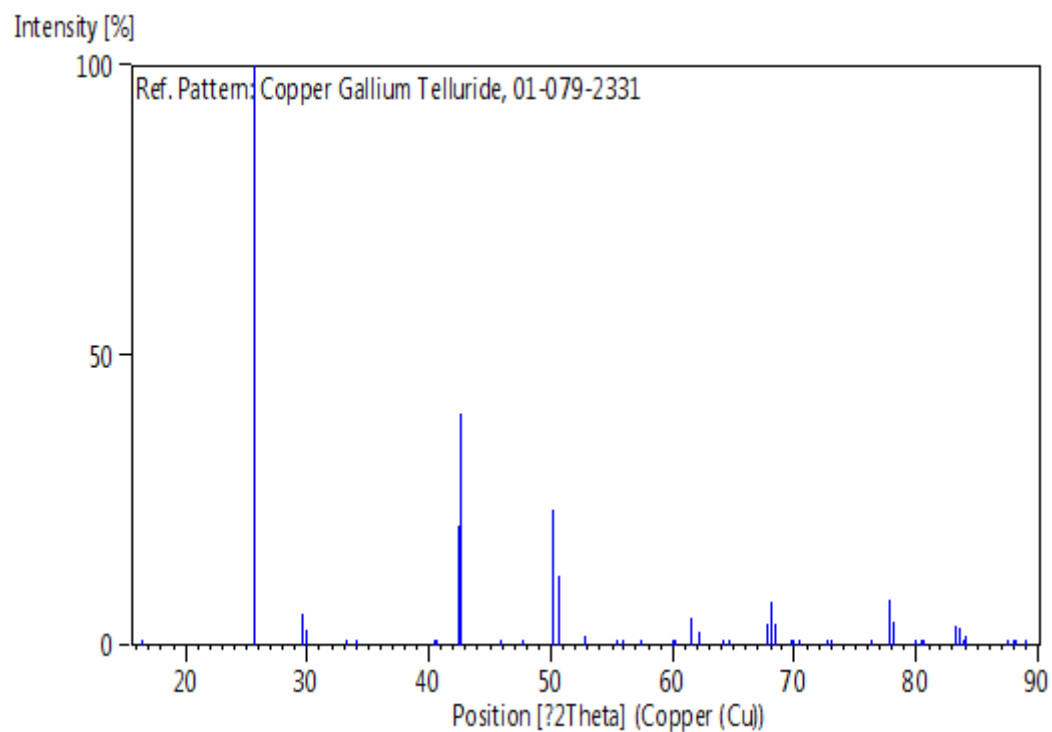
Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12(1997) , ++

Structure:

Leon, M., Merino, J.M., de Vidales, J.L.M ,. *J. Mater. Sci* ,4495 ,**27** ,. (1992)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
0,3		16,470		5,37788	1 0	1	1
100,0		25,672		3,46725	2 1	1	2
5,5		29,638		3,01174	0 0	2	3
2,8		29,910		2,98495	4 0	0	4
0,1		33,293		2,68894	2 0	2	5
0,1		34,092		2,62773	1 1	2	6
0,1		40,400		2,23083	3 1	2	7
0,1		40,608		2,21988	5 0	1	8
20,7		42,410		2,12962	0 2	2	9
40,1		42,610		2,12009	4 0	2	10
0,1		45,789		1,98003	1 0	3	11
0,1		47,707		1,90479	0 1	3	12
23,4		50,236		1,81466	2 1	3	13
11,9		50,587		1,80290	6 1	1	14
1,8		52,761		1,73363	4 2	2	15
0,1		55,495		1,65450	1 2	3	16
0,1		55,986		1,64115	7 0	1	17
0,1		57,335		1,60571	4 1	3	18
0,1		60,008		1,54041	3 2	3	19
0,1		60,164		1,53679	5 0	3	20
4,9		61,532		1,50587	0 0	4	21
2,4		62,145		1,49247	8 0	0	22
0,1		64,174		1,45009	1 1	4	23
0,1		64,624		1,44109	7 1	2	24
3,8		67,793		1,38123	2 3	3	25
7,5		68,084		1,37602	6 1	3	26
3,9		68,344		1,37143	3 1	4	27
0,7		69,767		1,34689	0 2	4	28
0,8		69,911		1,34447	4 0	4	29
0,7		70,342		1,33728	8 0	2	30
0,1		72,679		1,29994	7 0	3	31
0,1		72,962		1,29559	9 0	1	32
0,1		76,359		1,24619	5 1	4	33
7,7		77,723		1,22769	4 2	4	34
4,0		78,137		1,22221	8 2	2	35
0,1		79,981		1,19861	1 3	4	36
0,1		80,392		1,19351	7 2	3	37
0,1		80,667		1,19014	9 1	2	38
3,3		83,322		1,15883	2 1	5	39
3,2		83,594		1,15575	6 3	3	40
1,0		83,836		1,15303	3 3	4	41
1,7		84,138		1,14966	10 1	1	42
0,1		87,527		1,11366	1 2	5	43
0,1		87,933		1,10956	10 0	2	44
0,1		88,204		1,10685	9 0	3	45
0,1		89,061		1,09841	4 1	5	46

Stick Pattern

2. Fiche JCPDS de Te

Name and formula

Reference code: 00-001-0727

PDF index name: Tellurium

Empirical formula: Te

Chemical formula: Te

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P312

Space group number: 149

a (Å): 4,4400

b (Å): 4,4400

c (Å): 5,9000

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm³): 6,32
 Volume of cell (10⁶ pm³): 100,73
 Z: 3,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Quality: Blank (B)

Comments

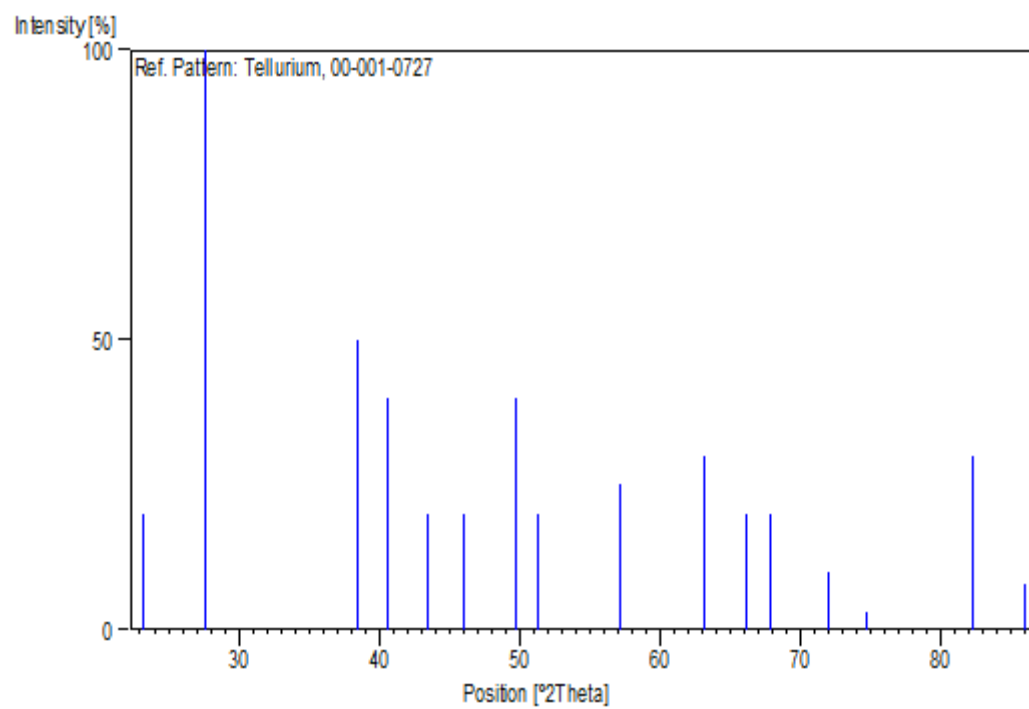
Deleted by : Deleted by NBS card.
 Color: Silvery
 Optical data: B=2.68, Q=3.07, Sign=+
 Melting point: 449.8

References

Primary reference: Slattery., *Phys. Rev.*, **25**, 333, (1925)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,83000	23,205	20,0
2	1	0	1	3,22000	27,681	100,0
3	1	0	2	2,34000	38,439	50,0
4	1	1	0	2,22000	40,606	40,0
5	1	1	1	2,08000	43,473	20,0
6	0	0	3	1,97000	46,035	20,0
7	2	0	1	1,83000	49,787	40,0
8	1	1	2	1,78000	51,285	20,0
9	2	0	2	1,61000	57,168	25,0
10	1	1	3	1,47000	63,204	30,0
11	2	1	1	1,41000	66,229	20,0
12	1	0	4	1,38000	67,861	20,0
13	2	1	2	1,31000	72,033	10,0
14	3	0	0	1,27000	74,679	3,0
15	2	0	4	1,17000	82,352	30,0
16	1	0	5	1,13000	85,950	8,0

