



Modélisation des défauts et des propriétés de transport au sein de semi-conducteurs à base de Sb Se pour le photovoltaïque

Alicia Lecomte

► To cite this version:

Alicia Lecomte. Modélisation des défauts et des propriétés de transport au sein de semi-conducteurs à base de Sb Se pour le photovoltaïque. Matériaux. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S056 . tel-02484788

HAL Id: tel-02484788

<https://theses.hal.science/tel-02484788>

Submitted on 19 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Alicia LECOMTE

**Modélisation des défauts et des propriétés de transport au sein de
semi-conducteurs à base de Sb_2Se_3 pour le photovoltaïque**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 4 octobre 2019

Unité de recherche : UMR 6226

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Daniel LINCOT
Directeur de recherche, CNRS, IPVF, Paris

Dany CARLIER
Professeure, ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux

Composition du Jury :

Daniel LINCOT Directeur de recherche, IPVF
/ Rapporteur

Dany CARLIER Professeure, Université de Bordeaux
/ Rapporteuse

Isabelle BRAEMS Chercheur CNRS, IMN
/ Examinateur

Andrea CATTONI Chercheur CNRS, C2N
/ Examinateur

Xiang-Hua ZHANG Directeur de recherche CNRS, ISCR
/ Directeur de thèse

Xavier ROCQUEFELTE Professeur, ISCR
/ Co-directeur de thèse

Invité(s)
Michel CATHELINAUD

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. J'exprime toute ma gratitude à Mme. Dany Carlier, professeure à l'université de Bordeaux, pour avoir bien voulu présider le jury. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr. Daniel Lincot, Directeur de recherche à l'Institut du Photovoltaïque d'Île de France, Mme. Isabelle Braems, chercheur CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, Mr. Andréa Cattoni, chercheur CNRS au Centre de Nanosciences et Nanotechnologies de Paris, ainsi qu'à Michel Cathelinaud de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Je tiens ici à exprimer ma gratitude à messieurs Xiang-Hua Zhang, directeur de recherche CNRS et Xavier Rocquefelte, professeur à l'université, mes directeurs de thèse, qui m'ont accueilli dans leurs deux équipes et m'ont permis d'évoluer dans la plus totale liberté. Je tiens également à les remercier de m'avoir offert l'opportunité de m'exprimer au sein de divers congrès français et internationaux durant ces trois années.

Mes remerciements vont aussi aux personnes qui à différents moments de cette thèse m'ont accordé un peu de leur temps. Je pense particulièrement à Michel Cathelinaud, qui a pris de son temps pour discuter de mon sujet de thèse sous tous ses aspects et à contribuer également à une large correction de ce manuscrit.

Merci également à Boris Le Guennic, Mikael Kepenekian de vous être penchés sur la correction de mon manuscrit de thèse. Par leur simplicité, leur disponibilité, leur écoute mais aussi leur différence, chacun d'eux a contribué à l'élaboration du manuscrit.

Une partie de ses travaux a été réalisé au travers d'une collaboration avec l'université de Hamilton au Canada, aussi j'aimerais témoigner ma plus sincère reconnaissance à Oleg Rubel pour son accueil. Par sa disponibilité et sa gentillesse, mon séjour dans son équipe a été remplis d'échanges scientifiques et de découvertes culturelles.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé dans l'accomplissement de ce projet, tant scientifiquement que personnellement.

Tout d'abord dans l'équipe de chimie théorique :

Merci à Boris, Mikael, Fred, Arnaud et tous les gars de m'avoir maintenue au courant des actualités sportives à chaque pause-café matinale, je n'ai jamais été aussi informée ! Merci à Karine, Samia, Claudine d'avoir apporté une touche féminine dans ce monde de mecs, ça fait du bien ! Merci également à Sandrine qui a pu solutionner chaque déplacement même au dernier moment. Merci aussi à Rémi pour la résolution de tous problèmes techniques liés aux calculs et autres boucles éternelles... Merci à tous les autres, Abdou, Jean-Yves, Régis, Jean-François et Éric pour leur bonne humeur, les discussions scientifiques ou non et leur gentillesse tout au long de mon séjour dans l'équipe.

Je n'oublie pas mes collègues de galères, les doctorants, déjà parti ou fidèles au poste : William pour m'avoir formé à VASP sur tout le début de ma thèse entre deux danses et autres moqueries ; Xiaoyang pour tous ses conseils et pour m'avoir appris quelques notions de chinois ; Vincent malgré la tentative de meurtres sur Stibine (qui va très bien) ; Vincent (bis) pour avoir apporté un peu de bruit dans notre bureau, ainsi que Jianyu et Qi, Arthur, Clément, Diep, Issac. Et également les post-doc, Franck, Fred, Claudio qui ont su

apporter leur bonne humeur et leurs petites manies aux cafés, repas et autres réunions d'équipe.

Dans l'équipe verres et céramiques, je tiens à remercier tous les permanents et en particulier David, de m'avoir trouvé cette opportunité de thèse durant mon stage de master sous sa direction, et Laurent C. qui m'a permis de manipuler un peu durant ces trois années. Mais chacun d'entre vous avec vos mots et gestes avez contribué à rendre chaque jour de ma thèse agréable et pleins de bon moment.

Merci aussi aux doctorants que j'ai côtoyés : Enora, Marcello et Nicolas qui ont soutenu en même temps que moi, les anciens doctorants et post-doctorants : Solenn qui m'a appris à manipuler alors qu'elle était en pleine rédaction, ainsi que Claudia, Marion, Florent, Julien, Alexandre, Anna, Bhuvanesh, Thomás, Jakub, Yming, Shuo, Nora, Baptiste, Eli... Et bonne chance aux nouveaux : Julie, Renguang, Erwan, Geoffrey, Kevin, Killian, Muzhi, le meilleur arrive !

Je veux également remercier tous ceux que j'ai oublié de citer, permanents et étudiants de l'institut, pour leur aide au quotidien, leur sympathie et leur amitié.

Enfin je souhaite remercier mes amis et surtout ma famille qui m'a soutenu et encouragé durant toutes mes études de chimie. Grace à vous je maîtrise la vulgarisation scientifique depuis des années ! Merci d'être venu nombreux à ma soutenance et d'avoir tout fait pour simplifier et rendre meilleurs les derniers mois de ma rédaction.

Tout d'abord, merci à ma grand-mère et mon beau-grand-père, qui n'ont malheureusement pas pu me voir devenir docteur mais qui ont contribué autant qu'ils ont pu à mon doctorat.

Merci les sœurs et ma tante de m'avoir fournie en encouragement, mots doux, photos drôles et framboises durant ma thèse et plus particulièrement pendant l'écriture. Merci aussi d'être venu m'écouter, c'était super motivant de vous voir !

Merci à mes parents pour m'avoir fait aimer l'école, la lecture et ont encouragé ma curiosité et mes manies bizarres durant toute ma vie. Si je suis là c'est en grande partie grâce à vous.

Merci aussi à Stéphane, qui a vécu tout ça au plus près et m'a soutenue, accompagnée, poussée et écoutée dans les moments simples et ceux plus compliqués, avec toujours le bon moyen pour me remettre en chemin.

Table des Matières

Remerciements	2
Liste des Acronymes et Abréviations :	7
Introduction Générale	12
Bibliographie	16
Chapitre 1 : État de l'art des cellules solaires photovoltaïques	1
1.1. Introduction	1
1.2. Le principe de fonctionnement.....	3
1.2.1. Jonction p-n.....	3
1.2.2. Cellule solaire	5
1.2.3. Limite de Shockley-Queisser	6
1.3. Matériaux absorbeurs.....	7
1.3.1. Quatre générations de cellules	8
1.3.2. Nouveaux matériaux absorbeurs	10
1.3.2.1. Absorbeurs de chalcogénures	10
1.3.2.2. Sb_2Se_3	13
1.3.2.3. État de l'art des cellules solaires à base de Sb_2Se_3	14
1.3.3. Limitation actuelle.....	15
1.4. Conclusion	17
Bibliographie	18
Chapitre 2 : Méthodologies expérimentales et théoriques	25
2.1. Approches expérimentales	25
2.1.1. Synthèse de verres et dépôt de couches minces	25
2.1.1.1. Vitrocéramiques.....	25
2.1.1.2. Dépôt de couches minces	28
2.1.2. Techniques de caractérisations.....	29
2.1.2.1. Caractérisations systématiques	30
2.1.2.2. Étude structurale d'un verre.....	36
2.1.2.3. Caractérisation de matériaux et composants pour le photovoltaïque	41
2.2. Approches théoriques.....	45
2.2.1. Fondements de la théorie	45
2.2.1.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	45
2.2.1.1.1. Approximation locale de la densité.....	47
2.2.1.1.2. Approximation des gradients généralisés	48
2.2.1.1.3. Interaction de van der Waals	49
2.2.1.2. Dynamique moléculaire.....	49
2.2.2. Etude des défauts	52
2.2.2.1. Nature des défauts.....	52
2.2.2.2. Energie de formation	54
2.2.3. Analyse des propriétés électroniques	59
2.2.3.1. Théorie du repliement des bandes	59
2.2.3.2. Masse effective.....	61
2.2.4. Analyse des propriétés physiques	63
2.2.4.1. Propriétés de transport.....	63
2.2.4.2. Propriétés optiques	65
2.3. Conclusion	66

Bibliographie	67
Chapitre 3 :	Introduction au cristal
3.1.1.	Structure expérimentale.....
3.1.2.	Choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation.....
3.2.	Cristal parfait de Sb_2Se_3
3.2.1.	Paramètres de calculs.....
3.2.2.	Interactions.....
3.3.	Propriétés électroniques.....
3.3.1.	Mise en place des calculs de transport.....
3.4.	Simulations des propriétés optoélectroniques de Sb_2Se_3
3.4.1.	Propriétés optiques.....
3.4.2.	Propriétés de transport électronique.....
3.4.3.	Transmission.....
3.4.3.1.	Courbe IV et résistance.....
3.4.3.2.	Mobilité des porteurs de charges.....
3.5.	Conclusion.....
Bibliographie	95
Chapitre 4 :	Défauts dans Sb_2Se_3
4.1.	Résultats expérimentaux.....
4.1.1.	Écart à la stœchiométrie de Sb_2Se_3
4.1.2.	Dopage par ajout d'un élément chimique.....
4.1.2.1.	Dopage anionique.....
4.1.2.2.	Ajout d'un cation.....
4.1.3.	Limitations de l'expérience.....
4.2.	Etude théorique.....
4.2.1.	Défauts intrinsèques.....
4.2.1.1.	Étude de stabilité des défauts.....
4.2.1.1.1.	États de charge.....
4.2.1.1.2.	Potentiels chimiques et milieu.....
4.2.1.1.3.	Énergie de formation.....
4.2.1.1.3.1.	Synthèse de $\text{Sb}_2\text{Se}_{3+x}$
4.2.1.1.3.2.	Synthèse de $\text{Sb}_{2+x}\text{Se}_3$
4.2.1.1.3.3.	Synthèse de Sb_2Se_3
4.2.1.1.4.	Résumé pour les défauts intrinsèques.....
4.2.1.2.	Propriétés électroniques.....
4.2.1.2.1.	Structure de bandes.....
4.2.1.2.1.1.	Impact de l'arrangement des défauts.....
4.2.1.2.1.2.	Cas de la lacune d'antimoine.....
4.2.1.2.2.	Mobilité des porteurs de charges.....
4.2.1.2.3.	Transport.....
4.2.1.3.	Résumé.....
4.2.2.	Défauts extrinsèques.....
4.2.2.1.	Étude de stabilité des défauts.....
4.2.2.1.1.	États de charges.....
4.2.2.1.2.	Potentiels chimiques et atmosphères.....
4.2.2.1.3.	Énergies de formation.....
4.2.2.1.3.1.	Dopages anioniques.....
4.2.2.1.3.1.1.	L'iode.....
4.2.2.1.3.1.2.	Le soufre.....
4.2.2.1.3.1.3.	Le brome.....
4.2.2.1.3.1.4.	Le chlore.....
4.2.2.1.3.2.	Dopages cationiques.....

4.2.2.1.3.2.1.	L'étain	135
4.2.2.1.3.2.2.	Le cuivre	136
4.2.2.1.4.	Résumé pour les défauts extrinsèques	137
4.2.2.2.	Propriétés électroniques	138
4.2.2.2.1.	Structure de bandes	138
4.2.2.2.1.1.	Défauts anioniques	139
4.2.2.2.1.1.1.	L'iode	139
4.2.2.2.1.1.2.	Le soufre	140
4.2.2.2.1.2.	Défaut cationique : cas de l'étain	141
4.2.2.2.2.	Mobilité des porteurs de charges	141
4.3.	Conclusion	144
Bibliographie		146
Conclusion Générale		148
Annexe A		152
Annexe B		155
Annexe C		158
Annexe D		159
Annexe E		160
Annexe F		162

Liste des Acronymes et Abréviations :

BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
BWDF	Bond-Weighted Distribution Function <i>Fonction de distribution pondérée aux liaisons</i>
COHP	Crystal Orbital Hamilton Population <i>Évaluation des interactions de liaisons par contributions énergétiques</i>
COOP	Crystal Orbital Overlap Population <i>Évaluation des interactions de liaisons par chevauchements orbitales</i>
CONM	Chemically Ordred Network Model <i>Modèle de réseau chimiquement ordonné</i>
DC	Direct current <i>Courant continu</i>
DFT	Density Functionnal Theory <i>Théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
DOS	Density of States <i>Densité d'états</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> Analyse calorimétrique différentielle à balayage
EDX	Energy Dispersive X-ray
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
ES	Energy shift <i>Rayons de confinement des pseudo-orbitales atomiques</i>
FTO	Fluorine doped tin oxide : F:SnO ₂
Gap	Bandgap <i>Bande interdite en énergie</i>
GGA	Generalized Gradient Approximation <i>Approximation des Gradients Généralisés</i>
HSE	Heyd, Scuseria et Enzerhof

IPR	Inverse Participe Ratio <i>États de localisation/délocalisation électroniques</i>
IR	Infra-Rouge
ISCR	Institut des Sciences Chimiques de Rennes
ITO	Indium tin oxide : $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (90/10)
JCPDS-ICDD	Joint Commitee on Powder Diffraction Standard - International Center for Diffraction Data <i>Comité mixte de la norme sur la diffraction des poudres - centre international de données sur la diffraction</i>
LDA	Local Density Approximation <i>Approximation Locale de la Densité</i>
MC	Mesh Cutoff <i>Rayon de coupure des ondes planes</i>
MD	Molecular Dynamic <i>Dynamique moléculaire</i>
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
SEM	Scanning Electron Microscopy
MP	Monkhorst-Pack
NEGF	Non-equilibrium Green Function <i>Fonctions de Green hors équilibre</i>
PAW	Projector Augmented-wave method <i>Méthode des ondes planes projetées</i>
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
PEC	Mesure Photo-Électrochimique
PHS	Perturbated Host-State <i>État de relaxation perturbé des porteurs de charges</i>
PV	Photovoltaïque
RF	Radiofréquence
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SC	Semi-conducteur

SCn	Semi-conducteur de type n
SCp	Semi-conducteur de type p
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
SZP	Single Zeta Polarised <i>Base de calcul simple zeta polarisée</i>
Tc	Température de cristallisation
Tg	Glass transition temperature <i>Température de transition vitreuse</i>
Tx	Température de début de cristallisation
UV	Ultra-Violet
V&C	Verres & Céramiques
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
vdW	van der Waals
QE	Quantum efficiency <i>Rendement quantique</i>
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy <i>Spectroscopie Photo-électronique à rayon X</i>
ZT	Zone de Transition

Notations :

V_{Xn}^q : lacune (vacancy) de l'atome X en site cristallographique n avec une charge q
 A_{Xn}^q : atome X substitué par l'atome A en site cristallographique n avec une charge q
 I_X^q : atome X en position interstitiel avec une charge q

Introduction Générale

Les derniers siècles ont été marqués par une forte augmentation de l'activité humaine causant un emballement de la consommation d'énergie, majoritairement issue de ressources fossiles. L'utilisation de ces ressources est responsable de la majorité des émissions de gaz à effet de serre causant un dérèglement climatique majeur¹. La prise de conscience du problème est réelle et plusieurs pays cherchent des solutions pour diminuer leurs émissions. Certaines formes de production, les sources d'énergies renouvelables qui utilisent des ressources considérées comme inépuisables, émettent moins de gaz à effet de serre que la transformation d'énergie à partir des ressources fossiles. L'éolien, la géothermie, la marémotricité et le solaire font partie des technologies émergentes² et présentent chacune des caractéristiques particulières. Si chacune de ces possibilités ont leurs avantages et leurs inconvénients, elles sont toujours en développement pour améliorer les rentabilités et les rendements.