Stick Pattern



Experimental and theoretical investigation of electronic and optical properties of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

A. Kassaa^{a,b}, N. Benslim^c, A. Otmani^a, L. Bechiri^c, A. Shankar^d, Abeer E. Aly^{e,f,*}

^a *Department of Physics, 20 August 1955 University Skikda, BP26, 21000 Skikda, Algeria*

^b *Research Center in Industrial Technologies CRTI, P. O. Box 64, Cheraga 16014, Algiers, Algeria*

^c *Department of Physics, Badji Mokhtar University Annaba, BP. 12, 23200 Annaba, Algeria*

^d *Department of Physics, Kurseong College, Darjeeling 734203, India*

^e *Department of Basic Science, Higher Institute of Engineering and Technology, Al Salam, Cairo, Egypt*

^f *Department of Physics, Higher Institute of Engineering, El Shorouk Academy, Cairo, Egypt*

ARTICLE INFO

Keywords:

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

CuGaTe_2

Chalcopyrite

Solar cells

Density functional theory

ABSTRACT

The $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders used in this study were made by planetary ball milling the source element powders (Cu, Al, Ga and Te). All of the produced powders and thin films were polycrystalline, with a tetragonal chalcopyrite structure with (112) orientation, according to XRD analysis. The structural and electronic features of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ semiconductors were predicted using ab initio calculations based on Density Function Theory (DFT). The acquired results demonstrated that once the Al concentration increased, the lattice parameters and energy band gap changed in a way that was consistent with the experimental data.

1. Introduction

Due to its intriguing features and possible uses in nonlinear optical devices, photovoltaic solar cells, and light-emitting diodes, the I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductor family (I = Cu, Ag; III = Al, Ga, In; VI = S, Se, Te) has received a lot of scientific attention [1,2]. Due to their high optical absorption coefficient (10^4 cm^{-1}) and tunable direct band gap [3,4] CuInSe_2 and Cu(In,Ga)Se_2 are frequently used as absorber materials in solar applications [5]. At the laboratory scale, Cu(In,Ga)Se_2 solar cells have recently attained a power conversion efficiency of 22.3% [6]. Due to their dependence on rare earth elements like In, Ga, and Se, these compounds have limitations that will be the principal barrier to their widespread application. Additionally, because to their improved moisture stability and distinctive optical properties, two-dimensional (2D) organic-inorganic perovskites have emerged as intriguing candidates for solar and photoelectric applications [7,8]. Despite having exceptionally better photovoltaic performance, these materials cannot be commercialised since the heavy metal lead they contain is hazardous to both living creatures and the environment [9,10]. Researchers are concentrating on alternate absorber materials built from plentiful, environmentally benign precursors due to worries about Se toxicity and the lack of In in this material. $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, which is composed of nontoxic elements and is abundant in the earth's crust, can be thought of

as a good replacement option for Cu(In,Ga)Se_2 in this situation. Particularly considering that this material may cover the ideal range of the solar spectrum thanks to its straight band gap, which ranges from 1.23 eV for CuGaTe_2 to 2.06 eV for CuAlTe_2 [11]. Contrary to Cu(In,Ga)Se_2 , the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ material has sadly not received the attention from the scientific community that it merits despite having these excellent features. As a result, the fundamental physical characteristics of the substance are not entirely known. Only experimental research has been done on the material's massif and powder forms [12–14]. The most important fact is that no research has been done on the use of this substance as a thin film using any method. Investigating $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ as a thin film for solar cells is the aim of this study. Utilizing pre-synthesised $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders made by planetary ball milling as source materials, followed by vacuum thermal evaporation, $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ layers were formed on glass substrates. The influence of Aluminium content ($x = 0, 0.2, 0.4, \text{ and } 0.5$) on the physical characteristics of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders and films was investigated using XRD, SEM, and XPS. Additionally, the structure, band structure, and density of states of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ chalcopyrite materials with ($x = 0, 0.5, \text{ and } 1$) have been calculated using the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) approach. The WIEN2K code uses the density functional theory (DFT) to put this strategy into practice.

* Corresponding author at: Department of Basic Science, Higher Institute of Engineering and Technology, Al Salam, Cairo, Egypt.

E-mail address: abeerresmat782000@yahoo.com (A.E. Aly).

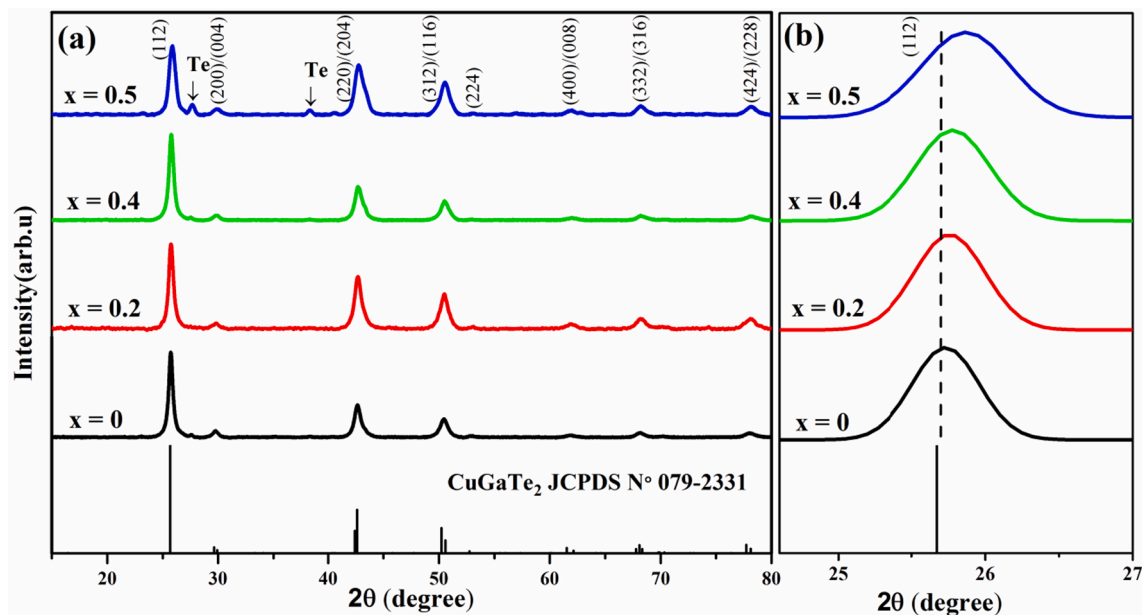


Fig. 1. a XRD patterns of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ Powders, b (112) peak position shift with Al content.

Table 1

Structural parameters of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders and thin films ($x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.5).

x	powders					thin films				
	2θ ($^\circ$)	d_{112} (\AA)	a (\AA)	c (\AA)	$V(\text{\AA}^3)$	2θ ($^\circ$)	d_{112} (\AA)	a (\AA)	c (\AA)	$V(\text{\AA}^3)$
0	25.718	3.461	5.993	11.997	430.92	25.720	3.460	5.978	12.054	430.81
0.2	25.758	3.455	5.984	11.976	428.88	25.846	3.444	5.947	12.006	424.66
0.4	25.817	3.448	5.976	11.929	426.01	25.957	3.429	5.917	11.977	419.35
0.5	25.868	3.441	5.971	11.877	423.54	26.045	3.418	5.901	11.920	415.18

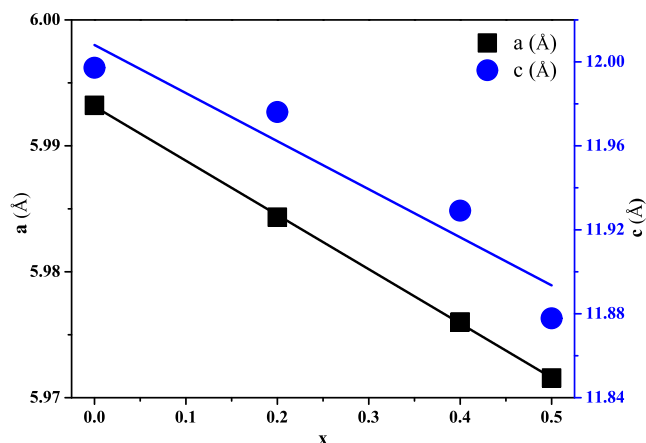


Fig. 2. Lattice parameters a and c of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders ($x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.5).

2. Experimental and computational details

2.1. Experimental procedures

Mechanical alloying was used to create nanostructured $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders with ($x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.5). Cu, Ga, Al, and Te powders with high purity of 99.99 % were packed in a cylindrical steel tank under a pure argon gas atmosphere in a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette7). The milling operation was carried out at a rotational speed of 200 rpm, with a mass ratio of 6:1 of balls to powders and a 3 h

milling period. $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films were made by evaporating their milled powders on glass substrates. The films were deposited using BALZERS high vacuum deposition equipment at a substrate temperature of roughly 300°C and a vacuum of 2.10^{-5} torr. The structural properties of the generated powders and thin films were determined using a Philips-X Pert X-Ray diffractometer (XRD) with CuK radiation ($=1.5406$). The chemical compositions of the powders were studied using a Phenom-ProX scanning electron microscope (SEM). The chemical binding energy of the powders was measured using a Kratos-Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer (XPS) with AlK anode radiation (photon energy = 1486.6 eV). The optical properties of the deposited films were studied using a Shimadzu spectrophotometer to assess transmittance (UV-Vis-NIR).

2.2. Computational details

The ground-state properties of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ alloys were studied using a quantum mechanical modeling technique based on an efficient semi-relativistic variant of the FP-LAPW method within the DFT. The modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ) approach has been used to approximate the effects of electron exchange and correlation [15,16]. The space is composed of: (1) a non-overlapping Muffin tin (MT) sphere centred on the atomic sites, where the basis set is expanded as a linear combining of radial and spherical harmonic functions at the same time using the FP-LAPW method; (2) The plane wave is used to enlarge the basis set in an interstitial region (IR) between the MT spheres. The convergence conditions were set to 8 (the $R_{MT}^* K_{max}$ cut-off value), where R_{MT} and K_{max} are the minimum radius of the muffin tin sphere and the highest value of the plane wave vector, respectively (K). Different values of RMT were used in the calculation, namely 2.3,

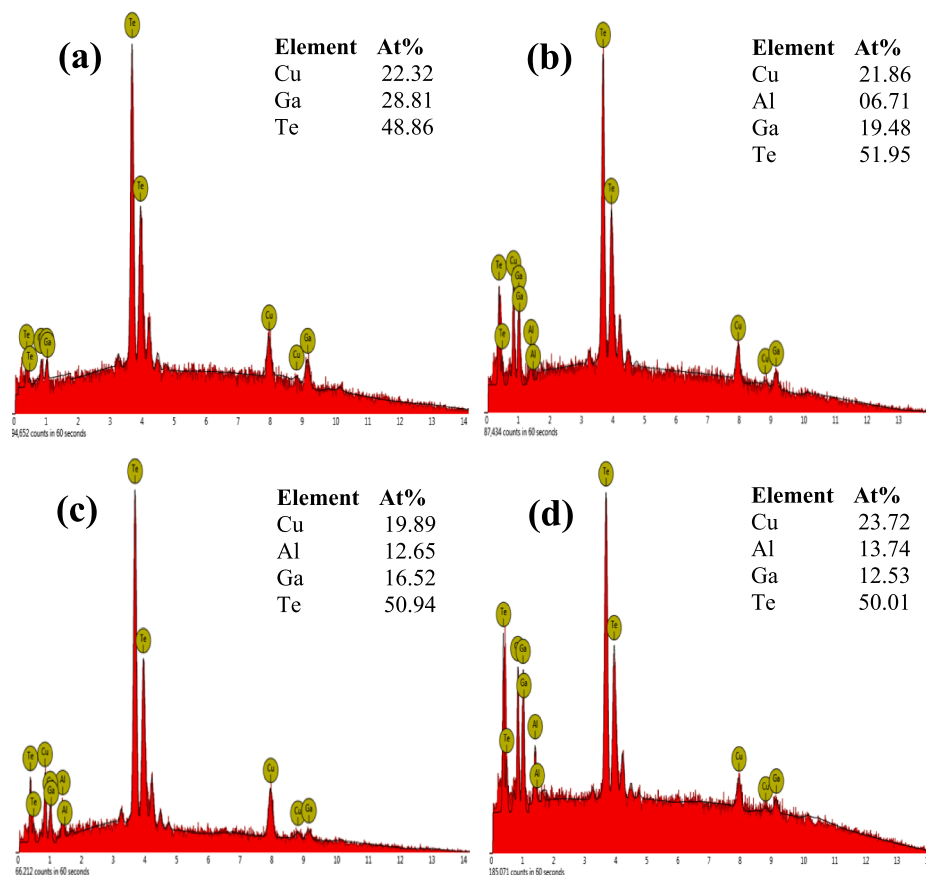


Fig. 3. EDX spectra of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders **a** $x = 0$, **b** $x = 0.2$, **c** $x = 0.4$ and **d** $x = 0.5$.

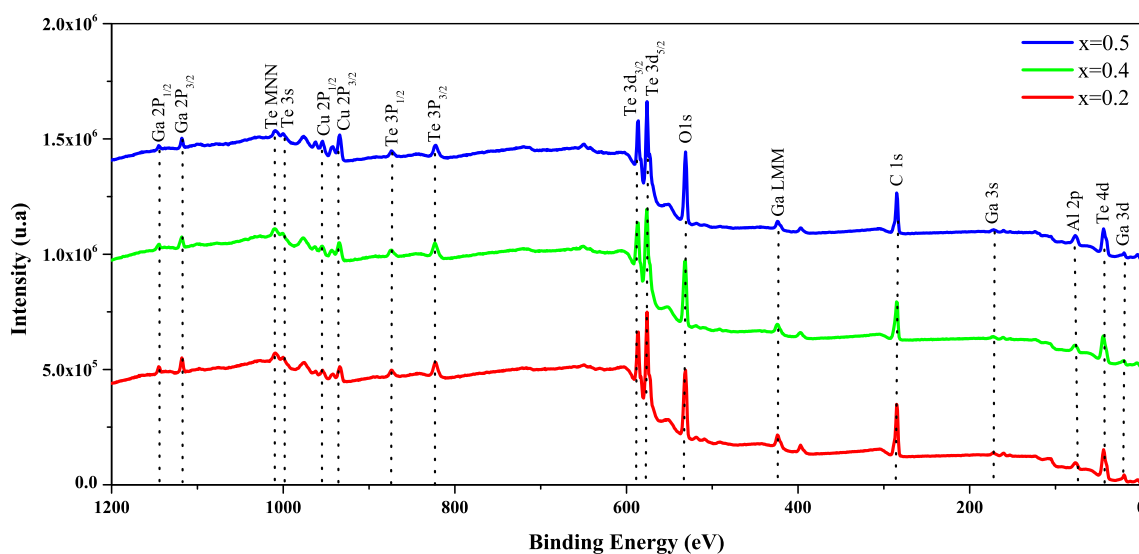


Fig. 4. Survey XPS spectrum of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders ($x = 0.2, 0.4$ and 0.5).

2.4, 1.8, and 3.2, based on the size of the constituent atoms Cu, Ga, Al, and Te, respectively. In the MT sphere and the IR, the maximum values of $l_{\text{max}} = 14$ and $G_{\text{max}} = 13$ were chosen for the potential and no spherical contribution to the charge density, respectively. The Brillouin zone (BZ) integration was performed with a grid of 17^*17^*17 dense k-points created automatically using the Monkhorst and Pack convention and a 10^{-4} Ry energy convergence criterion [17].

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4$, and 0.5) X-ray powder diffraction patterns are shown in Fig. 1. Since there is no standard JCPDS file for $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, the CuGaTe_2 standard was used to identify the formation of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. When $x = 0$, the main observed peaks can be

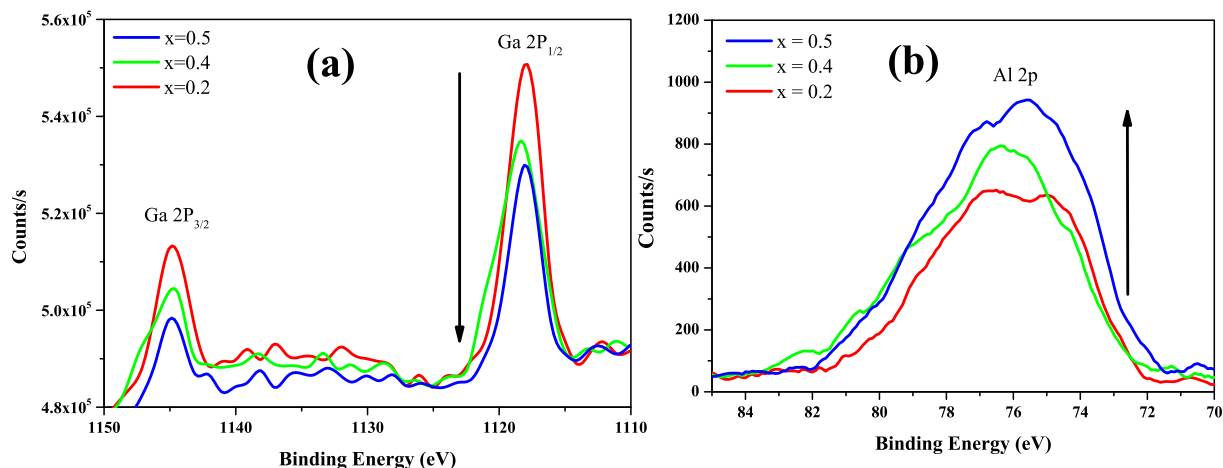


Fig. 5. High-resolution scans of a Ga3d, b Al2p for $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders ($x = 0.2, 0.4,$ and 0.5).