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie reçue du soleil chaque jour est considérable et représente 7 000 fois l'énergie consommée par l'humanité durant la même période. Cette source d'énergie, abondante, sûre et inépuisable, apparaît comme idéale à exploiter. Cette énergie solaire peut-être utilisée pour sa chaleur (énergie thermique) ou son rayonnement (énergie photovoltaïque). Les systèmes photovoltaïques permettent de produire directement de l'électricité, ne nécessitant ni cycle vapeur, ni turbines. Cela en fait un moyen de production de premier choix. Dans plusieurs pays du monde, le coût de ce mode de production de l'électricité est déjà moins élevé que celle produite à partir des ressources fossiles.

Le développement de l'énergie photovoltaïque est fulgurant depuis ces dix dernières années avec une très forte progression de la capacité installée. Elle était de 222 GW en 2015 et est passée à 486 GW à la fin de l'année 2018, connaissant une installation record de 100 GW pour cette seule année. La croissance du marché est essentiellement portée par la Chine où près de 118 GW sont installés mais également par le Japon, les États-Unis et l'Europe. Les pays émergents contribuent également à moindre échelle à l'essor global du photovoltaïque dans le monde. En France, la capacité totale disponible est estimée à 9,5 GW en 2018 ².

Pour passer des premières cellules qui ont suivi la découverte de l'effet photovoltaïque aux cellules actuelles, un important travail de recherche a été réalisé. Le marché du photovoltaïque est en pleine expansion. Plusieurs technologies sont présentes sur le marché mais ce dernier est dominé par les cellules basées sur un substrat en silicium. Bien que la filière ait atteint le stade industriel, les recherches en laboratoire se poursuivent. Plusieurs voies sont explorées pour obtenir les cellules de demain : augmentation de l'absorption de lumière, prise en compte de la disponibilité des ressources naturelles, allongement de la durée de vie, diminution des coûts de production. Quatre générations de photovoltaïques peuvent maintenant être répertoriées et regroupent des composés cristallins, amorphes ou organiques, avec des technologies de fabrication variant en fonction des composés sélectionnés³. De nombreux points d'amélioration sont obtenus régulièrement dans la recherche et dans l'industrie. C'est une thématique de recherche qui mobilise toujours une grande communauté scientifique depuis des décennies.

Depuis 2016 à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, le laboratoire de Verres et Céramiques travaille en collaboration avec l'équipe de Chimie Théorique Inorganique pour développer un nouveau matériau photovoltaïque basé sur une vitrocéramique de chalcogénures. C'est dans ce contexte que cette thèse s'inscrit.

Le composé semi-conducteur Sb_2Se_3 de type p est un matériau de plus en plus utilisé en tant qu'absorbeur dans les dispositifs solaires, atteignant récemment un rendement supérieur à 9 %⁴. Dans la vitrocéramique de chalcogénures ce composé d'intérêt est un semi-conducteur de type n. Il joue un rôle fondamental dans les propriétés photoélectriques uniques de ces vitrocéramiques. Il est donc nécessaire d'approfondir la compréhension de cette vitrocéramique.

Actuellement, la plupart des cellules solaires à base de Sb_2Se_3 , intrinsèquement de type p, sont réalisées en l'associant à du CdTe, de type n. L'élimination du Cadmium est un sujet de recherche important. Notre objectif est de développer des semi-conducteurs de type p et de type n par dopage du Sb_2Se_3 , tout en améliorant la conductivité de ce matériau. Ce travail est structuré en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre de cette thèse, consacré à l'historique et à l'état de l'art du photovoltaïque, le principe de fonctionnement des cellules solaires sera présenté. Nous discuterons plus particulièrement de l'intérêt des cellules à homojonction. L'activité du laboratoire, dans domaine du photovoltaïque, sera également résumée.

Pour le second chapitre, nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées pour définir la structure d'un verre, d'un cristal ou d'une vitrocéramique en massif ou en couche-minces. Nous expliciterons la synthèse puis les différentes caractérisations possibles en fonction du but recherché. Nous détaillerons les méthodes théoriques, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis les concepts servant à comprendre la formation des défauts, à caractériser le transport des porteurs de charges, et à expliciter leurs mobilités et leurs localisations, dans le but d'établir une compréhension globale du matériau à l'échelle atomique.

À partir du troisième chapitre nous explorerons la structure du cristal Sb_2Se_3 pour comprendre l'agencement des atomes et la nature des liaisons présentes. De plus, nous irons à la recherche des caractéristiques de semi-conducteur de type p intrinsèque du cristal, telles que sa structure de bandes, la mobilité de ses porteurs de charges et sa résistivité intrinsèque pour aboutir à une approximation de sa concentration en porteurs de charges.

Dans le quatrième chapitre nous réaliserons l'étude des défauts intrinsèques possibles dans Sb_2Se_3 , tout d'abord pour définir le(s) défaut(s) majoritaire(s) puis le(s) défaut(s) responsable du type p. Nous effectuerons ensuite la même étude sur les défauts extrinsèques, induits par dopage pour tenter de former des semi-conducteurs p et n. Nous investiguerons sur l'impact de ces défauts possibles sur le transport et la mobilité des porteurs de charges. Nous concluons cette partie sur l'amélioration des propriétés p et n pour savoir s'il est possible d'augmenter les résultats obtenus expérimentalement.

Une conclusion sera proposée et évoquera les perspectives de recherches futures associées à ce projet.

Bibliographie

¹ Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC. 'Résumé à l'intention des décideurs.' Contribution du groupe de travail 1 au cinquième rapport d'évaluation, 2013.

² IRENA (2019), Renewable Energy Statistics 2019, The International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi

³ J. Luceño-Sánchez, A. Díez-Pascual, R. Capilla, 'Materials for photovoltaics: State of art and recent developments' International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20, p976 ; DOI: 10.3390/ijms20040976

⁴ Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R.E.I. Schropp, Y. Mai, '9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells' Nature Communications, 2019, 10 (125), 1-9 ; DOI : 10.1038/s41467-018-07903-6

Chapitre 1 :État de l'art des cellules solaires photovoltaïques

1.1. Introduction

L'effet photovoltaïque, découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel⁵, désigne le terme physique associé à la production d'électricité sous rayonnement solaire au moyen d'une cellule, dite solaire ou photovoltaïque (PV). Ce dernier mesure un courant aux bornes d'électrodes photosensibles plongées dans une solution sous éclairage. En 1875, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article décrivant le principe d'une cellule photovoltaïque au sélénium et le généralise aux semi-conducteurs⁶. La fabrication de la première cellule solaire à base de silicium⁷ est attribuée à Charles Fritts en 1883⁸. Cette cellule atteignait un rendement de 1 % en utilisant de l'or, la faible efficacité de ce dispositif rendant la commercialisation à grande échelle inenvisageable. Par la suite en 1921, Albert Einstein obtient le prix Nobel de Physique pour sa théorie expliquant le phénomène d'émission⁹. À partir de 1940, Auwers et Kerschbaun¹⁰ montrent que la tension de circuit ouvert d'une cellule photovoltaïque varie proportionnellement au logarithme de l'intensité d'illumination, et linéairement par rapport au courant. Puis, au cours de l'année 1941 Russel Ohl décrit pour la première fois le fonctionnement d'une jonction p-n, c'est-à-dire l'interface entre deux semi-conducteurs, l'un ayant des électrons et l'autre des trous comme porteurs de charges majoritaires¹¹.

Toutefois, le phénomène photovoltaïque est considéré comme anecdotique jusqu'à la seconde guerre mondiale car leurs faibles rendements ne permettent pas d'applications concrètes. C'est durant la période d'après-guerre que les premières avancées technologiques et la prise de conscience du monopole du pétrole et du charbon dans le monde relancent les recherches. Surviennent en 1954, les travaux de Gerald Pearson, Darryl Chapin et Calvin Fuller pour les laboratoires Bell, qui permettent d'atteindre un rendement de 6 % avec une cellule solaire à base de silicium ¹². C'est en 1958 que la première application réelle des cellules photovoltaïques au silicium, avec un rendement de 9 %, est proposée, avec l'alimentation des émetteurs radio embarqués du satellite Vanguard et les premiers panneaux solaires lancés dans l'espace en 1959 sur le satellite Explorer 6.

Quelques années plus tard, en pleine crise pétrolière, l'accent est mis sur toutes les filières de substitution aux énergies fossiles. Parmi les énergies renouvelables envisagées, la production directe d'électricité par l'effet photovoltaïque est plébiscitée. En outre, les cellules photovoltaïques à base de silicium montrent des très bons rendements (26 % ¹³, héritées des applications spatiales). L'objectif fut alors de fabriquer massivement des cellules fiables, bon marché et avec des rendements acceptables. L'essor de la microélectronique, qui utilise également du silicium, a contribué aux développements des méthodes de fabrication et de production à base de silicium et ainsi à la diminution des coûts des dispositifs utilisant cet élément durant la phase initiale de croissance du PV. Sous l'impulsion des laboratoires de recherche, de nombreuses innovations ont vu le jour, que ce soit pour la structure des collecteurs de charges dans la cellule, l'emploi d'autres matériaux que le silicium, et de nouveaux concepts afin de tenter de se rapprocher des rendements théoriques. Ces axes de recherche ont permis la diminution progressive des coûts et l'usage des panneaux photovoltaïques s'est démocratisé à partir des années 1970. Au cours des années 80, la technologie a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et est même devenue familière à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel : montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et même réfrigérateurs solaires. En 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque, parcourt une distance de 4 000 km en

Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001. De plus plusieurs filières technologiques, pour se substituer au silicium, apparaissent comme l'utilisation de l' GaAs^{14} , ou encore le CIGS¹⁵ (Cuivre Indium Gallium et Sélénium) ou les dérivés du carbone¹⁶. Le National Renewable Energy Laboratory (NREL) met régulièrement à jour la Figure 1 - 1 qui montre l'évolution des rendements record d'une grande majorité des technologies de PV.

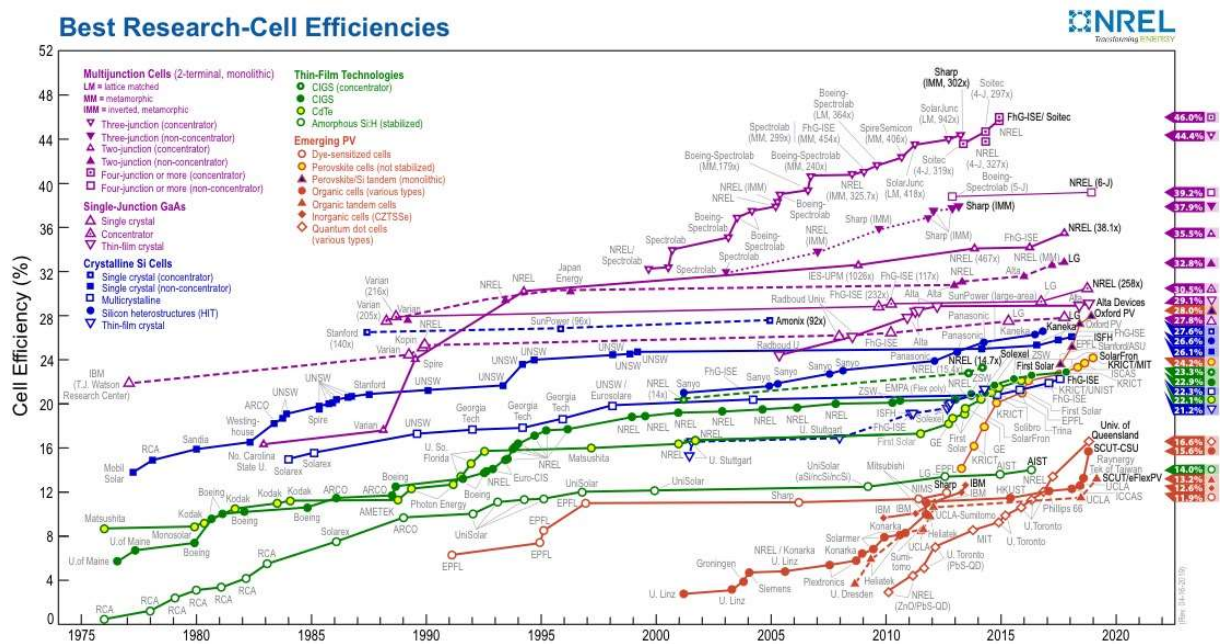


Figure 1 - 1 : Record de rendements des technologies PV en fonction du temps éditées par le NREL¹⁷.

1.2. Le principe de fonctionnement

1.2.1. Jonction p-n

Pour comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire, il faut connaître la nature des matériaux qui la composent. En effet, la production d'énergie par effet photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux de type semi-conducteurs (SC). L'intérêt de ces matériaux repose sur leur structure électronique : il existe une zone d'énergie interdite, appelée bande interdite et notée E_g , entre la dernière bande occupée par les électrons (bande de valence, BV) et la première bande vide (bande de conduction, BC). L'absorption de la lumière se fait pour des photons ayant une

énergie supérieure à E_g . L'énergie du photon (E_{photon}) entraîne l'excitation d'un électron de la BV vers la BC, formant ainsi deux porteurs de charges, un trou dans la BV et un électron dans la BC. Plusieurs facteurs déterminent l'absorption du photon par le matériau, mais le principal réside dans la largeur de sa bande interdite :

- Si $E_{\text{photon}} < E_g$, le photon n'est pas absorbé.
- Si $E_{\text{photon}} = E_g$, le photon est absorbé par le semi-conducteur.
- Si $E_{\text{photon}} > E_g$, le photon est absorbé et l'excès d'énergie est libérée sous forme de phonons et donc de chaleur.

En général, un matériau semi-conducteur seul ne peut générer un courant électrique. En effet, si les paires électrons-trous ne sont pas collectées elles se recombinent toutes au bout d'un temps caractéristique (le temps de vie des porteurs de charges).

Pour générer un courant, il faut dissocier cette paire électron-trou. Dans les cellules solaires inorganiques, cette séparation est couramment réalisée grâce à une jonction p-n : un champ électrique est formé à l'interface entre les semi-conducteurs n (contenant des électrons comme charge majoritaire) et p (contenant des trous comme charge majoritaire). À cet interface se forme une zone appelée « zone de transition (ZT) » ou « zone de charge d'espace » (Figure 1 - 2). Une des techniques pour obtenir un semi-conducteur n ou p, apte à dissocier et transporte les trous et les électrons, est de doper un semi-conducteur en ajoutant des impuretés dans sa maille cristalline. L'ajout d'un élément extérieur ou la non-stœchiométrie du composé est considéré, en effet, comme un dopage. Si le dopage induit un excès de trous par rapport à l'état électronique du matériau de départ (théoriquement considéré comme un cristal « parfait »), alors il faut parler d'un dopage de type p. A contrario, si le nombre d'électrons est supérieur à celui du matériau pur alors il est dit un composé dopé de type n. (cf. 2.2.2.1)

La jonction p-n conduit chaque type de porteur de charge (électrons ou trous) vers la zone où il est majoritaire, c'est-à-dire les électrons vers le semi-conducteur de type n (SCn) et les trous vers le semi-conducteur de type p (SCp). Dans la plupart des cellules solaires, un seul de ces matériaux formant la jonction absorbe la lumière. Pour

obtenir un grand nombre de porteurs de charges, la couche absorbante de la cellule est généralement plus épaisse que l'autre couche formant la jonction p-n, qui ne sert qu'au transport.

Si les deux semi-conducteurs n et p sont constitués à partir du même matériau, mais différemment dopés, la jonction p-n est nommée une « homojonction ». Dans le cas où ils sont de nature différente, on parle d'une « hétérojonction ». Dans les dispositifs à hétérojonction, la concordance structurale entre les deux mailles cristallines doit être la plus proche possible pour faciliter le déplacement des porteurs de charges, ce qui limite le nombre de possibilités d'association. De plus la bande interdite du type p et du type n sont identiques, puisqu'ils sont dépendant du matériau de départ, et induisent une bande interdite directe à l'interface. Alors que dans les cellules solaires à homojonction, la concordance de réseau est naturellement plus simple à mettre en œuvre. De plus les bandes interdites sont différentes, ainsi la bande interdite à l'interface est indirecte. Cependant les hétérojonctions sont difficiles à obtenir, car un même matériau doit pouvoir être dopé p et n.

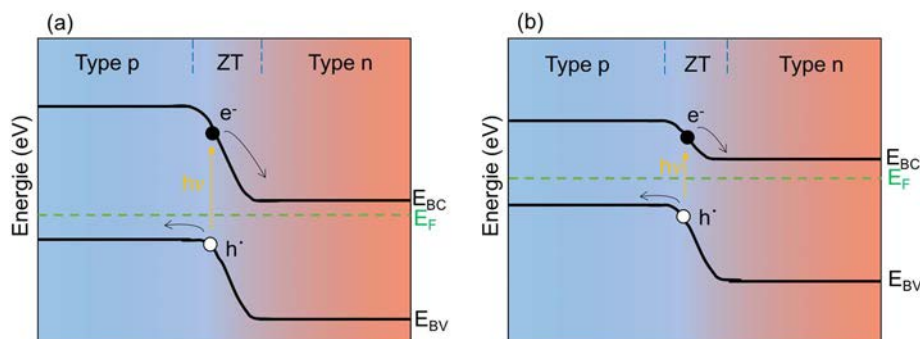


Figure 1 - 2 : Représentation schématique des diagrammes d'énergies d'une (a) homojonction et (b) hétérojonction.

1.2.2. Cellule solaire

La structure d'une cellule solaire dépend du type de technologie utilisée. Ici, la technologie dite « couches-minces » (cf. 1.3.1) peut-être schématisée Figure 1 - 3. Ainsi, il est possible de décrire la superposition comme telle : support de verre de silice, couche d'oxyde conducteur transparent, couches successives de semi-conducteurs

formant la jonction p-n, matériau conducteur et pour terminer des contacts métalliques pour récupérer le courant généré. Pour obtenir la création de porteurs de charges photo-générés dans la couche d'absorbeur il faut, lors de la structuration, s'assurer que les couches supérieures soient transparentes aux rayons solaires.

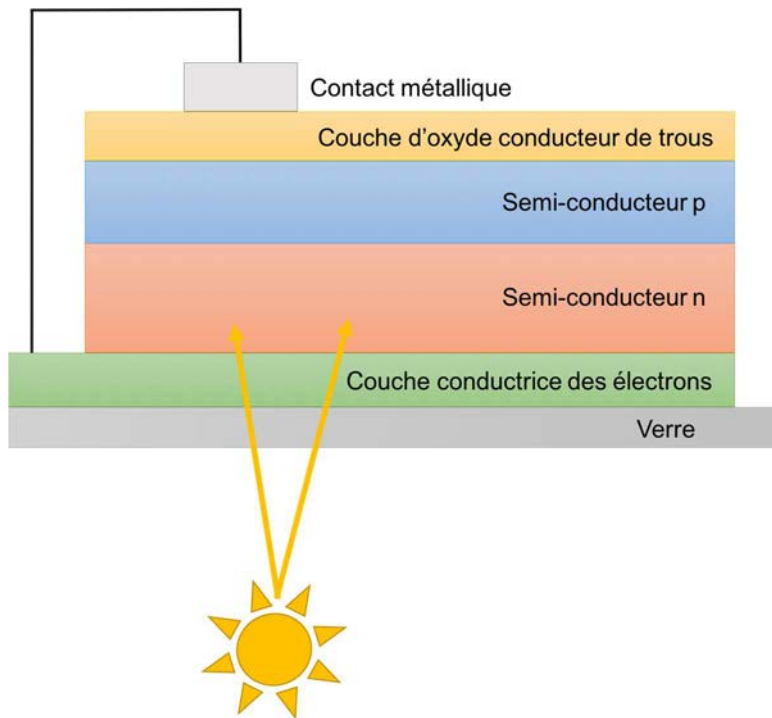


Figure 1 - 3 : Schéma simplifié d'une cellule PV de type couches minces.

1.2.3. Limite de Shockley-Queisser

Le rendement d'une cellule solaire η , défini comme le rapport de la puissance maximale sur la puissance incidente, est limité par différents facteurs théoriques et technologiques. William Shockley et Hans-Joachim Queisser ont calculé en 1961 l'efficacité théorique maximale d'une cellule solaire utilisant une seule jonction p-n¹⁸. Cette limite est calculée dans le cas idéal où la recombinaison des paires trou-électron est uniquement radiative. L'efficacité théorique maximale est obtenue en comparant la quantité d'énergie électrique extraite par rapport à l'énergie solaire incidente. La limite place le maximum d'efficacité de conversion solaire autour de 33,7 % en supposant une bande interdite de 1,34 eV Figure 1 - 4.

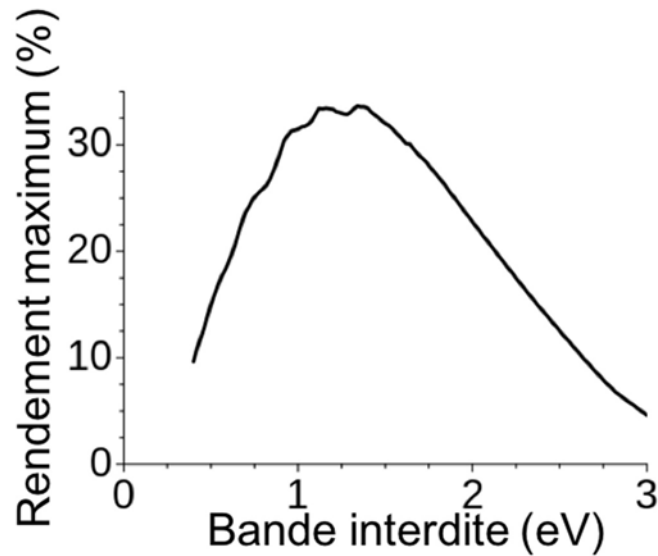


Figure 1 - 4 : Limite de Shockley-Queisser¹⁸.

Les cellules à multi-jonctions peuvent dépasser cette limite 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 concentrée¹⁹. Toutefois, il existe d'autres facteurs théoriques pouvant diminuer le rendement maximum, tel que le facteur de forme. Dans un même ordre d'idée, des paramètres technologiques influent également sur ce rendement. On peut notamment citer les pertes optiques dues à la réflexion, les pertes par recombinaison (non-radiatives, Auger ou en surface) ou les pertes résistives telles que les courants de fuite.

1.3. Matériaux absorbeurs

Le matériau absorbeur est l'un des éléments déterminant des cellules solaires photovoltaïques. Son choix, et les technologies de fabrication, définissent les différentes générations des cellules solaires. Ces dernières années, les recherches se sont concentrées sur cet absorbeur pour faire de nouvelles propositions de matériaux.

1.3.1. Quatre générations de cellules

De manière générale les cellules solaires sont classées en fonction de leur découverte et de leur technologie, appelée « génération ». Il existe un manque d'accord pour leur classification dans la littérature et l'existence d'une quatrième génération est controversée. L'objectif de chaque génération est de réduire les coûts et d'améliorer simultanément l'efficacité par rapport aux précédents. Dans cette thèse nous utiliserons la classification développée récemment par R. Capilla²⁰

La 1^{ère} génération regroupe les cellules à base de silicium mono- et poly- cristallins et constituent encore aujourd'hui près de 95 % du marché du PV²¹. Elle comprend également les cellules à base de GaAs cristallin. Le silicium poly-cristallin bénéficie d'un bon rendement de 22,3 % (en laboratoire) avec un coût de fabrication maîtrisé mais avec des pertes de matière importante, dû à la nécessité d'utiliser du silicium très pur. Il est aussi possible d'utiliser du silicium monocristallin avec un rendement plus élevé pouvant atteindre 26,6 %. La fabrication est plus délicate, très longue et demandeuse en énergie, conduisant à des cellules plus coûteuses. Cette technologie domine le marché mondial en raison de la forte abondance du silicium sur terre, avec un processus industriel banalisé (technologie identique pour les Si en circuits imprimés, transistors...) et avec une durée de vie du panneau solaire pouvant atteindre 20 ans avec un rendement entre 15 et 23 %. Néanmoins cette génération présente des inconvénients tels qu'un matériau à gap indirect qui oblige à avoir une épaisseur importante de matière ou un processus de fabrication en plus de 40 étapes qui induisent une grande quantité de déchets et nécessitent beaucoup d'énergie. D'un autre côté le GaAs possède un certain nombre d'avantage en tant que matériau absorbeur : la largeur de sa bande interdite permet d'obtenir un rendement de 30 %, son coefficient d'absorption est supérieur à celui du Si pour une même épaisseur et il est très résistant dans le temps. Ces matériaux font partis de la première génération de par leur ancienneté et leur large utilisation. Cependant d'autres technologies sont apparues par la suite, pour diminuer les coûts de production tout en améliorant les rendements.

La 2nde génération de cellules est basée sur la technologie des couches minces. Celle-ci utilise principalement le silicium amorphe ou micro-cristallin et les chalcogénures comme matériaux absorbeurs tel que le CdTe, le CdS ou le Cu(In,Ga)Se₂, aussi nommé CIGS. Les chalcogénures possèdent un gap direct avec un coefficient d'absorption plus élevé que le silicium, ce qui permet de concevoir des cellules solaires avec des couches plus minces et donc de minimiser le coût en matière première. Grâce aux économies de matières premières (seulement 2% de matériaux utilisés par rapport à la 1^{ère} génération), les cellules sont plus légères et plus faciles à installer. Par ailleurs, si les procédés de mise en œuvre se révèlent complexes et assez coûteux, la fabrication en elle-même d'un panneau solaire complet ne prend qu'environ deux heures et demi. Le rendement maximum obtenu en laboratoire est de 23,3 % et la part de marché couverte par cette technologie est de 5 %²². Les matériaux utilisés comme absorbeurs dans cette génération de cellule solaire induisent des contraintes majeures. En effet le CdTe contient du cadmium, qui est un élément toxique, et l'indium présent dans le CIGS est un élément chimique de plus en plus rare sur Terre.

La 3^{ème} génération rassemble des technologies à très hauts rendements, très diversifiées¹⁷. Avec le développement de nouveaux absorbeurs, des nouvelles méthodes de fabrication peuvent être envisagées pour réduire les coûts de fabrication. Cette génération de cellule PV englobe les cellules à pigments photosensibles (ou cellules de Grätzel)²³, en polymères organiques, tandem (ou multi-jonctions)²⁴, à porteurs chauds²⁵, à nanotubes de carbones²⁶, à nanoparticules quantiques²⁷, pérovskites²⁸ et thermo-photovoltaïques. Les premières études menées sont prometteuses²⁹, comme les pérovskites qui ont montré un rendement en forte croissance ces dernières années. Les cellules solaires de 3^{ème} génération sont un compromis par rapport aux autres existantes en termes de rendement, de coût de fabrication, de respect de l'environnement et de durabilité chimique. Elles font toujours l'objet d'intenses travaux de recherche sans industrialisation significative à ce jour.

La 4^{ème} génération combine le faible coût et la flexibilité des films minces polymères avec la bonne stabilité des nanomatériaux tels que les nanoparticules métalliques, les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone, le graphène et ses dérivés. Les dispositifs sont obtenus en solution, d'où une fabrication bon marché. Ils incorporent

également des nanomatériaux pour améliorer la dissociation des charges et le transport dans les cellules.

Ces quatre générations de cellules solaires photovoltaïques ont chacune des avantages et des inconvénients inhérents aux matériaux et méthodes de fabrication, la Figure 1 - 5 indique leurs rendements maximums atteints pour les trois premières générations.

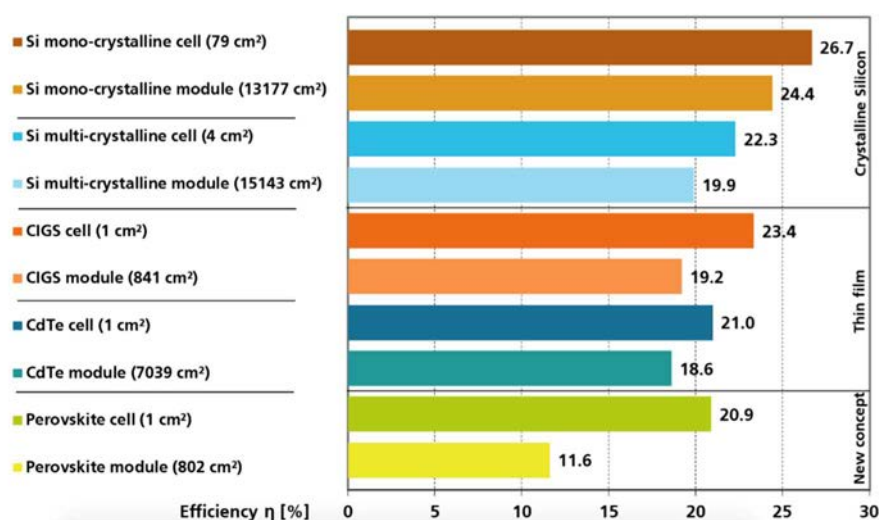


Figure 1 - 5 : Générations de PV en fonction de leur rendement ¹⁷.

1.3.2. Nouveaux matériaux absorbeurs

1.3.2.1. Absorbeurs de chalcogénures

L'état de l'art des cellules solaires PV résumé ci-dessus indique clairement que la recherche de nouveaux matériaux absorbeurs est toujours d'actualité pour optimiser le compromis rendement-coût de fabrication, et en respectant l'environnement. La démarche de notre équipe à l'université de Rennes 1 diffère des stratégies habituelles. Cette étude a démarré suite à la mise au point d'une vitrocéramique de chalcogénures pour améliorer la résistance mécanique d'un verre de chalcogénures, tout en conservant sa transparence dans l'infrarouge (IR).

Découverts par Goryunova et Kolomiets en 1956 ³⁰, les verres de chalcogénures se déclinent aujourd'hui à travers une importante nomenclature de compositions ayant des applications très variées³¹.

D'un point de vue structural, le verre peut être décrit comme un réseau continu à disposition aléatoire, isotrope dans les trois dimensions. Dans les verres de chalcogénures, cette description est modulée par la possibilité d'avoir une structure en couches ou en chaînes. Cela confère à ces verres une flexibilité structurale considérable en raison de la présence de liaisons faibles de type van-der-Waals (vdW). Ces verres sont très activement étudiés principalement pour leur transparence dans le domaine de l'infrarouge. Avec une bande interdite de 1 à 3 eV, les chalcogénures se présentent sous la forme de semi-conducteurs avec une conductivité généralement de type p.

Le projet initial, démarré dans l'équipe Verres & Céramiques (V&C) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), avait pour but de réaliser une céramisation partielle d'un verre de chalcogénures transparent à l'IR pour en améliorer les propriétés thermomécaniques. La transmission optique de la vitrocéramique, obtenue après optimisation des paramètres de céramisation, a montré une absorption dans l'IR moyen et une réduction globale de l'intensité de la transmission, attribuée à la diffusion de Mie³² (Figure 1 - 6) par rapport à ce qui est obtenu pour le verre de même composition.

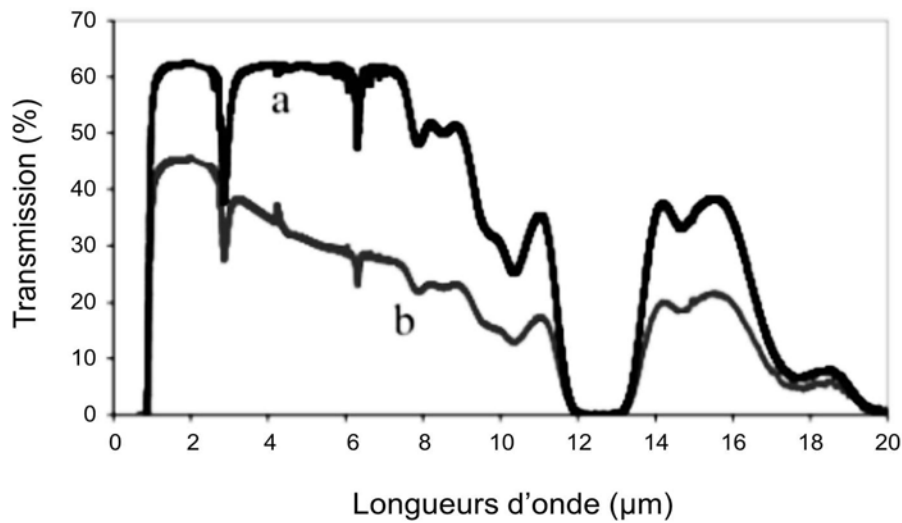


Figure 1 - 6 : Spectres de transmission de 60GeSe₂-30Sb₂Se₃-10CuI vitreux avant recuit (a) et après recuit (b)³² pour des échantillons de 1mm d'épaisseur.