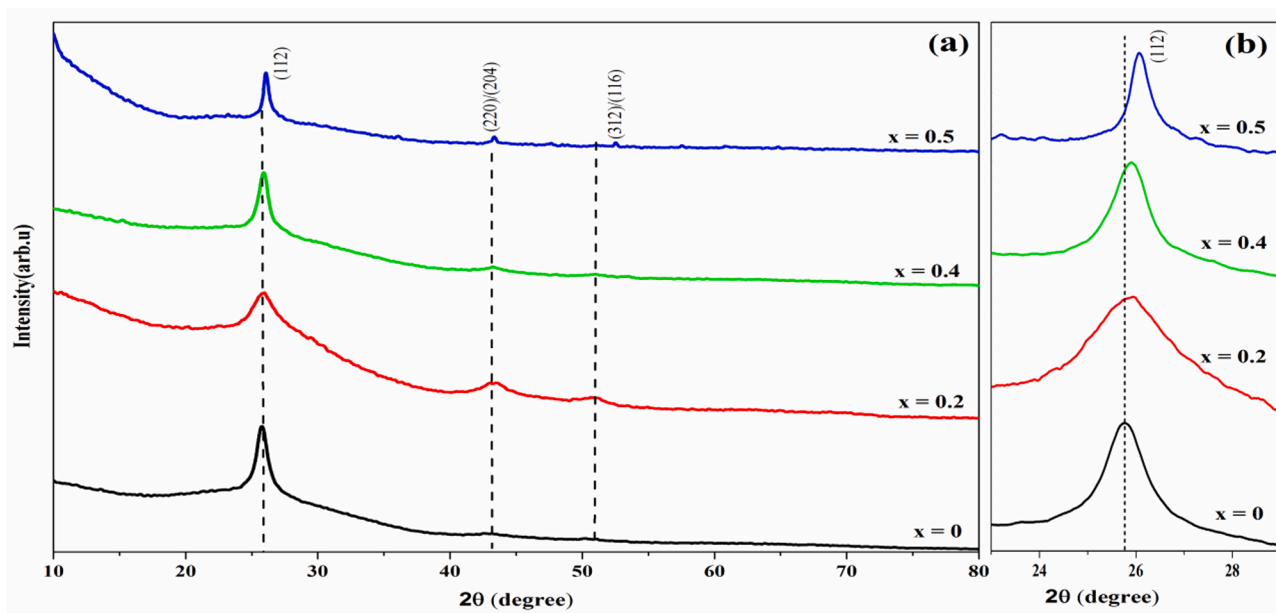


Fig. 6. a XRD patterns of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films, b (112) peak position shift with Al content.

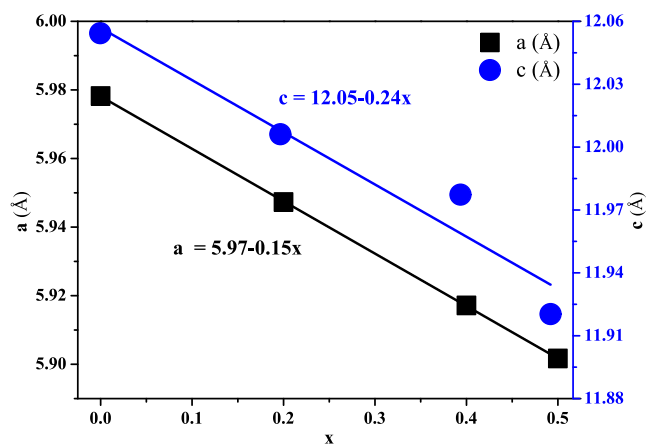


Fig. 7. Lattice parameters a and c of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films ($x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.5).

attributed to the CuGaTe_2 phase (JCPDS N^o. 079-2331), which belongs to the chalcopyrite family, as seen in Fig. 1a. The principal diffraction peaks of tetragonal chalcopyrite were indexed as (112), (200)/(004), (220)/(204), (312)/(116), (400)/(008), (332)/(316), and (424)/(228), with (112) being the preferred crystallographic orientation. When comparing the diffractograms of the various compounds, it was discovered that all samples had two small diffraction peaks at $2\theta = 27.62^\circ$ and 38.36° , respectively). These peaks are very similar to those of Te (JCPDS N^o 01-0727). Referring to Fig. 1b, the (112) peak reflection shifted to a higher angle with increasing Al content, which can be explained by the decrease of the lattice spacing d_{112} (Table 1). Several writers have reported this divergence from Vegard's law for $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders in various chalcopyrite materials [12,18–20]. Using the Scherrer formula [21], the average crystallite size (D) of all samples is calculated from the most intense peak (112). The calculated average crystallite sizes of the CuGaTe_2 , $\text{CuAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Te}_2$, $\text{CuAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Te}_2$ and $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ compounds are 18.3 nm, 14.4 nm, 12.4 nm and 11.5 nm, respectively. These findings show that when the Al content increased, the crystallite size shrank. The Bragg equation was used to determine the lattice parameters (a , c) of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders from

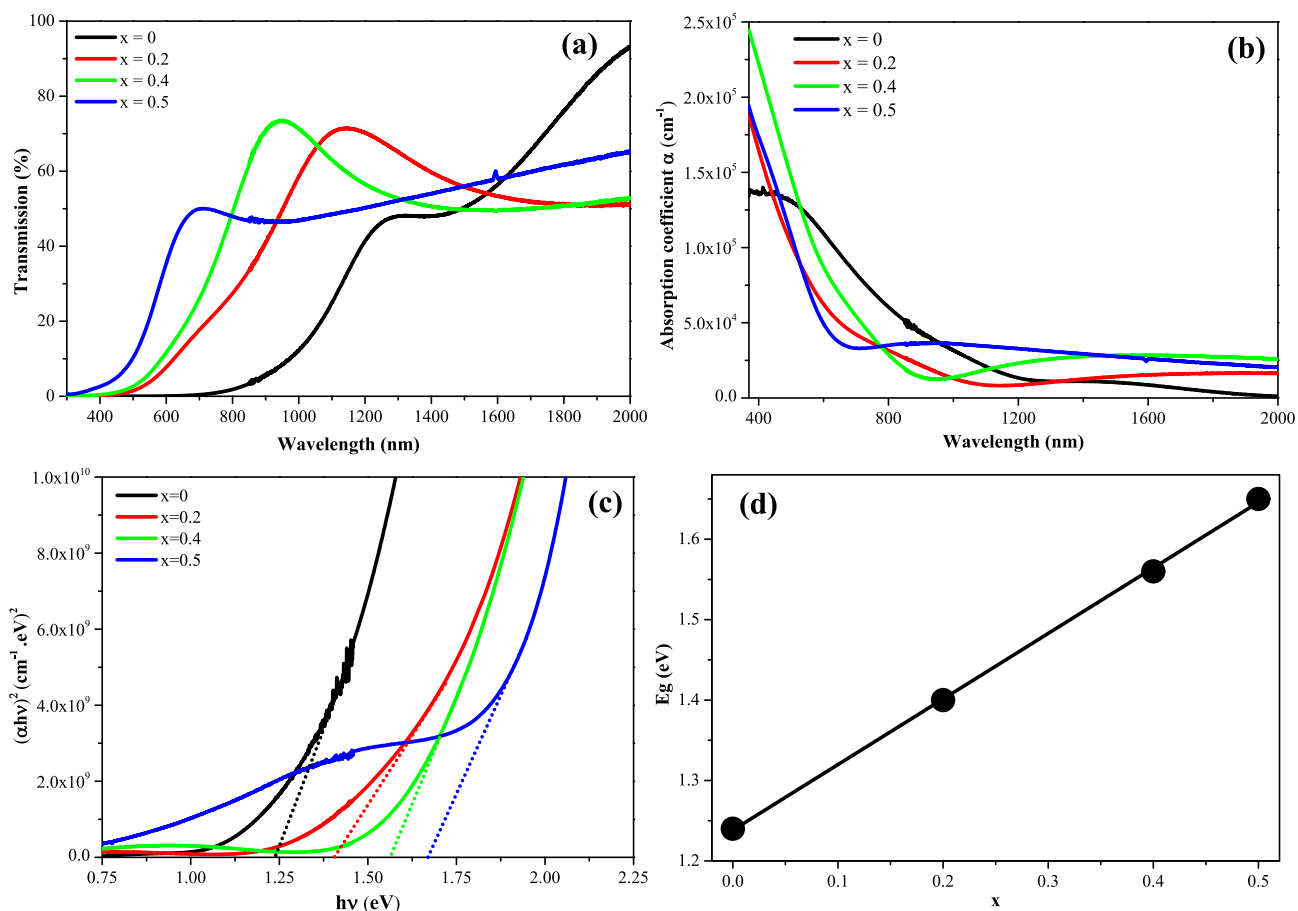


Fig. 8. a Transmittance spectra of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films, b Absorption coefficient versus wavelength, c Plot $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$, and d The band gap versus Al content (x).