L'observation la plus intéressante est la présence d'une large bande de transmission dans la région de 3 à 12 μm, qui est associée à l'absorption induite par des porteurs de charges libres³³. C'est cette découverte³⁴ qui a inspiré l'étude des propriétés photoélectriques de ces vitrocéramiques. Lors des précédents travaux de thèses, une étude détaillée, afin d'identifier les compositions présentant les meilleures propriétés photoélectriques³⁵, a été réalisée expérimentalement. Pour la composition présentant les meilleurs résultats, la composition 40GeSe₂-40Sb₂Se₃-20CuI, l'étude microstructurale de la vitrocéramique a permis d'identifier la présence de deux cristaux : Sb₂Se₃ en forme d'aiguilles, semi-conducteur de type n et Cu₂GeSe₃ de forme cubique de type p. Il a ensuite été démontré que les aiguilles de Sb₂Se₃ sont connectées aux cristaux de Cu₂GeSe₃ formant ainsi des jonctions p-n dans le verre (Figure 1 - 7)^{36,37}.

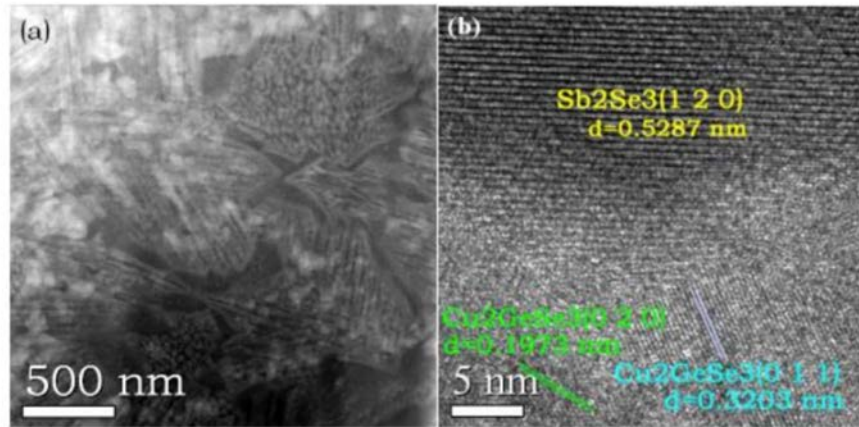


Figure 1 - 7 : Transmission électronique haute résolution de $40\text{GeSe}_2\text{-}40\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{CuI}$.

Ce sont donc les premières vitrocéramiques contenant des hétérojonctions p-n auto-organisées, facilitant considérablement la séparation des charges électrons-trous photo-générées, et donnant ainsi des photo-courants importants³⁸. La première cellule solaire en couches minces avec ce matériau a été fabriquées à partir de ces vitrocéramiques par pulvérisation cathodique³⁹.

1.3.2.2. Sb_2Se_3

Le composé Sb_2Se_3 est connu depuis les années 1950 comme étant isostructural de Sb_2S_3 ⁴⁰ mais son étude a réellement commencé dans les années 1990 en considérant ses propriétés optiques⁴¹. La découverte de la présence de porteurs de charges dans la vitrocéramique $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}$ ⁴², impliquant un dopage de type n de Sb_2Se_3 a relancé l'étude de la relation structure-propriétés de ce composé, qui à l'état cristallin est naturellement de type p. Une des hypothèses envisagées pour expliquer cette différence est la présence de défauts cristallins propres à la vitrocéramique. De ce fait, l'équipe de Verres et Céramiques a développé un axe de recherche expérimental et théorique visant à l'élaboration d'une homojonction p-n basé sur le composé Sb_2Se_3 .

1.3.2.3. État de l'art des cellules solaires à base de Sb_2Se_3

La première cellule solaire à base de Sb_2Se_3 reporte en 2009 une efficacité de 0,66 %⁴³, elle est basée sur l'ajout par bains successifs de Sb_2Se_3 dopé p et CdS dopé n. Le début des études systématiques des matériaux absorbeurs de type n qui peuvent être associé à Sb_2Se_3 (de type p) a lieu à partir de 2014, lorsqu'une publication présentant un rendement de 3,21 %⁴⁴, est publié avec du TiO_2 comme couche n. Ainsi sont envisagés des matériaux tels que TiO_2 ou ZnO:Al ⁴⁵ ou même des assemblages plus complexes comme $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CuSCN}$ ⁴⁶, avec des rendements atteignant les 3,4 %. En parallèle les analyses des méthodes de dépôt de Sb_2Se_3 se développent^{47,48} pour optimiser la qualité des dépôts et des interfaces. Dès lors, l'étude se concentre sur d'autres procédés de dépôts et sur le mode de cristallisation de Sb_2Se_3 durant ou après ce dépôt. Après les bains chimiques précédemment cités, le dépôt des couches actives par électrolyse a donné des résultats de l'ordre de 2,1 %^{49,50}. L'évaporation, qui constitue encore aujourd'hui une voie de recherche préférentielle, a permis au rendement d'atteindre une efficacité de l'ordre de 4,25 %⁵¹ à 6,5 %⁵². Récemment, plusieurs études structurales du composé Sb_2Se_3 montrent sa structure en tiges « nanorods » orientés^{53,54,55}. De fait, les cellules avec croissances orientées sont apparues à dater de 2015 dans la littérature, avec des rendements de 7 %⁵⁶ à 9 %⁵⁷. Cette efficacité commence à entrer en compétition avec les autres technologies PV émergentes, comme les cellules tandems organiques.⁵⁸

Sur la Figure 1 - 8 sont schématisées les cellules solaires triées par années de publications. ITO (Indium tin oxide $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) et FTO (fluorine doped tin oxide F:SnO_2) sont des couches transparentes de transport d'électrons.

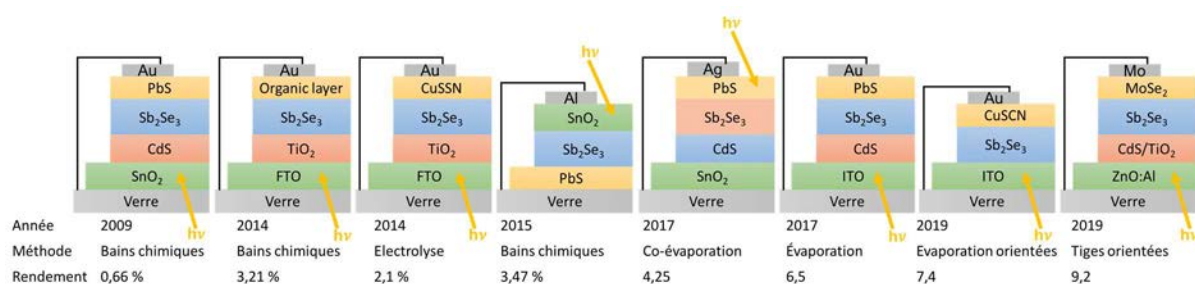


Figure 1 - 8 : Schéma des différentes couches de quelques cellules solaires à base de Sb_2Se_3 dopé p, en fonction de l'année de publication, méthode de dépôt et rendement obtenu.

En parallèle, l'équipe de Verre et Céramiques de l'université de Rennes se penche elle aussi sur ce nouvel absorbeur en poursuivant l'étude précédemment explicitée et en s'employant à atteindre les résultats publiés. En partant de la vitrocéramique 40GeSe₂-40Sb₂Se₃-20CuI, une première cellule solaire est réalisée par pulvérisation cathodique. Elle est constituée de Sb₂Se₃ cristallin en tant que SCn et de la vitrocéramique en tant que SCp⁵⁹. Le rendement est inférieur à 1 %, mais un faible courant de sortie peut être mesuré sous illumination, ce qui indique que le principe fonctionne mais peut être amélioré. Depuis, la vitrocéramique a été mise de côté pour se concentrer sur l'étude de Sb₂Se₃ seul, en cherchant à reproduire et comprendre son comportement de type n observé dans la vitrocéramique et simultanément à améliorer la conductivité des trous pour obtenir un meilleur SCp et pouvoir accroître le rendement. De cette façon une cellule basée sur l'homojonction Sb₂Se₃:Se/Sb₂Se₃:I a atteint le rendement de 2,6 %³³.

Les caractéristiques physiques de Sb₂Se₃ n'en font pas de prime abord un absorbeur pour le photovoltaïque. Ses constantes sont rappelées dans le Tableau 1 - 1⁵².

Tableau 1 - 1 : Constantes physiques ayant un impact sur les performances d'un dispositif photovoltaïque.

Mobilité des porteurs	10 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Bande interdite	1,1 à 1,3 eV (quasi direct)
Coefficient d'absorption	10 ⁵ cm ⁻¹ à 600 nm
Résistivité	10 ⁹ Ω.cm
Diamètre des tiges	10 à 30 nm

1.3.3. Limitation actuelle

Les principaux freins liés à ces résultats proviennent de plusieurs facteurs, décrits ci-dessous :

- La structure orthorhombique de Sb₂Se₃, qui présente un de ces paramètres de maille trois fois plus petits que les deux autres ($a = 11,3 \approx c = 11,2 \text{ \AA}$ pour $b = 3,8 \text{ \AA}$) ce qui correspond au sens de la croissance préférentielle des tiges. Cette structure en aiguilles requiert de synthétiser ce cristal de façon orientée pour

obtenir une bonne concordance avec les paramètres de maille du matériau absorbeur ($a = b = 3,2 \text{ \AA}$, $c = 5,2 \text{ \AA}$ pour ZnO^{60} ; $a = b = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 6,7 \text{ \AA}$ pour CdS^{61} et $a = b = 3,7 \text{ \AA}$, $c = 9,3 \text{ \AA}$ pour TiO_2^{62}) couramment utilisé dans la littérature à l'interface des deux matériaux. La seconde possibilité serait de réaliser des cellules solaires avec des homojonctions de Sb_2Se_3 de conductivité n et p.

- Le Sb_2Se_3 cristallin est présent à l'état naturel en tant que SC de type p, cependant il possède une faible conductivité intrinsèque dues à de nombreux centres de recombinaison trous-électrons. Il est impossible à l'échelle de l'expérience de définir la provenance de ces centres de recombinaison pour tenter de les minimiser ou bien de définir ce qui induit la conductivité de type p pour l'améliorer. Néanmoins cela peut être tenté par voie théorique.

- Pour finir, le SC de type n présent dans la vitrocéramique doit pouvoir être rationalisé et reproduit lors de la synthèse de Sb_2Se_3 seul. La première hypothèse à considérer est l'influence de l'un des éléments de la composition de la vitrocéramique de départ. C'est pourquoi une étude théorique est envisagée pour affiner la compréhension du matériau dans son état cristallin naturel. Puis pour apporter des réponses de fonctionnement et des améliorations aux différentes cellules solaires créées, l'étude expérimentale et l'étude théorique seront corrélées.

La compréhension de l'effet de plusieurs types de défauts dans la structure cristalline de Sb_2Se_3 , sera l'axe principal de cette thèse.

1.4. Conclusion

Le matériau cristallin de Sb_2Se_3 est un nouvel absorbeur innovant pour le PV, très activement étudié depuis quelques années, avec un record d'efficacité en constante augmentation. Les propriétés de ce cristal doivent être mieux comprises pour accroître les concentrations des porteurs de charges et faciliter leur transport à l'état cristallin naturel comme avec l'ajout de dopants.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons déterminer les types de dopages pouvant être acceptés dans le cristal de Sb_2Se_3 . L'influence de ces dopages sur la nature de la conduction ainsi que sur la position des niveaux créés dans la bande interdite, sera particulièrement étudiée. En complément, les masses effectives des trous et des électrons seront estimées. Les propriétés de transport et la résistivité seront calculées et comparées aux mesures expérimentales.

Bibliographie

⁵E. Becquerel, 'Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires' Comptes Rendus. 1839, 9, p561–567

⁶C. Siemens, 'Proceedings of the Royal Society of London' 1866-1867, 15, p71-73 ; URL: <https://www.jstor.org/stable/112590> (*mars 2019*)

⁷W. Adams, R. Day, 'The action of light on selenium' Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1877, 313

⁸A. Luque, S. Hegedus, 'Handbook of Photovoltaic Science and Engineering', Second Edition, John Wiley & Sons, 2011 (ISBN 9780470721698)

⁹A. Einstein, 'Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light' Annalen der Physik 1905, 17 (1), p132-148. Translate into English in American Journal of Physics, 1965, 33 (5)

¹⁰O.v. Auwers, H. Kerschbaum, 'Über sperrschichtphotozellen' Annalen Der Physik, 1930, 399 (2), 129-175 ; DOI: 10.1002/andp.19303990202

¹¹Patent US2402662, "Light sensitive device."

¹²M. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, 'A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power', Journal of Applied Physics, 1954, 25, p676-677 ; DOI: 10.1063/1.1721711

¹³J. Woodall, H. Hovel, 'High-efficiency Ga_{1-x}Al_x As-GaAs solar cells' Applied Physics Letters, 1972, 21 (8), p379–381. DOI: 10.1063/1.1654421

¹⁴B. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. Spruytte, F. Reinhardt, I. Kizilyalli, G. Higashi, '27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination' Photovoltaic Specialists Conference, 2011, 37th IEEE ; DOI: 10.1109/PVSC.2011.6185831

¹⁵H-W. Schock, R. Noufi, 'CIGS-based solar cells for the next millenium' Progress in photovoltaics, 2000, 8, p151-160 ; DOI: 10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<151::AID-PIP302>3.0.CO;2-Q

¹⁶K. Krishna, Y. Nukaya, T. Jimbo, M. Umeno, 'Solar cells based on carbon thin films' Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 65 (1-4), p163-170 ; DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00091-X

¹⁷<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-190416.pdf> (*juillet 2019*)

¹⁸W. Shockley, H. Queisser, 'Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells' Journal of Applied Physics, 1961, 32 (3), p510-519 ; <https://doi.org/10.1063/1.1736034>

¹⁹T. Nozawa, Y. Arakawa, 'Detailed balance limit of the efficiency of multilevel intermediate band solar cells' Applied Physics Letters, 2011, 98 (17), p171108 ; DOI: 10.1063/1.3583587

²⁰J. Luceño-Sánchez, A. Díez-Pascual, R. Capilla, 'Materials for photovoltaics: State of art and recent developments' International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20, p976 ; DOI: 10.3390/ijms20040976

²¹D. Lincot, 'Où en est la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire ?' Photonique, 2018 , 93, p37-43 ; DOI : 10.1051/photon/20189337

²²Fraunhofer Institute for Solar Energy System, ‘Photovoltaic report 2019’
<https://www.ise.fraunhofer.de> (Novembre 2019)

²³ a / B. O'Regan, M. Grätzel, ‘A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films’ *Nature*, 1991, 353, p737–740 ; DOI: 10.1038/353737a0

b / M.R. Philip, R. Babu, K. Vasudevan, H.P.T. Nguyen, ‘Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells based on polyol-synthesized nickel–zinc oxide composites’ *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48 (1), p252–260 ; DOI: 10.1007/s11664-018-6699-2

²⁴ a / M.W. Wanlass, K.A. Emery, T.A. Gessert, G.S. Horner, C.R. Osterwald, T.J. Coutts, ‘Practical considerations in tandem cell modeling’ *Solar Cells*, 1989, 27 (1-4), p191–204 ; DOI: 10.1016/0379-6787(89)90028-8

b / Y. Li, J-D. Lin, X. Liu, Y. Qu, F-P. Wu, F. Liu, Z-Q. Jiang, S.R. Forrest, ‘Near-infrared ternary tandem solar cells’ *Advanced Materials*, 2018, 30 (45), p1804416 ; DOI: 10.1002/adma.201804416

²⁵ a / D. König, K. Casalenuovo, Y. Takeda, G. Conibeer, ‘Hot carrier solar cells: Principles, materials and design’ *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, 42 (10), p2862–2866 DOI: 10.1016/j.physe.2009.12.032

b / R. Toss, A. Nozik, ‘Efficiency of hot-carrier solar energy converters’ *Journal of Applied Physics*, 1982, 53 (2), p3813–3816 ; DOI: 10.1063/1.331124

²⁶ a / J.v. Lagemaat, T. Barnes, G. Rumbles, S. Shaheen, T. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, P. Glatkowski ‘Organic solar cells with carbon nanotubes replacing as the transparent electrode’ *Applied Physics Letters*, 2006, 88, p233506 ; DOI: 10.1063/1.2209887

b / M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H-J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner ‘Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes’ *Applied Physics Letters*, 2006, 88, p233503 ; DOI: 10.1063/1.2210081

²⁷ a / V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, ‘Studies of the photocurrent in quantum dot solar cells by the application of a new theoretical model’ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 89, p165–173 ; DOI: 10.1016/j.solmat.2005.02.011

b / W. Wang, W. Feng, J. Du, W. Xue, L. Zhang, L. Zhao, Y. Li, X. Zhong, ‘Cosensitized quantum dot solar cells with conversion efficiency over 12%’ *Advanced Materials*, 2018, 30, p1705746 ; DOI: 10.1002/adma.201705746□

²⁸ a / <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (mars 2019)

b / J. Even, L. Pedesseau, E. Tea, S. Almosni, A. Rolland, C. Robert, J-M. Jancu, C. Cornet, C. Katan, J-F. Guillemoles, O. Durand, ‘Density functional theory simulations of semiconductors for photovoltaic applications: Hybrid organic-inorganic perovskites and III/V heterostructures’ *International Journal of Photoenergy*, 2014, ID649408 ; DOI: 10.1155/2014/649408

²⁹M. Green Y. Hishikawa, E. Dunlop, D. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A. Ho-Baillie, ‘Solar cell efficiency tables (Version 53)’ *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2018, 27 (1), p3–12 ; DOI: 10.1002/pip.3102

³⁰N. Goryunova, B. Kolomiets, *Izvestiâ Akademii nauk SSSR, ser. fiz.*, 1956, 20, p1496

³¹J-L. Adam, X. Zhang, ‘Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications’ Woodhead, 2014.

³²Y. Xu, « Les propriétés photoélectriques de vitrocéramiques de chalcogénures » Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, sous la direction de Xianghua Zhang et Alain Lafond, Rennes 1, 2014

- ³³Y. Xu, B. Fan, X. Zhang, Q. Shen, M. Wang, H. Ma, 'Crystallization optimization of the 40GeSe₂–40Sb₂Se₃–20CuI glass for improvement of photoelectric properties' *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431, p61–67 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.024
- ³⁴L. Calvez, « Nouveaux verres et vitrocéramiques transparents dans l'infrarouge pour l'imagerie thermique » Thèse de doctorat en Chimie, sous la direction de Jean-Luc Adam, Rennes 1, 2006
- ³⁵Y. Xu, « Les propriétés photoélectriques des vitrocéramiques de chalcogénures » Thèse de doctorat en Science des matériaux, sous la , sous la direction de Xianghua Zhang, Rennes 1, 2014
- ³⁶Y. Xu, B. Fan, X. Zhang, Q. Shen, M. Wang, H. Ma, 'Crystallization optimization of the 40GeSe₂–40Sb₂Se₃–20CuI glass for improvement of photoelectric properties' *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431, p61–67 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.024
- ³⁷X. Zhang, Y. Xu, Q. Shen, B. Fan, X. Qiao, X. Fan, H. Yang, Q. Luo, L. Calvez, H. Ma, M. Cathelinaud, J.-J. Simon, 'Enhancement of charge photo-generation and transport via an internal network of Sb₂Se₃/Cu₂GeSe₃ heterojunctions' *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (40), p17099-17106 ; DOI: 10.1039/c4ta03491k
- ³⁸Korolkov, « Propriétés photoélectriques de vitrocéramiques et cristaux de chalcogénures » Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, sous la direction de Xianghua Zhang et Jean-Luc Adam, Rennes 1, 2017
- ³⁹S. Chen, « Préparation et caractérisations de semi-conducteurs à base de séléniures pour applications photoélectriques » Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, sous la co-direction de Xianghua Zhang, Rennes 1 et Xianping Fan, Zhejiang, 2018
- ⁴⁰v.E. Dönges, 'Über chalkogenohalogenide des dreiwertigen antmons und wismuts. II. Über selenohalogenide des dreiwertigen antmons und wismuts und über antimon(III)-selenid mit 2 abbildungen' *Zietschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1950, 263, p280-291 ; DOI: 10.1002/zaac.19502630508
- ⁴¹M. Ibrahim, M. Wakkad, E. Shokr, 'Conduction mechanisms of antimony selenide' *Journal of thermal analysis*, 1994, 42 (6), p1193-1205 ; DOI: 10.1007/BF02546929
- ⁴²Y. Xu, B. Fan, X. Zhang, Q. Shen, M. Wang, H. Ma, 'Crystallization optimization of the 40GeSe₂–40Sb₂Se₃–20CuI glass for improvement of photoelectric properties' *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431, p61–67 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.024
- ⁴³S. Messina, M. Nair, P. Nair, 'Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells' *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156 (5), p327-332 ; DOI: 10.1149/1.3089358
- ⁴⁴Y. Choi, T. Mandal, W. Yang, Y. Lee, S. Im, J. Noh, S. Seok, 'Sb₂Se₃-Sensitized inorganic–organic heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor' *Angewandte Chemie, International Edition*, 2014, 53 (5), p1329-1333 ; DOI: 10.1002/anie.201308331
- ⁴⁵X. Wen, Y. He, C. Chen, X. Liua, L. Wang, B. Yang, M. Leng, H. Song, K. Zeng, D. Li, K. Li, L. Gao, J. Tang, 'Magnetron sputtered ZnO buffer layer for Sb₂Se₃ thin film solar cells' *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 172, p74–81 ; DOI: 10.1016/j.solmat.2017.07.014
- ⁴⁶Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, J. Zhang, J. Chen, K. Zhou, J. Han, Y. Cheng, J. Tang, 'Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells' *Advanced Energy Materials*, 2014, 4 (8), p1301846 ; DOI: 10.1002/aenm.201301846

- ⁴⁷A. Torane, K. Rapjare, C. Bhosale, 'Preparation and characterization of electrodeposited Sb₂Se₃ thin films' Materials Chemistry and Physics, 1999, 61 (3), p219-222 ; DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00160-1
- ⁴⁸Y. Rodriguez-Lazcano, Y. Pena, M. Nair, P. Nair 'Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments' Thin Solid Films, 2005, 493 (1-2), p77-82 : DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.238
- ⁴⁹T. Ngo, S. Chavhan, I. Kosta, O. Miguel, H-J. Grande, R. Tena-Zaera 'Electrodeposition of antimony selenide thin films and application in semiconductor sensitized solar cells' Applied Materials & Interface, 2017, 6, p2836-2841 ; DOI: 10.1021/am405416a
- ⁵⁰Y. Lai, Z. Chen, C. Han, L. Jiang, F. Liu, J. Li, Y. Liu, 'Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films by electrodeposition and annealing treatment' Applied Surface Science, 2012, 261, p510-514 ; DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.046
- ⁵¹Z. Lia, X. Chen, H. Zhu, J. Chen, Y. Guo, C. Zhang, W. Zhang, X. Niu, Y. Mai, 'Sb₂Se₃ thin film solar cells in substrate configuration and the back contact selenization' Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 161, p190–196 ; DOI: 10.1016/j.solmat.2016.11.033
- ⁵²C. Chen, L. Wang, L. Gao, D. Nam, D. Li, K. Li, Y. Zhao, C. Ge, H. Cheong, H. Liu, H. Song, J. Tang, '6.5% Certified efficiency Sb₂Se₃ solar cells using PbS colloidal quantum dot film as hole-transporting layer' ACS Energy Letter, 2017, 2 (9), p2125–2132 ; DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00648
- ⁵³C. Chen, D. Bobela, Y. Yang, S. Lu, K. Zeng, C. Ge, B. Yang, L. Gao, Y. Zhao, M. Beard, 'Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics' Frontiers of Optoelectronics, 2017, 10 (1), p18-30 ; DOI: 10.1007/s12200-017-0702-z
- ⁵⁴H. Song, T. Li, J. Zhang, Y. Zhou, J. Luo, C. Chen, B. Yang, C. Yang, Y. Wu, J. Tang, 'Highly anisotropic Sb₂Se₃ nanosheets: gentle exfoliation from the bulk precursors possessing 1D crystal structure' Advanced Materials, 2017, 29 (29), p1700441 ; DOI: 10.1002/adma.201700441
- ⁵⁵V. Deringer, R. Stoffel, M. Wuttig, R. Dronskowski 'Vibrational properties and bonding nature of Sb₂Se₃ and their implications for chalcogenide materials' Chemical Science, 2015, 6, p5255-5262 ; DOI: 10.1039/c5sc00825e
- ⁵⁶X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, J. Tang, 'Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency' Nature Communications, 2018, 9, p2179 ; DOI: 10.1038/s41467-018-04634-6
- ⁵⁷Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R.E.I. Schropp, Y. Mai, '9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells' Nature Communications, 2019, 10 (125), 1-9 ; DOI : 10.1038/s41467-018-07903-6
- ⁵⁸<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (juin 2019)
- ⁵⁹X. Zhang, I. Korolkov, B. Fan, M. Cathelinaud, H. Ma, J-L. Adam, O. Merdrignac, L. Calvez, H. Lhermite, L. Le Brizoual, M. Pasquinelli, J-J. Simon, 'Chalcogenide glass-ceramic with self-organized heterojunctions : application to photovoltaic solar cells' EPJ Photovoltaics, 2018, 9 (3) ; DOI: 10.1051/epjpv/2018002
- ⁶⁰L. Weber, 'Die Struktur von ZnO' Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1923, 58, p398-403

⁶¹F. Ulrich, W. Zachariasen, 'XIV. Über die Kristallstruktur des α - und β -CdS, sowie des Wurtzits' Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1925, 62, p260-273

⁶²R. Parker, 'Zur Kristallstruktur von Anastas und Rutil. (II. Teil. Die Anastasstruktur)' Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1924, 59, p1-54

Chapitre 2 : Méthodologies expérimentales et théoriques

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales et théoriques utilisées durant cette thèse. Nous détaillerons les modes de synthèses des verres et des cellules solaires, puis les études structurales et les caractérisations réalisées au laboratoire pendant la durée de cette thèse. Nous expliciterons ensuite les théories quantiques mises en œuvre pour définir les propriétés de notre matériau.

2.1. Approches expérimentales

2.1.1. Synthèse de verres et dépôt de couches minces

Nous commençons par décrire les voies de synthèse des verres, vitrocéramiques et de dépôts pour réaliser des dispositifs solaires au laboratoire.

2.1.1.1. Vitrocéramiques

La synthèse de verres et de vitrocéramiques de chalcogénures est illustrée ici pour les compositions du système pseudo-ternaire $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}$, préparées par voie fusion-trempe dans un tube de silice scellé sous vide en utilisant des éléments de haute pureté (Tableau 2 - 1). La purification des éléments de départ ou/et du verre peut être nécessaire en fonction des applications envisagées.

Tableau 2 - 1 : Fournisseur et pureté des produits utilisés pour la préparation des verres du système $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}$.

Composé	Ge	Se	Sb	Cu	I
Fournisseur	Umicore	Umicore	Afla Aesar	Strem	Sigma Aldrich
Pureté	5N	5N	5N	5N	3N

Le verre de chalcogénures est synthétisé dans un tube de silice. Pour éviter toute contamination extérieure, celui-ci est soigneusement nettoyé à l'acide fluorhydrique, rincé à l'eau déminéralisée puis séché sous vide secondaire grâce à système de pompage (Figure 2 - 1). Le tube, avec un robinet fermé permettant au montage de rester sous vide, est amené dans la boîte à gants. Les masses des différents éléments sont calculées en fonction de la composition et de la masse de verre que l'on souhaite obtenir. Les dimensions du tube de silice sont sélectionnées en tenant compte de la masse totale de verre et des dimensions de l'échantillon à obtenir pour différentes caractérisations/applications.

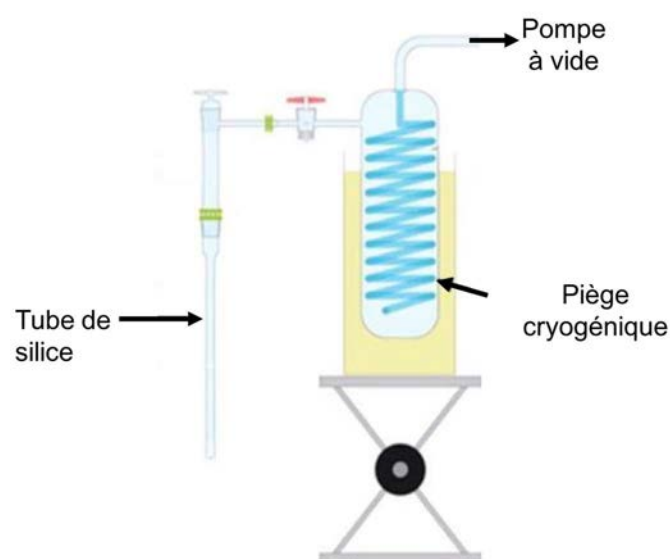


Figure 2 - 1 : Schéma du système de pompage sous vide du tube de silice dans lequel les composés sont insérés.

L'étape suivante consiste à peser les éléments, sous forme de poudres ou de billes, stockés en boîte à gants, et à les introduire dans le tube préalablement lavé, rincé et séché. Ce dernier est refermé pour maintenir les composés sous atmosphère contrôlée. Le tube contenant les matières premières est alors raccroché au système de pompage et à nouveau mis sous vide à une pression résiduelle d'environ 10^{-5} mbar (Figure 2 - 1). Le tube de silice est ensuite scellé sous vide après un pompage pendant au moins 3 heures.

Dans un second temps, le tube de silice scellé est introduit dans un four tubulaire basculant et est graduellement chauffé jusqu'à 800°C pendant 10 heures. La température est ensuite légèrement diminuée aux alentours de $650\text{-}700^{\circ}\text{C}$. Puis une trempe du tube à la verticale dans la saumure (de l'eau glacée salée) est réalisée pendant quelques secondes, permettant d'obtenir une descente en température plus rapide qu'une trempe dans l'eau tempérée ou dans l'air. Ainsi les atomes en mouvement dans le liquide n'ont pas le temps de s'arranger en une structure cristalline et le solide obtenu a une structure dite vitreuse. L'ampoule de silice sert de moule au verre en fusion et permet d'obtenir un cylindre de verre de diamètre homogène. Le verre, toujours dans le tube de silice, est finalement recuit à une dizaine de degrés en-dessous de sa température de transition vitreuse (déterminée via l'analyse différentielle calorimétrique, DSC) pendant 3 heures pour libérer les contraintes mécaniques créées lors de la trempe.

La dernière étape de la synthèse, après avoir ouvert le tube de silice pour récupérer le cylindre de verre, consiste à couper le cylindre à la scie à fil pour obtenir des disques de quelques millimètres d'épaisseur. Puis de les polir mécaniquement avec un support permettant d'obtenir plusieurs disques identiques, de surfaces planes pour les caractérisations. Ces disques de verre sont soumis à un traitement thermique final dans un four de recuit ventilé qui assure une température homogène dans l'enceinte, pour obtenir une vitrocéramique. Les conditions de vitro-céramisation, permettant d'obtenir un photo-courant le plus élevé pour la composition $40\text{GeSe}_2\text{-}40\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{CuI}$, sont une température de 284°C pour une durée d'une heure de recuit¹.

2.1.1.2. Dépôt de couches minces

Le dépôt de couches minces pour réaliser des cellules solaires peut être effectué avec des techniques diverses. Le choix est généralement guidé par l'épaisseur souhaitée, ainsi que de la nature du matériau à déposer. Ces méthodes peuvent être catégorisées en deux groupes : dépôts chimiques et physiques. Parmi les plus utilisées, se trouvent le procédé sol-gel, le spin-coating, le dépôt en phase vapeur, l'évaporation et la pulvérisation qui regroupent eux-mêmes plusieurs sous-catégories telles que l'ablation laser pulsée et l'épitaxie par jets moléculaires.