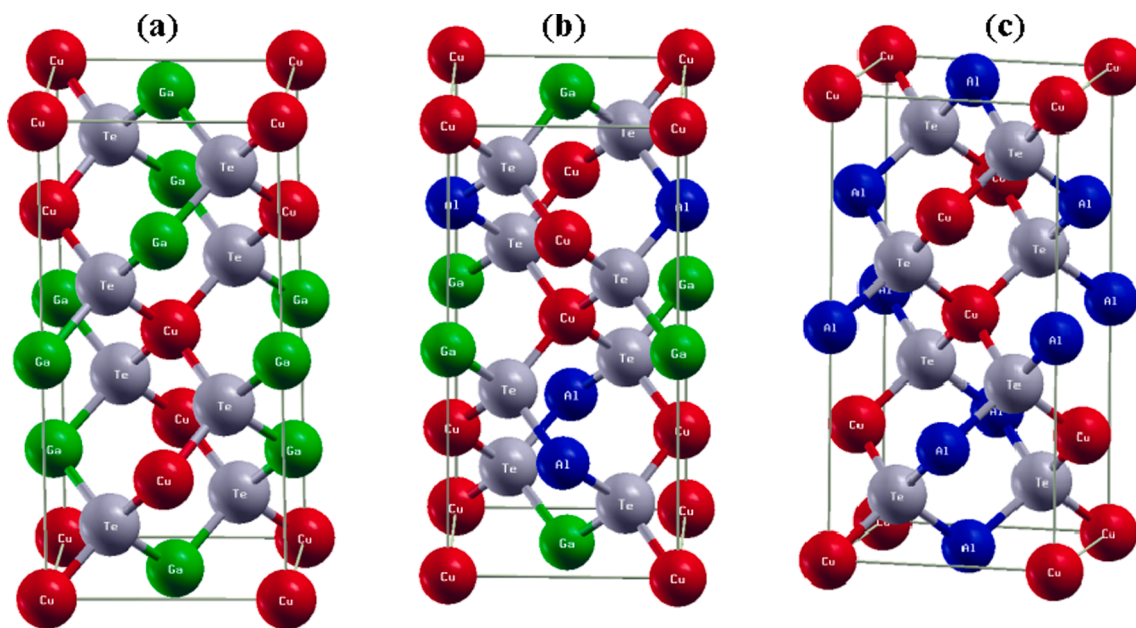


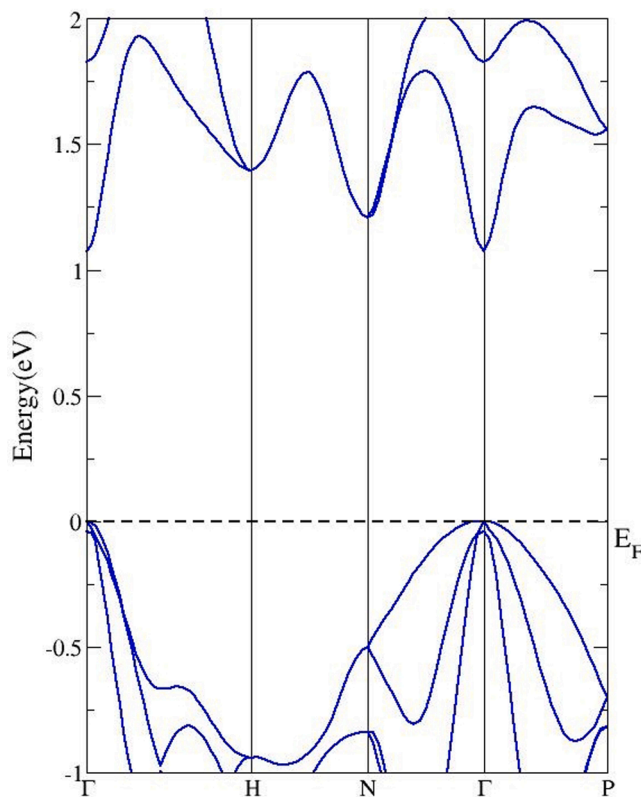
Fig. 9. Chalcopyrite structure of a CuGaTe_2 , b $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ and c CuAlTe_2 .

the positions of the peaks corresponding to the (112) and (220) reflections. Table 1 summarises these figures. The values of a and c for pure CuGaTe_2 in this study are 5.9932 and 11.9972 Å, respectively,

which differ somewhat from the values in JCPDS N° 079–2331 ($a = 6.0235$ and $c = 11.9398$ Å) and prior CuGaTe_2 composition studies [22,23]. Fig. 2 shows a plot of the lattice parameters a and c versus the

Table 2The equilibrium lattice constant of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$	Lattice constant (Å)	Bulk modulus (GPa)	Bulk Pressure (GPa)	Internal parameter (u)	E_g (eV)
$x = 0$	$a = b = 6.143$ $c = 12.608$	51.665	6.7287	0.23639	1.073
$x = 0.5$	$a = 6.025$ $c = 11.893$	47.3829	4.2376	0.22736	1.24
$x = 1$	$a = b = 5.904$ $c = 11.524$	50.7832	5.2306	0.23952	2.0

**Fig. 10.** Energy band structure of CuGaTe_2 using mBJ.

Al content variable x in $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders. As the x value grows, the values of a and c drop linearly. According to Vegard's law, the linear decrease in lattice parameters signals the creation of solid solutions, which is consistent with the literature [24]. The lattice contraction was produced by the replacement of Ga atoms (76.0 pm) by smaller Al atoms (67.5 pm) [25], resulting in a drop in a and c values. Similar results for $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ samples have been observed in the literature [12] and reported in other earlier publications [26–28].

3.2. Composition analysis of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders

The chemical components (Cu, Al, Ga, and Te) of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders are confirmed by the EDX spectrum shown in Fig. 3. At 9.5 keV, the relative intensity of the Ga peak decreases, which corresponds to the drop in Ga content. The relative intensity peak of Al at 1.5 keV, on the other hand, is increasing, with $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ having the lowest intensity. The atomic percentages of elements in the produced powders, as

well as the composition of near-stoichiometric and stoichiometric $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders, are confirmed by EDX quantitative data. In the same circumstances, the powders are copper-deficient but tellurium-rich.

3.3. XPS analysis of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders

An XPS survey spectrum of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders ($x = 0.2, 0.4,$ and 0.5) is shown in Fig. 4. The Cu, Al, Ga, and Te peaks are all visible in the spectrums, regardless of the C 1s and O 1s peaks. The presence of C could be owing to environmental pollution, but the presence of O is most likely due to oxide development on the surface. It also displays the peak positions of the $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{1/2}$ and $\text{Al}2p$ and $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Ga}2p_{1/2}$ and $\text{Te}3d_{5/2}$, $\text{Te}3d_{3/2}$ levels of 933 eV, 953 eV and 76 eV and 1118 eV, 1144 eV and 575 eV, 586 eV, respectively. These findings are consistent with those reported for the $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ sample by [13]. As can be seen in Fig. 5a, the content of the Ga element drops as the Al content increases, suggesting that Al atoms may successfully replace Ga atoms.

3.4. Structural analysis of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films

Fig. 6a shows the X-ray diffraction spectrum of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films ($x = 0, 0.2, 0.4,$ and 0.5). For all films, the spectra revealed planes (112), (220/204), and (116/312) attributable to the chalcopyrite (tetragonal) structure, with no secondary phases formed. The chalcopyrite CuGaTe_2 (JCPDS N° 079-2331) was found to have three diffraction peaks that matched. The (112) diffraction peaks move to higher angles as the Al content increases, as seen in Fig. 6b, implying that the Ga sites in CuGaTe_2 were substituted by some smaller Al atoms, causing the lattice contraction. Table 1 shows the lattice characteristics, 2 θ position, and cell volume for $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Fig. 7 shows a plot of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ films' lattice parameters a and c versus the Al content variable x . Vegard's law is rather well supported by the lattice parameters. These values are observed to decline linearly as the Al concentration increases, and can be represented as: $a = 5.97 - 0.15x$, $c = 12.05 - 0.24x$. The obtained lattice constants and cell volume of the CuGaTe_2 thin film are consistent with standard theoretical values and our CuGaTe_2 powder experimental results.

3.5. Optical properties

Fig. 8a shows the transmittance spectra of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films ($x = 0, 0.2, 0.4,$ and 0.5). In the near-infrared band, the transmittance of the sample ($x = 0$) was found to be 93 %. The transmittance of the samples increases as the Al concentration in the visible and near-infrared spectrum increases. In the near-infrared wavelength band, the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ films had transmittance values of roughly 70 %. The transmittance decays rapidly at 0 % in the visible wavelength region. Lambert's law [29] was used to get the absorption coefficient from this transmission data. Fig. 8b shows the absorption coefficient spectra of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ films as a function of photon energy for various Al concentrations. In the visible band, all of the films show a moderately high absorption coefficient ($>3.10^4 \text{ cm}^{-1}$), indicating that they are suitable for photovoltaic applications. The absorption coefficient values grow as the Aluminium content increases. The absorption coefficients for all wavelengths beyond 800 nm, on the other hand, become smaller and more steady. The optical band gap of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films has been estimated from the absorption spectrum using the following equation [30]: $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, Where A is a constant, h is the Planck constant. As illustrated in Fig. 8c, the band gap (E_g) was calculated by plotting $(ah\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$). The band gaps of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ layers with $x = 0, 0.2, 0.4,$ and 0.5 had E_g values of 1.23, 1.40, 1.56, and 1.65 eV, respectively. These results are consistent with prior $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ values reported [31]. In addition, the band gap value for CuGaTe_2 agrees well with the 1.23 eV value determined by

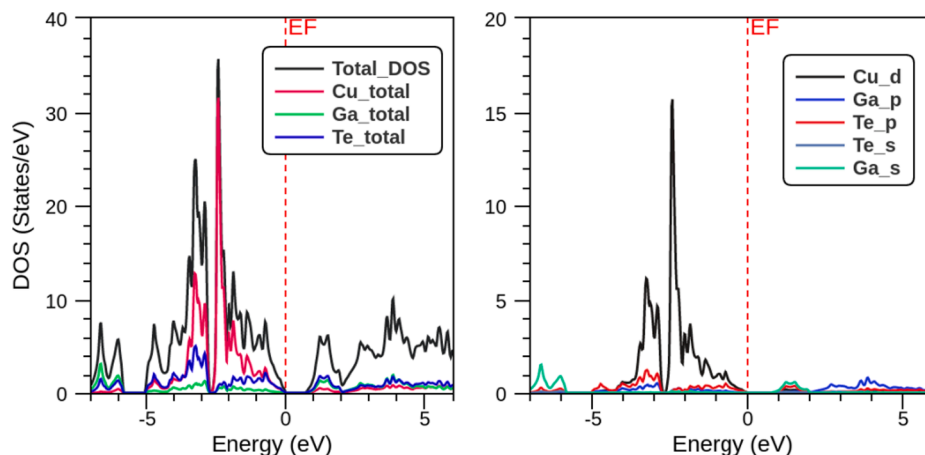


Fig. 11. Total and partial density of states for CuGaTe₂.

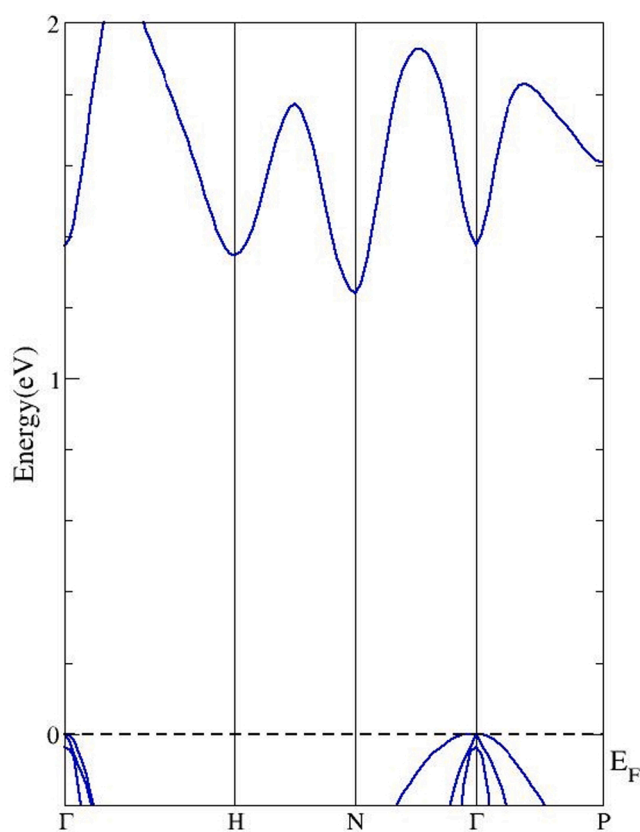


Fig. 12. Energy band structure of CuGa_{0.5}Al_{0.5}Te₂ using mBJ.

[32–34]. Fig. 8d demonstrates how the Al content affects the optical band gap of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ layers. The band gap values of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ layers are found to rise linearly with the Al concentration (see Fig. 9).

3.6. Computational results

3.6.1. Structural optimization

Cu(Al,Ga)Te₂ is a body-centered tetragonal chalcopyrite structure semiconductor with the space group I-42d (N 122) [12]. The Cu atom is at the 4a (000) site, the Al/Ga atoms are at the 4b (0 0 1/2) site, and the Te atoms are at the 8d (u 1/4 1/8) site in the CuAl_xGa_{1-x}Te₂ (x = 0, 0.5, and 1) structure. The structural parameters of the ground state are

obtained by minimising the total energy with respect to the unit cell volume. The equilibrium lattice constant of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ was determined for various x (0, 0.5, and 1) compositions, as shown in Table 2. CuGaTe₂ optimization of unit cell volume leads to $a = b = 6.143$, $c = 12.608$ Å and CuAlTe₂ optimization of unit cell volume leads to $a = b = 5.904$, $c = 11.524$ Å, which is in good agreement with experimental [35] and theoretical results [36]. The unit cell of optimised CuAl_xGa_{1-x}Te₂ (x = 0, 0.5, and 1) structures is greatly shorter due to the substitution of big Ga atoms with smaller Al atoms, resulting in a drop in the lattice constant.

3.6.2. Electronic structure

The band structure of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ (x = 0, 0.5, and 1) compounds is computed using the mBJ scheme based on the optimised structures. CuGaTe₂ band structure in high symmetry directions of the tetragonal Brillouin zone is shown in Fig. 10. The compound is a direct band gap semiconductor with an energy band gap of 1.073 eV because the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) are both located near the point of the Brillouin zone. The density of states (DOS) of CuGaTe₂ is depicted in Fig. 11, where it is clear that Cu-d states contribute the most to the valence bands, and that as energy moves away from the valence bands, these states cause the DOS to rise dramatically. Similarly, in the conduction band, the DOS does not climb as sharply as it does in the valence bands.

When compared to pure CuGaTe₂ with the VBM and CBM in the point of the Brillouin zone, the energy band gap increases to 1.24 eV with 50% Al incorporation in the Ga site, as shown in Fig. 12. Many earlier studies [37,38] have shown that the mBJ potential may produce highly precise energy band gaps while also being computationally efficient. When the compounds are treated with mBJ, a significant effect on the electronic band structures can be observed. We estimated the total density of states (TDOS) to characterise the nature of the electronic band structures, which is shown in Fig. 13. As can be observed from the DOS plot, the Te states contribute the most, while Ga and Al states contribute the least.

When the Ga atom is totally replaced by Al, the DOS and band structure show a similar pattern with an increase in the energy band value. Fig. 14 shows the CuAlTe₂ computed band graph. At the location, CuAlTe₂ has a straight band gap with VBM and CBM, and the obtained band gap is 2.0 eV. Our predicted band gap value is lower than the experimental value (2.06 eV) [39]. This type of underestimation is a well-known feature of DFT since it does not account for phonon scattering in the band structure [40]. In Fig. 15, the total and partial density of state (TDOS and PDOS) for the band configurations depicted in Fig. 14 are also shown. Because they provide information on hybridization and the orbital character of the states, the PDOS are extremely valuable.