Les couches minces du laboratoire sont fabriquées par pulvérisation cathodique. Cette technologie est basée sur l'éjection de la matière atomisée d'un solide par bombardement énergétique des ions ou des particules neutres. Le champ magnétique est utilisé pour modifier la direction de déplacement de l'électron et pour prolonger sa trajectoire. Cela améliore la probabilité d'ionisation du gaz de travail et améliore l'efficacité de la pulvérisation cathodique. La pulvérisation magnétron peut être soit une pulvérisation de courant continu (DC) ou une pulvérisation de radiofréquence (RF). Les matériaux étudiés dans le laboratoire sont généralement de mauvais conducteurs électriques et par conséquent la pulvérisation RF est utilisée². Le principe peut être expliqué comme suit (Figure 2 - 2) : un champ magnétique vertical par rapport au champ électrique est chargé sur la cathode. Les électrons se déplacent dans la direction verticale du champ électrique et du champ magnétique. Le processus de pulvérisation est généralement effectué à basse pression. Le gaz de travail est un gaz inerte tel que l'argon. Lorsqu'une tension négative est chargée sur la cible, un plasma composé de particules énergétiques (Ar^+ généralement) est créé. Cette tension négative attire les ions positifs à la surface de la cible et les ions positifs entrent en collision avec des atomes à la surface d'un solide avec un transfert d'énergie. Lorsque l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison, les atomes de la cible sont éjectés et se déposent sur le substrat. Lors du transfert de la cible au substrat, ces atomes neutres entreront en collision avec l'argon, leur énergie sera réduite et leur direction de déplacement modifiée. Les atomes éjectés arrivent à la surface du substrat dans toutes les directions, ce qui améliore l'uniformité des couches minces.

La pulvérisation magnétron offre un dépôt de bonne qualité et une faible pression de travail.

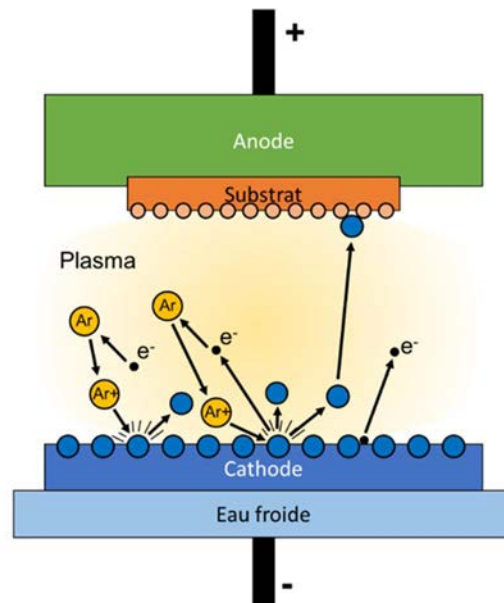


Figure 2 - 2 : Représentation schématique d'un système de pulvérisation magnétron

Les composés à base de sélénium se dissocient bien aux bombardements et se recombinaient sur le substrat avec généralement un bon transfert de composition de la cible vers le substrat. Cependant, l'arrangement des atomes dans la couche est principalement amorphe, sauf si le substrat est chauffé au cours du dépôt pour initier la cristallisation du matériau. Le matériau à déposer, appelé cible, peut se présenter sous forme d'un disque, d'un cylindre ou d'une plaque rectangulaire, suivant la géométrie de l'enceinte et des cathodes. Dans notre cas, les cibles sont sous forme de disques d'un diamètre de 50 mm, obtenus selon le mode de synthèse préalablement décrit.

2.1.2. Techniques de caractérisations

Il existe un grand nombre de méthodes de caractérisation et d'analyses structurales. Nous allons détailler ici les méthodes mises en place dans notre laboratoire pour caractériser un domaine vitreux, avec le système ternaire Ga-Sb-Se pris comme exemple, puis expliquer comment est déterminée la structure de ce verre,

basée sur une probabilité de coordination. Ensuite nous évoquerons les caractérisations des vitrocéramiques et des couches minces pour des applications en photovoltaïques.

2.1.2.1. Caractérisations systématiques

Lors de la recherche d'un nouveau composé dans un système vitreux, il faut partir d'un diagramme binaire ou ternaire pour déterminer la zone dans laquelle les compositions sont vitrifiables. Nous prendrons l'exemple du système ternaire Ga-Sb-Se.

La première étape consiste à synthétiser plusieurs compositions $Ga_xSb_ySe_z$ à partir d'une composition d'un système ternaire connu et similaire tel que Ga-Sb-S³ ou Ge-As-Se⁴. Par exemple, pour correspondre au domaine vitreux du système ternaire Ga-Sb-S, nous étudierons les compositions de $Ga_3Sb_{37}Se_{50}$ à $Ga_{10}Sb_{30}Se_{70}$.

La première mesure réalisée sur chaque échantillon est l'analyse différentielle calorimétrique (DSC). Cette méthode est utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des transformations physiques du matériau. Celles-ci sont mesurées grâce à la différence de température entre l'échantillon à analyser et une référence (thermiquement inerte). On peut alors définir les phénomènes exothermiques et endothermiques (Figure 2 - 3) ainsi que les températures associées⁵.

La température caractéristique du verre est la température de transition vitreuse (T_g) qui correspond au changement de capacité calorifique du solide. Il s'agit de l'état de transition qui modifie les propriétés du matériau, passant d'un solide amorphe à l'état de liquide surfondu avec une viscosité correspondante d'environ 10^{13} poises. Ce « pic » est absent pour les matériaux cristallins. Pour un verre (Figure 2 - 3), le premier pic présent est exothermique et correspond à la cristallisation du matériau (T_x : température de début de cristallisation, T_c : température de cristallisation).

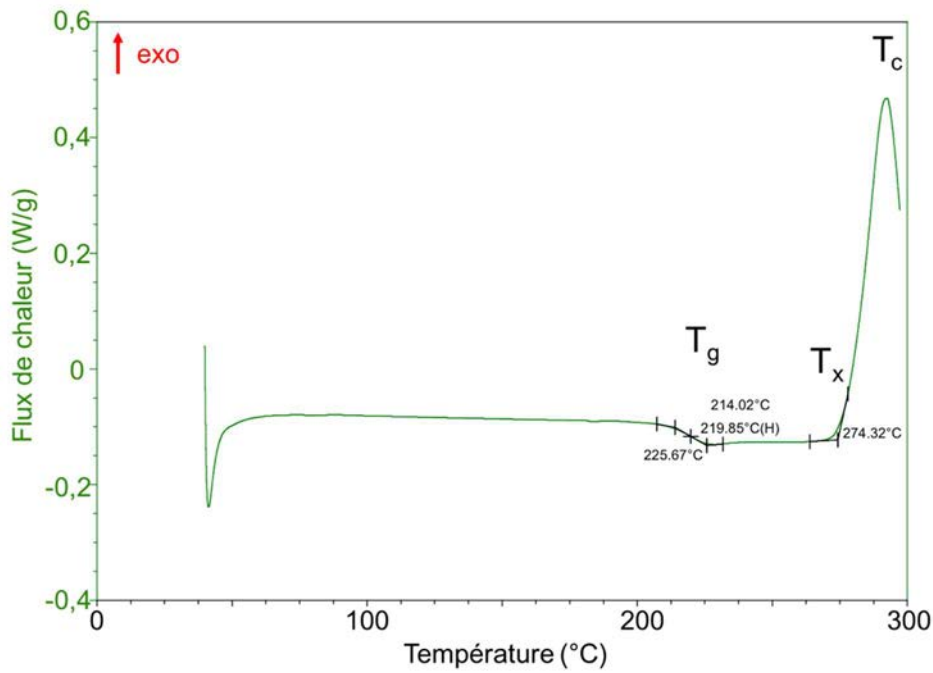


Figure 2 - 3 : Courbe d'analyse calorimétrique différentielle du composé $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{Se}_{60}$ avec ses pics caractéristiques d'un verre.

Si la courbe DSC présente une T_g , il est nécessaire d'affiner l'analyse pour vérifier la présence ou l'absence de cristaux dans l'échantillon. Pour cela, nous utilisons la diffraction de rayons X (DRX). C'est une méthode de caractérisation non destructive qui donne des informations qualitatives et/ou quantitatives sur la structure du matériau⁶. Le faisceau de rayons X incident, de longueur d'onde λ , est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques θ , suivant la loi de Bragg⁷, suivant les plans hkl éloignés d'une distance d , qui est rappelée Figure 2 - 4.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \quad (2 - 1)$$

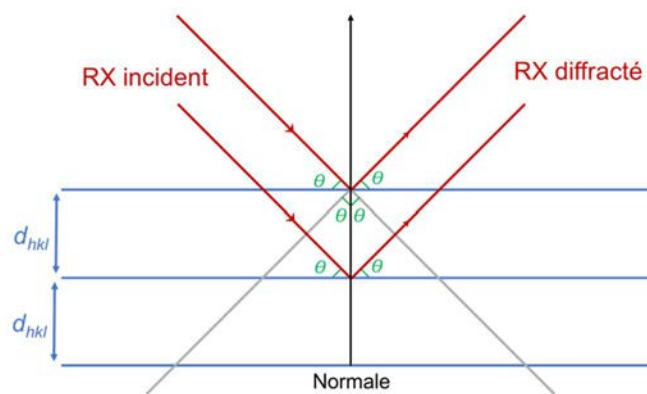


Figure 2 - 4 : Schéma de la loi de Bragg

Le résultat apparaît sous forme d'un diagramme (diffractogramme) qui présente des pics fins à des angles spécifiques de diffraction. La position et l'intensité de ces pics est caractéristique de l'arrangement des atomes à l'intérieur de la structure (motif, maille cristalline). La capacité d'un élément à diffracter un rayonnement X dépend de sa densité électronique. Ainsi, l'antimoine ($Z = 51$) est beaucoup plus sensible aux rayons X que le sélénium ($Z = 34$) ou le gallium ($Z = 32$).

Dans le cas d'un échantillon polycristallin contenant plusieurs phases, il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline. Dans notre exemple, les phases cristallines qui peuvent cristalliser dans nos verres de Ga-Sb-Se sont présentes dans le diagramme ternaire Figure 2 - 5, ci-après.

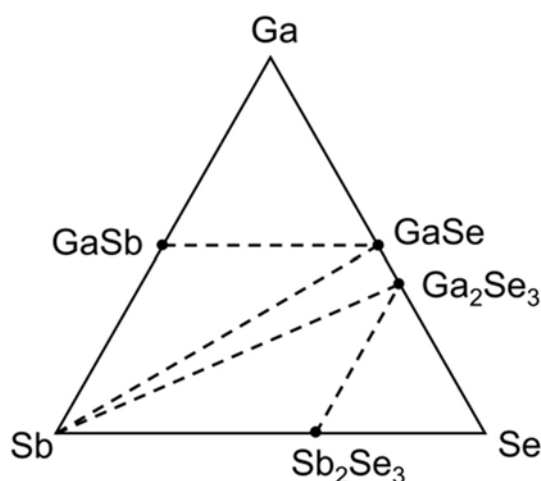


Figure 2 - 5 : Diagramme ternaire de Ga-Sb-Se, les noms indiqués sont les composés qui peuvent cristalliser

A contrario, pour un matériau vitreux, en raison de sa structure amorphe, la diffraction RX ne donne pas de pic de Bragg, mais un halo de diffusion, dû à l'absence de plans d'atomes A-B organisés dans l'espace à longue distance ($d_{A-B} > 3 \text{ \AA}$) quelle que soit l'orientation considérée. Il est alors possible de distinguer les échantillons cristallisés des échantillons vitreux. Si l'échantillon est une vitrocéramique (donc un amorphe partiellement cristallisé), alors le diffractogramme présentera des pics de diffractions fins superposés à un halo de diffusion. Les pics de diffraction seront comparés aux fiches JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard - International Center for Diffraction Data) en fonction des cristaux qui peuvent être

présents (déterminés selon les atomes présents et un diagramme de phase). En revanche, si la ou les phases cristallines sont présentes en très petites quantités, les pics de diffractions correspondant peuvent être « noyés » dans le halo de diffusion de la phase cristalline.

Ici, le diffractogramme (Figure 2 - 6) de l'échantillon de composition $\text{Ga}_4\text{Sb}_{36}\text{Se}_{60}$ (marron) présente un halo de diffusion ainsi que des pics de diffraction correspondant au sélénium cristallisé (vert foncé) ou au GaSe (orange), par conséquent nous pouvons en déduire que ce composé est une vitrocéramique pour les conditions de synthèse utilisées. Par opposition, le diffractogramme de la composition $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{Se}_{60}$ (noir) ne montre qu'un halo de diffusion il semble donc être un amorphe.

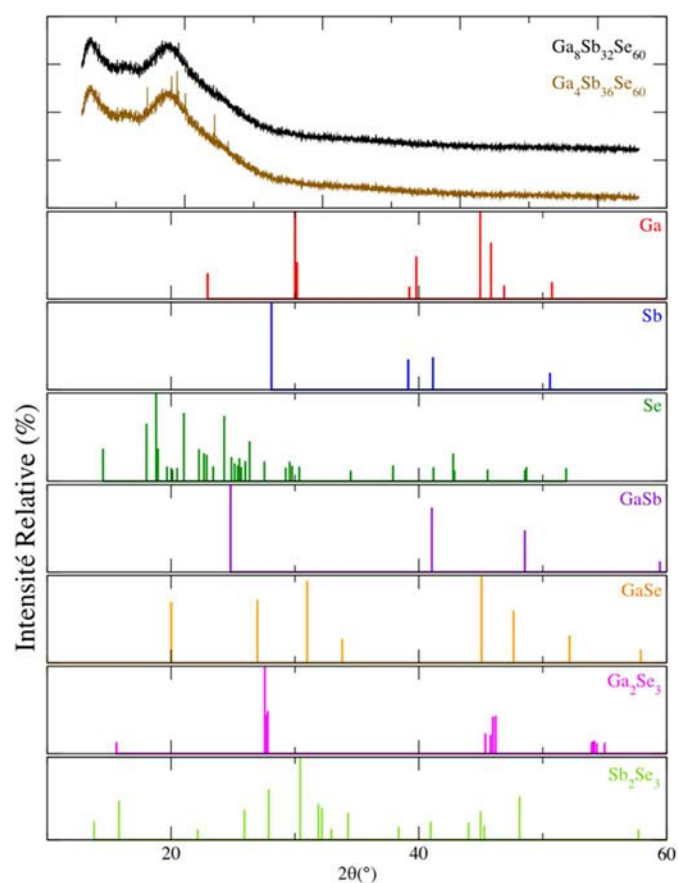


Figure 2 - 6 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X de $\text{Ga}_4\text{Sb}_{36}\text{Se}_{60}$ et $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{Se}_{60}$ comparés avec les différentes phases cristallines pouvant être présentes.

Pour en être certain, il faut passer à l'analyse suivante : la microscopie à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie.

La microscopie à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface bidimensionnelle d'un échantillon, avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Son fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Diverses interactions génèrent différents signaux : les plus caractéristiques sont les électrons secondaires (résultant du passage d'un électron incident près d'un atome) et les électrons primaires rétrodiffusés (créées par la collision élastique d'un électron incident et d'un atome). Ces différents signaux permettent d'obtenir des informations topographiques⁸. Pendant l'analyse, le faisceau se déplace de façon séquentielle à la surface de l'échantillon, et l'image est construite au fur et à mesure. De plus, en retournant à l'état d'origine, les atomes ionisés sous l'impact du faisceau d'électrons émettent un photon X. L'énergie de ce photon est propre à l'élément qui l'émet, et peut être récupéré en couplant le MEB à une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Cela permet d'accéder à des informations sur la composition de l'échantillon⁹.

Pour notre exemple, le MEB couplé à l'EDS nous donne la possibilité d'avoir une image nanométrique de l'échantillon et ainsi de détecter visuellement la présence de différentes phases, ou particules. D'autre part, nous pouvons recueillir des données de composition en différents points de l'échantillon amenant par conséquent à valider ou non l'homogénéité de l'échantillon. (Figure 2 - 7) (Tableau 2 - 2).

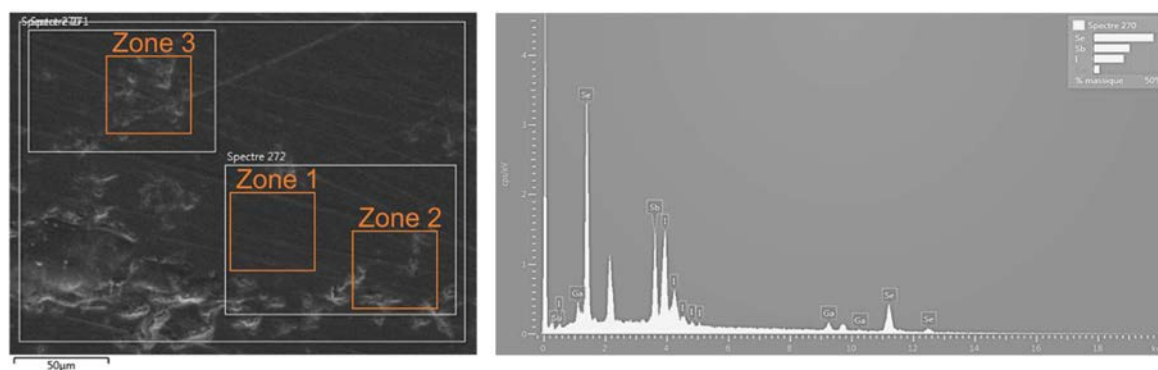


Figure 2 - 7 : Image de la surface de $Ga_{6,4}Sb_{52}Se_{21,6}I_{20}$ obtenue par MEB à gauche et résultats de l'analyse EDS dans la zone 1 à droite.