The substitution of Ga by Al causes an increase in the band gap due to

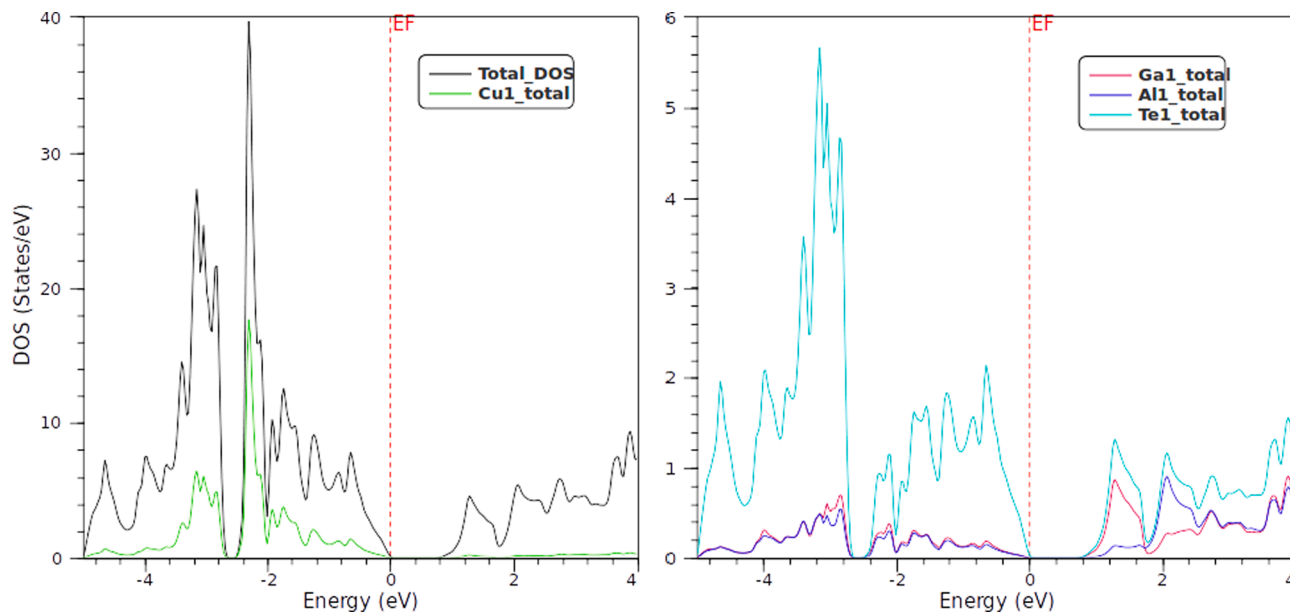


Fig. 13. Total and partial density of states for $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$.

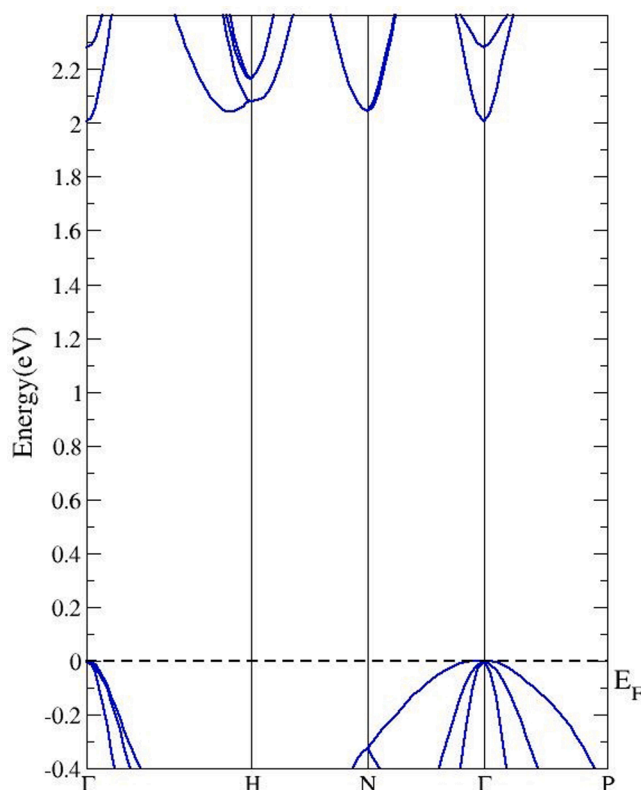


Fig. 14. Energy band structure of CuAlTe_2 using mBJ.

a decrease in the VBM due to the large contribution of the Al-s state and a modest rise in the CBM from the Fermi energy level due to the contribution of the Al-s state. In addition, the energy band gap widens due to the difference in electronegativity between Al and Ga [41]. The Al-s and Te-p states dominate the region of the conduction band between 1.5 and 2 eV, with the Al-s states having a substantial contribution and the Te-p states having a weak contribution.

4. Conclusions

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films were obtained by vacuum evaporation of mechanically alloyed powders. XRD analysis of the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ powders and their deposit confirmed the chalcopyrite structure with a preferred orientation (112). The lattice parameters decreased linearly as the Al content increased, and the (112) peak diffraction shifted to a higher angle when the Ga atoms were replaced by the smaller Al atoms. According to the XPS study, the inserted Al atoms effectively replaced the Ga atoms in the $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ lattice. However, all of the deposited films had a high absorption coefficient in the visible range, indicating their applicability for solar cell applications. With increasing Al concentration, the optical band gap of the deposited films widened. The $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ film, on the other hand, has a direct band gap of approximately 1.65 eV, which is near to the optimal band gap for the best photovoltaic conversion. The investigation of the electronic band structure of the compounds using ab initio calculations revealed that the band gap increases as the Al concentration increases, which are compatible with the experimental results. Furthermore, the direct band gaps of CuGaTe_2 and CuAlTe_2 were 1.073 and 2.0 eV, respectively. $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$, on the other hand, had an indirect band gap of 1.24 eV. All of the estimated band gap values were found to be lower than the experimental values; this is a well-known property of the DFT.

5. Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

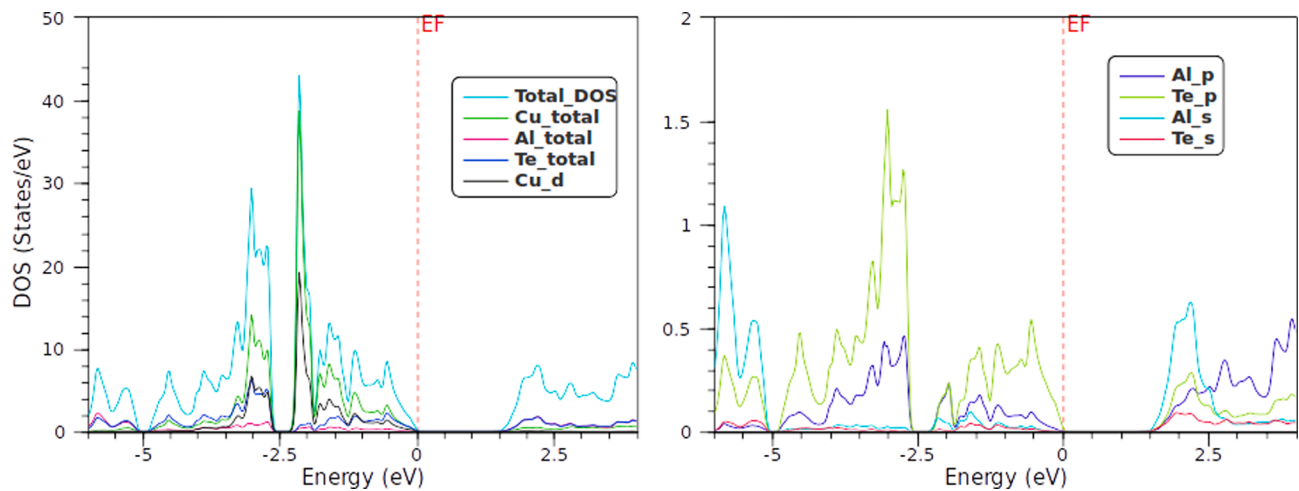


Fig. 15. Total and partial density of states for CuAlTe₂.

References

- J. Castro, J. Naranjo, L. Duran, L. Melendez, J.R. Fermin, J. Cendros, C.A. D. Rincón, Growth, structure and thermal properties of CuAl_xGa_{1-x}Se₂ alloys, *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.* 41 (2006) 946–949, <https://doi.org/10.1002/crat.200610702>.
- K.W. Cheng, M.S. Fan, Preparation and characterization of CuIn_xAl_{1-x}Se₂ films using the sulfurization of metal precursors for photoelectrochemical applications, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 407–414, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.12.013>.
- C. Frisk, C. Platzer-Björkman, J. Olsson, P. Szaniawski, J.T. Wätjen, V. Fjällström, P. Salomé, M. Edoff, Optimizing Ga-profiles for highly efficient Cu(In, Ga)S₂ thin film solar cells in simple and complex defect models, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014), 485104, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/48/485104>.
- K.G. Deepa, N.L. Shruthi, M.A. Sunil, J. Nagaraju, Cu(In, Al)S₂ thin films by one-step electrodeposition for photovoltaics, *Thin Solid Films*. 551 (2014) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.180>.
- S.N. Malik, S. Mahboob, N. Haider, M.A. Malik, P. O'Brien, A colloidal synthesis of CuInSe₂, CuGaSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles from diisopropylselenophosphinatometal precursors, *Nanoscale*. 3 (2011) 5132–5139, <https://doi.org/10.1039/C1NR10888C>.
- Y.C. Chen, Y.P. Lin, T.E. Hsieh, M.W. Huang, Preparation of Cu(In, Ga)S₂ nanoparticles via solvothermal method in conjunction with ball milling process and its applications to thin-film solar cells, *J. Alloys Compd.* 791 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.253>.
- M.I. Hussain, R.M.A. Khalil, F. Hussain, Computational exploration of structural, electronic, and optical properties of novel combinations of inorganic ruddlesden–popper layered perovskites Bi₂XO₄ (X= Be, Mg) using tran and blaha-modified becke–johnson approach for optoelectronic applications, *Energy Technol.* 9 (2021) 2001026, <https://doi.org/10.1002/ente.202001026>.
- S. Hayat, R.M.A. Khalil, M.I. Hussain, A.M. Rana, F. Hussain, A DFT study of perovskite type halides KBeBr₃, RbBeBr₃, and CsBeBr₃ in triclinic phase for advanced optoelectronic devices, *Solid State Commun.* 344 (2022), 114674, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114674>.
- P. Cheng, T. Wu, Y. Li, L. Jiang, W. Deng, K. Han, Combining theory and experiment in the design of a lead-free (CH₃NH₃)₂AgBiI₆ double perovskite, *New J. Chem.* 41 (2017) 9598–9601, <https://doi.org/10.1039/C7NJ02365K>.
- M.I. Hussain, R.M.A. Khalil, F. Hussain, M. Imran, A.M. Rana, S. Kim, Investigations of structural, electronic and optical properties of YInO₃ (Y= Rb, Cs, Fr) perovskite oxides using mBJ approximation for optoelectronic applications: a first principles study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 113 (2020), 105064, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105064>.
- R.W. Birkmire, Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y₂K perspective, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 65 (2001) 17–28, [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00073-8).
- M. Benabdeslem, H. Sehli, S. Rahal, N. Benslim, L. Bechiri, A. Djekoun, T. Touam, M. Boujnah, A. El Kenz, A. Benyoussef, X. Portier, Ab Initio Calculations and Experimental Properties of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ for Photovoltaic Solar Cells, *J. Electron. Mater.* 45 (2) (2016) 1035–1040.
- H. Sehli, M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Bechiri, H. Ayed, A. Djekoun, M. Boujnah, X. Portier, S. Ammar, H. Lecoq, Formation and Study of the Nanostructured CuAlGaTe Synthesized by Mechanical Alloying Processing, *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 66 (2014), <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0957-4>.
- I.V. Bodnar, I.A. Victorov, V.M. Dabranski, Crystal growth and investigation of CuAl_xGa_{1-x}Te₂ solid solutions, *J. Cryst. Growth*. 265 (2004) 214–219, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.01.058>.
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 891, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>.
- E.A. Khera, H. Ullah, M. Imran, N.A. Niaz, F. Hussain, R.M.A. Khalil, U. Rasheed, M.A. Sattar, F. Iqbal, C. Mahta, Structural, electronic and optical properties of transition metal doped Hf_{1-x}TM_xO₂ (TM= Co, Ni and Zn) using modified TB-mBJ potential for optoelectronic memristors devices, *Optik (Stuttg)*. 212 (2020), 164677, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164677>.
- J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Special points for Brillouin-zone integration - a reply, *Phys. Rev. B*. 16 (1977) 1748, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.
- Y.B.K. Reddy, V.S. Raja, B. Sreedhar, Growth and characterization of CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films deposited by co-evaporation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) 5124, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/24/005>.
- H. Cao, H. Deng, J. Tao, W. Zhou, X. Meng, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Microstructural and morphological properties of sputtered Cu(In, Al)S₂ thin films for solar cell applications, *Mater. Lett.* 157 (2015) 42–44, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.021>.
- E. Halgand, J.C. Bernede, S. Marsillac, J. Kessler, Physico-chemical characterisation of Cu(In, Al)S₂ thin film for solar cells obtained by a selenisation process, *Thin Solid Films*. 480 (2005) 443–446, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.039>.
- K. Yilmaz, H. Karaagac, Annealing effects on structural, optical and electrical properties of e-beam evaporated CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (21) (2010) 6454–6458.
- T. Pliridpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G.J. Snyder, A. Harnwungmong, T. Sugahara, Y. Ohishi, Chalcopyrite CuGaTe₂: a high efficiency bulk thermoelectric material, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3622–3626, <https://doi.org/10.1002/adma.201200732>.
- A. Rivero, M. Quintero, C. Power, J. Gonzalez, R. Tovar, J. Ruiz, Temperature variation of optical energy gap values of the compound CuGaTe₂, *J. Electron. Mater.* 26 (1997) 1428–1432, <https://doi.org/10.1007/s11664-997-0062-3>.
- J. Shen, X. Zhang, Z. Chen, S. Lin, J. Li, W. Li, S. Li, Y. Chen, Y. Pei, Substitutional defects enhancing thermoelectric CuGaTe₂, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 5314–5320, <https://doi.org/10.1039/C6TA10770B>.
- H.J. Al-Asedy, S.A. Al-Khafaji, H. Bakhtiar, N. Bidin, Properties of Al-and Ga-doped thin zinc oxide films treated with UV laser radiation, *Appl. Phys. A*. 124 (2018) 1–12, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1619-0>.
- J. López-García, C. Guillén, CuIn_{1-x}Al_xSe₂ thin films obtained by selenization of evaporated metallic precursor layers, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2240–2243, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.095>.
- J. Shewchun, J. Loferski, R. Beaulieu, G.H. Chapman, B.K. Garside, A/sup I/sub 1-y/B/sup I/sub y/C/sup III/D/sup VI/sup 2x/E/sup VI/sup (21-x/) pentenary alloy system and its application to photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* (United States) 50 (1979), <https://doi.org/10.1063/1.325854>.
- J. Castro, J. Naranjo, L. Durán, L. Meléndez, J.R. Fermin, J. Cendros, C.A. D. Rincón, Growth, structure and thermal properties of CuAl_xGa_{1-x}Se₂ alloys, *Cryst. Res. Technol.* 41 (2006) 946–949, <https://doi.org/10.1002/crat.200610702>.
- U. Parihar, K. Sreenivas, J.R. Ray, C.J. Panchal, N. Padha, B. Rehani, Influence of substrate temperature on structural, optical, and electrical properties of flash evaporated CuIn_{0.81}Al_{0.19}Se₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 270–275, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.034>.
- J. López-García, C. Guillén, J. Herrero, Influence of the annealing temperature on CuAl_xGa_{1-x}Se₂ thin films obtained by selenization, *Phys. Status Solidi*. 209 (2012) 1467–1474, <https://doi.org/10.1002/pssa.201228017>.
- A. Shaukat, Composition-dependent band gap variation of mixed chalcopyrites, *J. Phys. Chem. Solids*. 51 (1990) 1413–1418, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90024-A](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90024-A).
- P. Guha, S. Roy, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Synthesis and characterization of CuGaTe₂ films prepared by three source co-evaporation technique, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 1504, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/13/309>.

- [33] K.V. Reddy, J.L. Annapurna, Optical absorption and electrical conductivity of flash evaporated CuGaTe₂ thin films, *Pramana*. 26 (1986) 269–276, <https://doi.org/10.1007/BF02845267>.
- [34] M.S. Reddy, K.T.R. Reddy, O.M. Hussain, P.J. Reddy, Investigations on polycrystalline CuGaTe₂ thin films, *Thin Solid Films*. 292 (1997) 14–19, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08950-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08950-X).
- [35] I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, I.A. Viktorov, D.D. Krivolap, Investigation of the properties of CuGaTe₂ thin films, *Tech. Phys. Lett.* 24 (1998) 89–90, <https://doi.org/10.1134/1.1262007>.
- [36] V.K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, CuAlTe₂: A promising bulk thermoelectric material, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 958–965, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.042>.
- [37] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, Y. Yao, Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Phys. Rev. B*. 82 (2010), 235121, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235121>.
- [38] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 5–8, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [39] I.V. Bodnar, CuGaTe₂–CuAlTe₂ System, *Inorg. Mater.* 39 (2003) 10–14.
- [40] X.D. Chen, L. Chen, Q.Q. Sun, P. Zhou, D.W. Zhang, Hybrid density functional theory study of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ band structure for solar cell application, *AIP Adv.* 4 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4893238>.
- [41] C.S. Schnohr, Compound semiconductor alloys: From atomic-scale structure to bandgap bowing, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 31304, <https://doi.org/10.1063/1.4930002>.