Tableau 2 - 2 : Pourcentage atomique de gallium, antimoine, sélénium et iode mesuré par EDS dans les trois zones de la surface indiqué en Figure 2 - 7 pour $Ga_{6,4}Sb_{52}Se_{21,6}I_{20}$.

% at.	Zone 1	Zone 2	Zone 3	théorique
Ga	7,12	6,49	6,58	6,4
Sb	54,26	53,32	54,53	52
Se	21,37	20,99	21,38	21,6
I	17,26	19,20	17,51	20

Grâce à ces analyses supplémentaires nous pouvons considérer l'échantillon $Ga_{6,4}Sb_{52}Se_{21,6}I_{20}$ (généré à partir de $Ga_8Sb_{27}Se_{65}$ vitreux et dopé à 20 % en iode) comme une vitrocéramique, qui n'est pas homogène avec un pourcentage d'iode inférieur à celui souhaité et un pourcentage d'antimoine supérieur.

Une autre utilisation possible du MEB est de déterminer la morphologie de surface du matériau, pour vérifier, par exemple, si une température donnée de cristallisation peut amener une croissance préférentielle des cristaux.

Toutes ces analyses systématiques nous ont permis d'établir le diagramme ternaire, visible en Figure 2 - 8.

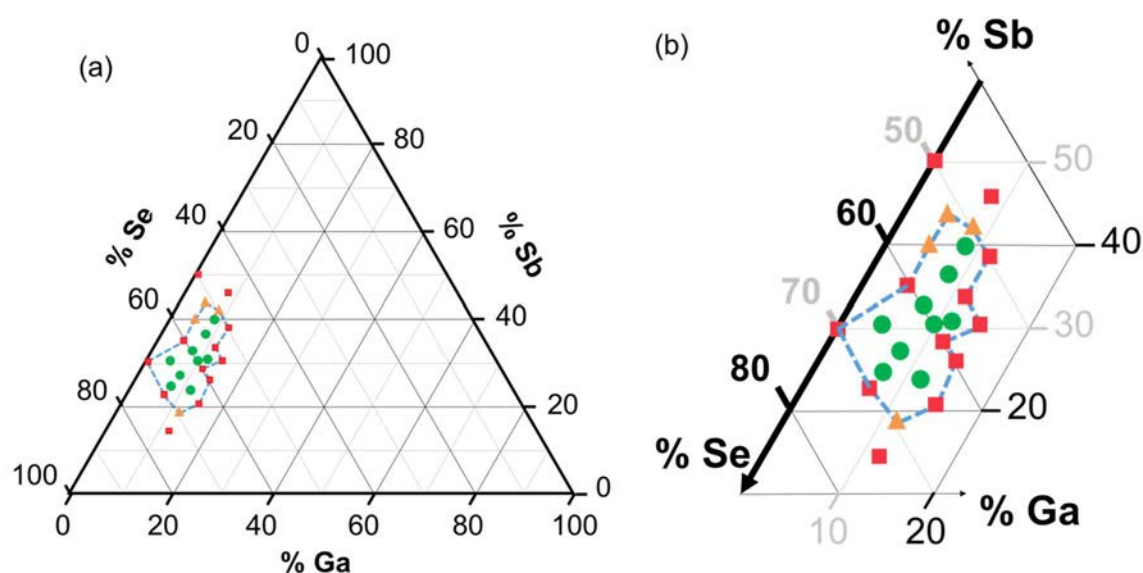


Figure 2 - 8 : Diagramme ternaire de Ga-Sb-Se (a) total, (b) zoomé sur la zone d'intérêt. Sont représentés les échantillons vitreux (rond vert), de vitrocéramiques (triangle orange), et cristallisés (carré rouge). Les tirets bleus délimitent la zone vitreuse.

Il est possible de compléter l'étude des verres par des analyses mécaniques et optiques. Cela peut être, par exemple, des mesures de densité par poussée d'Archimède, de dilatation, de dureté Vickers¹⁰, ou des mesures des propriétés optiques telles que la réflexion ou la transmission dans un large domaine spectral, en fonction de l'application envisagée.

Si le but de l'étude du diagramme ternaire est d'obtenir une hypothèse structurale, alors d'autres analyses supplémentaires sont nécessaires, telles que la diffraction des neutrons, la spectroscopie Raman, la spectroscopie photo-électronique par rayons X, complétées par une étude théorique (cf. 2.2)

2.1.2.2. Étude structurale d'un verre

Le verre, par nature ne présente pas de périodicité comme le cristal. Il est donc difficile de réaliser une étude structurale précise à longue distance ($d > 3 \text{ \AA}$). Néanmoins on peut parler de probabilité de coordinence autour de chaque type d'atome. Certains types d'analyses permettent d'obtenir des informations à courtes distances du noyau cible ($d < 3 \text{ \AA}$).

La diffraction des neutrons des matériaux amorphes présente des différences importantes avec la diffraction des rayons X car les neutrons interagissent directement avec le noyau¹¹. Les coefficients de longueurs de diffusion neutroniques permettent de classer les atomes en fonction de leur sensibilité aux neutrons. Ainsi, le gallium (7,29 fm) et le sélénium (7,97 fm), dans notre cas, sont plus sensibles aux neutrons contrairement à l'antimoine (5 fm) qui est plus sensible aux rayons X. La diffraction des neutrons est une méthode largement utilisée pour déterminer la structure des matériaux amorphes et en particulier des verres. En effet, même si la structure amorphe est par nature désordonnée, elle est néanmoins statistiquement homogène et isotrope. L'ordre local à courte distance peut être déterminé en utilisant la fonction de corrélation de paire $g(r)$. On considère un système d'atomes désordonnés à une température T , dont la densité atomique moyenne, exprimée en nombre d'atomes par

unité de volume, est ρ_0 et $\rho(r)$ la densité atomique à la distance r d'un atome quelconque choisi comme référence :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2 - 2)$$

Si $\rho(r)$ tend vers ρ_0 (donc $g(r) = 1$) le milieu apparaît isotrope. Comme montré sur la Figure 2 - 9, dans le cas des petites valeurs de r ($r < 2 \text{ \AA}$) la fonction n'est pas examinée car les atomes ne peuvent pas s'interpénétrer¹². La connaissance de la fonction $g(r)$ permet de calculer les nombres de coordination puisque ceux-ci sont proportionnels aux aires situées sous les pics. La détermination de $g(r)$ fournira ainsi des renseignements sur le nombre et la position des proches voisins (Figure 2 - 9). À partir de $g(r)$ et de la densité atomique, il est possible d'atteindre le nombre de coordination de l'atome tel que :

$$n(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (2 - 3)$$

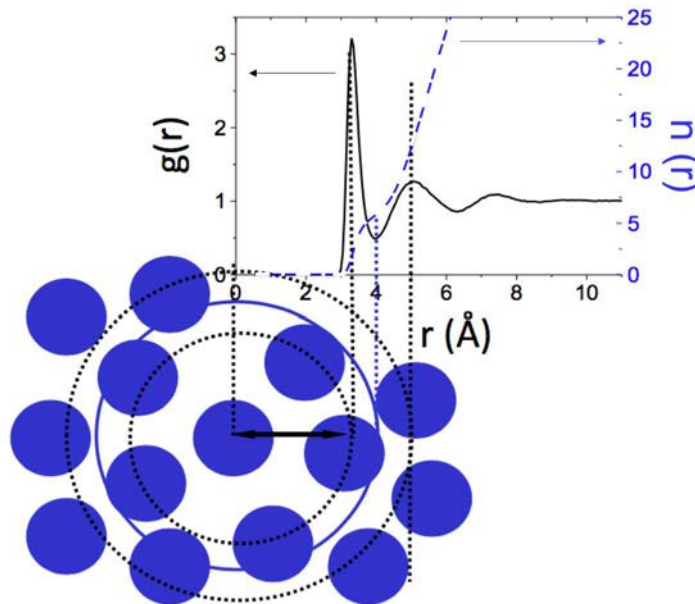


Figure 2 - 9 : Schéma de la relation entre coordination (schéma inférieur), fonction de corrélation ($g(r)$, ligne noire) et fonction de coordination ($n(r)$, double pointillé bleu)

La diffraction des neutrons est cependant une méthode difficile à mettre en place, qui ne peut être utilisée en analyse de routine car elle nécessite un réacteur nucléaire comme source de neutrons. Nos mesures ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay sur la sortie 7C2, et sont encore en cours d'analyses.

En complément, la spectroscopie Raman est une méthode non-destructive d'analyse vibrationnelle de la matière plus accessible. Le principe de la mesure consiste à exciter un matériau avec un laser de fréquence connue. Si le photon émis possède une fréquence différente de celle du photon incident, la diffusion inélastique est dite Raman. Les radiations réémises par le matériau sont collectées en un spectre. Les positions des bandes sont caractéristiques des fréquences de vibration des liaisons. Leur intensité est liée au mode de vibration et au nombre de molécules diffusantes¹³.

La littérature est peu fournie concernant le gallium, cependant du fait de la proximité électronique du germanium et du gallium, il est possible de prendre pour référence les publications concernant le germanium, ce que nous ferons par la suite de l'étude. Plusieurs articles référencent les verres de chalcogénures du système Ge-Sb-Se en réseau composé de tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$ connectés par les sommets et/ou les arêtes, ainsi qu'en réseaux de pyramides de $[\text{Sb}_2\text{Se}_3]$. La convention du modèle de CONM (Chemically Ordered Network Model) considère que la formation de liaisons hétéropolaires est plus favorable que les liaisons homopolaires, ce qui valide cette hypothèse. Par conséquent les liaisons homopolaires n'ont des chances d'être obtenues que si un (ou deux) élément(s) chimiques est (sont) en excès.

Si nous comparons les spectres de diffusion Raman, réalisés durant cette thèse, d'une série de verre $\text{Ga}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{65}$ (avec $x = 4 ; 8 ; 12$ pour $y = 31 ; 27 ; 23$ respectivement noir, bleu et rouge) (Figure 2 - 10), de légères différences apparaissent entre les trois spectres.

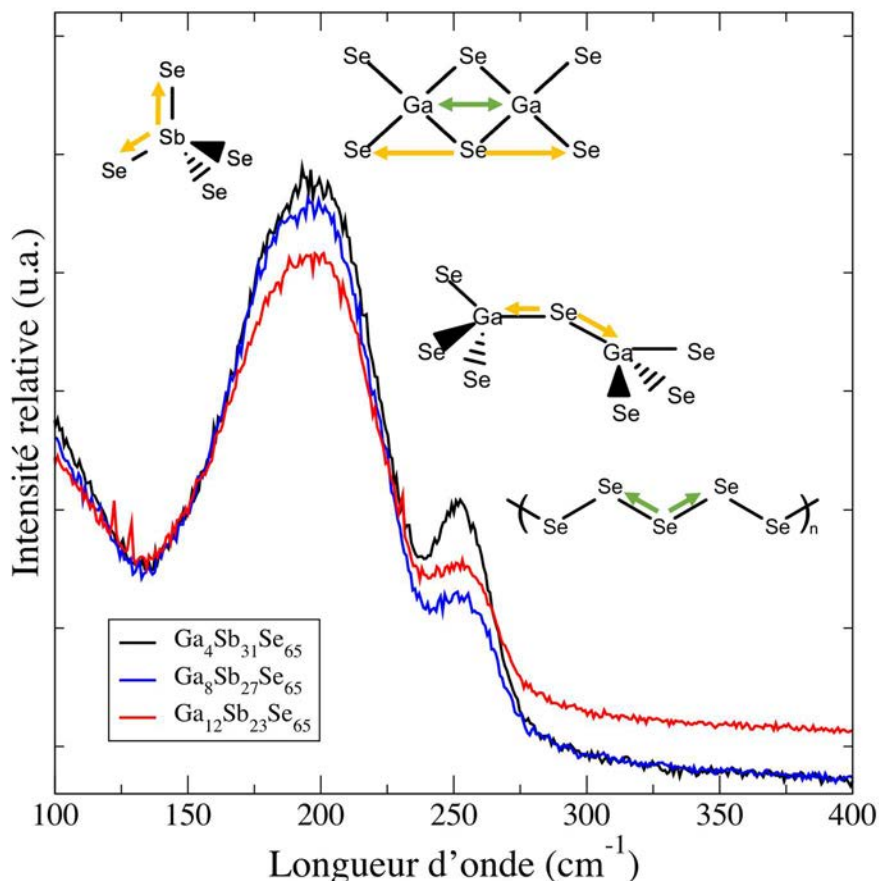


Figure 2 - 10 : Spectres de diffusion Raman de $\text{Ga}_4\text{Sb}_{31}\text{Se}_{65}$, $\text{Ga}_8\text{Sb}_{27}\text{Se}_{65}$ et $\text{Ga}_{12}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{65}$, avec une représentation graphique des entités et modes de vibration correspondant (flèche verte : étirement ; jaune : vibration).

Deux pics principaux sont observés, à environ 200 cm^{-1} et 250 cm^{-1} , correspondant respectivement au mode d'étirement symétrique des tétraèdres $[\text{GaSe}_4]$ reliés par les sommets^{13,14,15,16} et au mode de vibration des mêmes tétraèdres reliés par les arêtes^{13,14,15,16}. Aux environs de 190 cm^{-1} se trouve une bande correspondant aux vibrations des liaisons Sb-Se au sein des entités $[\text{Sb}_2\text{Se}_3]$ pyramidales^{14,15}. Les spectres présentent également un pic à environ 170 cm^{-1} , caractéristique des vibrations Ga-Ga des entités $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]$ ^{14,16}. L'augmentation du taux de gallium dans la composition tend à augmenter l'intensité du pic à 200 cm^{-1} , ce qui signifie un plus grand nombre de tétraèdres $[\text{GaSe}_4]$. Mais le pic à 250 cm^{-1} ne montre pas le même comportement, cela peut s'expliquer par le fait que les vibrations des chaînes de sélénium se situe entre 235 et 265 cm^{-1} ¹⁷, or lorsque le nombre de tétraèdres de $[\text{GaSe}_4]$ diminue et que le taux de sélénium reste constant, ceux-ci ont tendance à se lier en chaînes homopolaires.

Pour confirmer cette hypothèse structurale nous réalisons des mesures par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS). Elle consiste en l'envoi d'un faisceau RX monochromatique sur un échantillon qui, après interaction, émet des photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments. L'analyse XPS est une technique d'analyse élémentaire qui donne des informations sur l'état chimique des éléments détectés, comme par exemple distinguer les différents degrés d'oxydation d'un atome ou sa coordinence.

Pour nos verres, nous obtenons de larges pics qui donnent des informations sur la coordinence des différents atomes, avec une quantification des pourcentages atomiques issue de l'intégration des courbes déconvoluées (Figure 2 - 11).

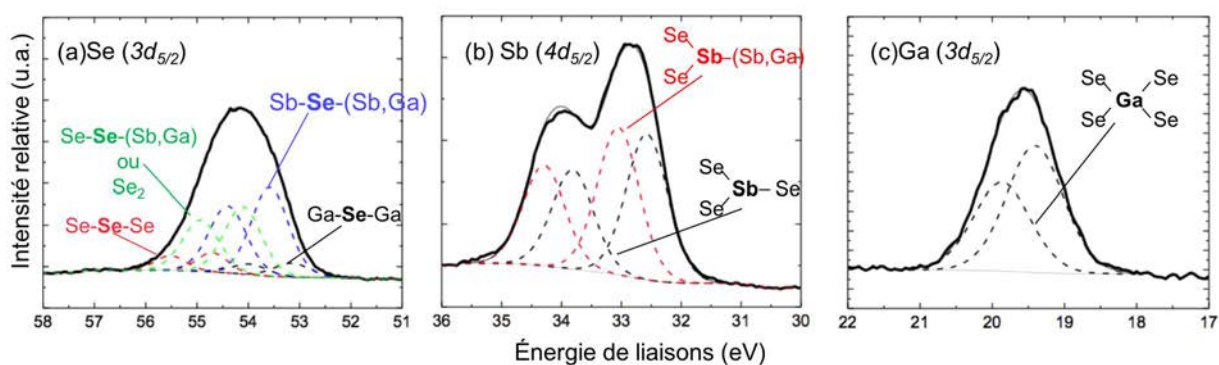


Figure 2 - 11 : Déconvolution du spectre de Se $3d_{5/2}$ (a) Sb $4d_{5/2}$ (b) et Ga $3d_{5/2}$ pour le verre de composition $Ga_4Sb_{31}Se_{65}$. Les lignes pointillées correspondent à la meilleure correspondance pour les doublets $d_{5/2}$ des coordinences considérées et la ligne pleine épaisse à la mesure expérimentale par XPS.

Avec cette figure, il est possible de déterminer la probabilité de coordinence des atomes :

- Le gallium majoritairement au centre d'un tétraèdre de sélénium
- L'antimoine au sommet d'une pyramide à base carrée dont deux des autres sommets sont des sélénium, et le dernier sommet est un des trois éléments selon la composition du verre
- Le sélénium en chaîne, pouvant comprendre que des sélénium ou d'autres éléments selon la composition, ou en unité biatomique de Se.

Ainsi en comparant plusieurs résultats pour plusieurs compositions (Tableau 2 - 3) nous pouvons poser l'hypothèse que le gallium est majoritairement tétraédrique,

l'antimoine est uniquement tricoordiné par des sélénium lorsque le pourcentage de ceux-ci est élevé. En plus faible concentration, les sélénium peuvent être remplacés par des atomes de gallium ou d'antimoine. Les sélénium quant à eux, sont généralement bicoordinés, en structure en chaines¹⁸.

Tableau 2 - 3 : Pourcentages de types de liaisons en fonction de la déconvolution des spectres XPS de différentes compositions des verres du diagramme ternaire Ga-Sb-Se.

Pourcentage atomique					Ga oxydé					Se-Se-Se			Ga-Se-Ga
Ga	Sb	Se	Se-Ga-Se	Ga-Se		Se-Se	Se-Sb-Ga	Sb-Sb-Se	Sb-Sb-Ga		Se-Se-Ga ou Se ₂	Sb-Se-Ga	
4	31	65	100	0	0	50	50	0	0	8	36	49	7
8	24	68	100	0	0	100	0	0	0	8	32	60	0
8	27	65	81	19	0	59	37	0	4	9	25	56	10
8	37	55	96	0	4	0	95	5	0	0	18	64	18
8	40	52	100	0	0	0	60	40	0	0	7	93	0
12	23	65	89	11	0	66	28	6	0	2	20	61	17

Toutes les informations relatives à la recherche du domaine vitreux du système ternaire Ga-Sb-Se et l'étude structurale complémentaire ont fait l'objet du début de la thèse pour permettre de se familiariser avec le laboratoire et les caractérisations possibles. Ces résultats de l'étude du système ternaire Ga-Sb-Se ont amené à la publication d'un article durant ma thèse¹⁹ et un second est en cours d'écriture.

2.1.2.3. Caractérisation de matériaux et composants pour le photovoltaïque

Concernant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs pour application PV, la première analyse que nous effectuons consiste à vérifier la nature du type de semi-conducteur synthétisé. Pour cela, un testeur laser est appliqué à la surface du dispositif PV, ce qui génère des porteurs en excès à la surface du matériau et modifie la polarité de la barrière de surface. En fonction du changement de polarité, le type de semi-conducteur est déterminé visuellement par une diode sur le testeur.

La seconde étape consiste à mesurer la résistivité de l'échantillon. Le procédé utilisé à l'ISCR est la méthode des quatre pointes²⁰. Quatre pointes sont alignées de façon équidistante, d'une distance s , petite par rapport à la taille de la surface de l'échantillon. Un courant I est injecté entre les deux pointes les plus éloignées et la

différence de potentiel V est mesurée entre les deux pointes centrales. Le rapport de V/I est lié à la résistivité en fonction des dimensions et l'épaisseur de l'échantillon. Il faut multiplier ce rapport par un coefficient correcteur fonction de la taille de l'échantillon²¹. Si celui-ci est une couche mince avec une épaisseur inférieure à 1 μm , la méthode des quatre pointes peut être faussée par la pénétration des pointes. En effet si les pointes pénètrent dans le substrat, l'erreur sur la mesure sera non-négligeable²². Dans notre cas, pour une cible (épaisseur supérieure à 1 mm), la résistivité peut être mesurée. Toutefois nos échantillons auront des résistances généralement très élevées, nous sommes en limite de mesure par cette méthode.

Nous mesurons ensuite les propriétés électroniques, en définissant les caractéristiques courant/tension dans le dispositif PV. Pour cela, une tension est appliquée sur la cellule et le courant sortant est déterminé. Ceci peut être réalisé en appliquant une tension électrique V sur deux électrodes d'une cellule en mesurant la densité de courant J lors de l'illumination du dispositif. À partir de cette courbe, plusieurs grandeurs physiques peuvent être extraites : le potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) qui est la valeur de la différence de potentiel entre les deux électrodes à une valeur de courant nulle, le photo-courant de court-circuit (J_{SC}) qui est la valeur de l'intensité maximale débitée par le circuit quand la tension est nulle, la puissance maximale P_{MAX} délivrée par la cellule (puissance à laquelle sont associées une tension V_M et une intensité I_M), et le facteur de forme FF défini par le rapport :

$$FF = \frac{J_M V_M}{J_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{max}}{P_{th}} \quad (2 - 4)$$

Ce facteur de forme traduit l'écart avec une cellule idéale, de puissance maximale produite P_{th} . À partir de P_S , la puissance de l'excitation lumineuse incidente, nous pouvons déduire le rendement du dispositif PV :

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_S} \quad (2 - 5)$$

Il existe d'autres facteurs qui peuvent modifier ce rendement, tels que la valeur de la bande interdite des matériaux composant la cellule, l'intensité de la lumière incidente ainsi que, par exemple, la température à laquelle la mesure est réalisée.

Pour pallier ces incertitudes liées aux différentes grandeurs et pour pouvoir comparer les performances de différents laboratoires, les conditions de mesures sont normalisées. Dans des conditions « d'obscurité », en considérant J_0 la densité de courant saturé, n le facteur d'idéalité ($n=1$ pour une diode idéale), k la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire et T la température, une cellule solaire idéale se comporte comme une diode et la grandeur $J(V)$ s'exprime telle que :

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right] \quad (2 - 6)$$

Lors des mesures « sous illumination », la courbe $J(V)$ se décale vers des valeurs de J_{sc} négatives, à cause du photo-courant généré par la cellule solaire elle-même²³ (Figure 2 - 12).

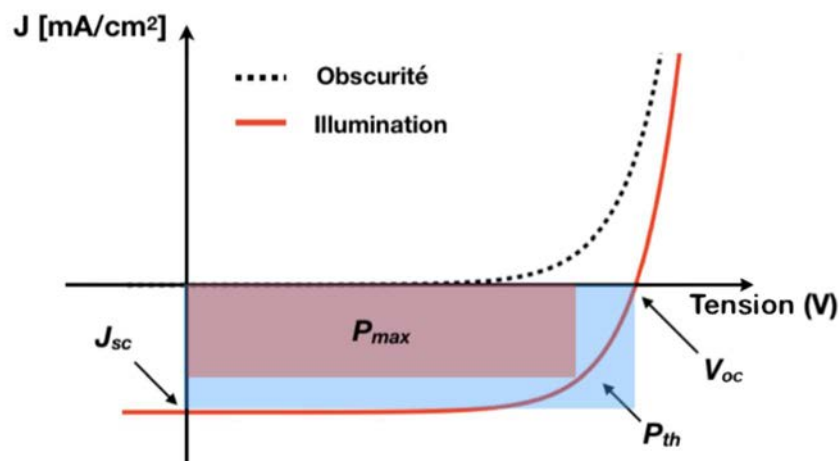


Figure 2 - 12 : Représentation schématique des courbes J-V sous conditions d'obscurité et d'illumination. Le rectangle rouge est la puissance de sortie maximum (P_{max}) de la cellule et le bleu symbolise la puissance de sortie maximum produite par une cellule idéale (P_{th}). Le rapport des deux surfaces rectangulaires donne le facteur de forme (FF).

Une autre façon d'explicitier les performances de la cellule peut être de quantifier de manière directe la conversion de la lumière en électricité. Le courant généré par une cellule PV est dépendant de l'intensité lumineuse reçue. Ainsi, pour définir le courant induit par une cellule solaire il faut prendre en compte le rendement quantique (QE). Il représente la probabilité qu'un photon incident d'énergie E engendre la libération d'un électron dans le circuit. Un rendement quantique significatif doit être proche de l'unité pour la plus grande plage de longueur d'onde possible de la lumière incidente. Le photo-courant (J_{sc}) est le courant produit par une cellule sous

éclairage, où q est la charge électronique, $b_s(E)$ la densité de flux des photons incidents, soit le nombre de photons par intervalle d'énergie dE , et $QE(E)$ le rendement quantique pour une énergie incidente E , peut s'écrire sous la forme :

$$J_{SC} = q \int b_s(E) QE(E) dE \quad (2 - 7)$$

L'avantage de cette technique est qu'elle ne dépend pas de l'intensité ou du diamètre de la source lumineuse incidente.

Une des mesures les plus réalisée au laboratoire de Verres et Céramiques est la mesure photoélectrochimique (PEC). Celle-ci est effectuée en plongeant un disque du composé dans une solution électrolytique d'iodure d'argent. Trois électrodes sont en présences : l'électrode de travail c'est-à-dire le disque de composé, l'électrode de référence à base de Ag/AgCl et la contre-électrode en platine métallique, immergées dans une solution à 0,5 mol de LiClO₄. Le système est illuminé et un disque semi-ouvert en rotation sous la lampe permet d'obtenir des conditions d'éclairage jour/nuit régulières. A l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte, le niveau de Fermi et le niveau d'énergie RedOX s'équilibre par une flexion de niveaux d'énergie. En appliquant une tension entre l'électrode de travail et celle de référence, le ratio entre la concentration d'électrons par rapport à la concentration d'équilibre des électrons varie.

Dans le cas d'une tension appliquée est positive :

-Si le semi-conducteur est de type n : les électrons quittent l'interface de la jonction. Le courant sera induit uniquement via les trous (minoritaires) de faibles concentrations, et donc le courant mesuré sera faible quel que soit la tension appliquée. L'illumination n'aura aucun impact sur le courant.

-Si le semi-conducteur est de type p : les électrons iront favorablement de la bande de conduction du semi-conducteur vers l'électrolyte. En conséquence le courant mesuré augmentera exponentiellement avec la tension. Sous illumination, des porteurs de charge majoritaires seront créés (cf chapitre 1.2.1) et augmenteront d'autant plus la réponse.

Dans le cas d'une tension appliquée négative, à l'inverse il n'y aura pas de réponse dans le cas d'un semi-conducteur p et une forte réponse dans le cas d'un semi-conducteur n.

Si les phases de type p et de type n coexistent dans l'échantillon, nous observerons une superposition de ces deux cas. La densité de courant dépend donc de la densité de puissance d'éclairage, qui pour nos expériences PEC est égal à 250 W.m^{-2} .

Les méthodes de synthèse et de dépôt développées à l'ISCR permettent d'obtenir des résultats avec une bonne reproductibilité. Le problème principal d'un point de vue expérimental, est qu'il est difficile de caractériser les phénomènes à l'interface entre les différentes couches de la cellule solaire. De plus, concernant la structure du cristal Sb_2Se_3 , l'ajout d'un dopant pour obtenir un semi-conducteur de type n modifie localement la structure cristalline de Sb_2Se_3 et donc sa structure électronique. Cependant, ces propriétés sont difficilement mesurables expérimentalement du fait du faible dopage. Le couplage entre la théorie et l'expérience est un véritable atout dans l'étude des défauts.

2.2. Approches théoriques

Nous détaillerons maintenant les méthodes de calculs théoriques mises en œuvre pour modéliser les systèmes atomiques et les propriétés.

2.2.1. Fondements de la théorie

2.2.1.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1924, Louis de Broglie a émis l'hypothèse que pour toute particule d'énergie et de quantité de mouvement donnée, il est possible d'associer une onde de fréquence et de longueur d'onde données, appelée « fonction d'onde ». Cette théorie exprime la dualité onde-corpuscule de la matière. Schrödinger a alors proposé une équation dépendante du temps décrivant, avec $\hat{H}$ l'opérateur hamiltonien, $\psi_k(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde décrivant le système dans un état quantique k au temps t et en un point de l'espace r , l'évolution temporelle et spatiale d'un système tel que :

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(\vec{r}, t) \quad (2 - 8)$$

Cette équation se simplifie, en considérant les termes E_k sont les valeurs propres de $\hat{H}$ associées aux vecteurs propres $\psi_k(r)$ et correspondant aux énergies des différents états, à l'état stationnaire par :

$$\hat{H}\psi_k(r) = E_k\psi_k(r) \quad (2 - 9)$$

L'étude quantique du système a pour but de déterminer les fonctions d'ondes en résolvant l'équation. Cependant, la résolution exacte de cette équation est impossible pour les systèmes à trois particules et plus, ce qui nous oblige à travailler avec des solutions approchées.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur la description de la densité électronique (ρ_r) qui est une observable (contrairement à la fonction d'onde). Cette théorie, introduite dans les années 1960 par Kohn, Hohenberg et Sham, est basée sur deux théorèmes.

- Le premier théorème stipule que *l'énergie d'un système polyélectronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique dans son état fondamental correspondant à un potentiel extérieur V_{ext} unique.*

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i(r)\psi_i^*(r) \quad (2 - 10)$$

- Le second stipule que *l'énergie électronique totale E est une fonctionnelle de la densité électronique, soit $E = E[\rho(r)]$. L'état fondamental du système ρ_0 est donc caractérisé par une énergie minimale $E[\rho_0]$. Cependant l'expression exacte de l'énergie sous la forme d'une fonctionnelle de la densité est inconnue, il est donc nécessaire d'introduire des approximations.*

En 1965, Kohn et Sham ont proposé un cadre basé sur une procédure itérative de type auto-cohérente avec l'expression de la densité établie sur des fonctions d'ondes monoélectroniques ϕ_i^{KS} , nommées orbitales de Kohn-Sham. Cette approche décrit un ensemble d'électrons sans interactions mais avec une densité électronique semblable à celle du système étudié, ce qui revient à exprimer l'équation aux valeurs propres de la manière suivante, avec $\hat{F}_i^{KS}$ l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham, ε_i et ϕ_i , respectivement les valeurs et fonctions propres :

$$\hat{F}_i^{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i \quad (2 - 11)$$

Comme les électrons sont indépendants, leurs fonctions d'ondes sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. L'énergie totale de la fonctionnelle de Kohn-Sham est donnée par :

$$E_{KS}[r] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + T_{KS}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2 - 12)$$

où le premier terme correspond à l'énergie potentielle entre les électrons et les particules ou champs externes, $T_{KS}[\rho]$ est l'énergie cinétique de N électrons sans interaction, et $E_H[\rho]$ est l'énergie de Hartree. Toutefois, alors que cette énergie de Hartree doit décrire une interaction électron-électron, il ne prend en compte que la répulsion entre les deux électrons. Pour une meilleure description de cette interaction complexe, le terme d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$ est ajouté.

Si tous les termes de la fonctionnelle de Kohn-Sham sont exactement connus, ce n'est cependant pas le cas de la partie échange et corrélation. Pour s'approcher au plus près de l'énergie exacte d'échange et corrélation, des approximations sont utilisées. La qualité de la description de la structure électronique dépend du choix de cette approximation et de sa capacité à décrire un système réel. Les plus courantes sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA).

2.2.1.1.1. Approximation locale de la densité

Cette approximation consiste à considérer la densité comme localement uniforme²⁴. L'énergie d'échange et corrélation $V_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ pour chaque position r est supposée être la même que pour un gaz électronique uniforme ayant la même densité. Elle est fonction de $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$, l'énergie d'échange et corrélation par particule de gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$, qui peut être scindée en la somme de deux contributions : l'énergie d'échange ε_x^{hom} et celle de corrélation ε_c^{hom} , telle que :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr = \int (\varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(r)]) dr \quad (2 - 13)$$

Si la partie échange est connue pour un gaz uniforme, ce n'est pas le cas de la partie corrélation qui est paramétrée à partir de solutions numériques issues de bases de données.

Généralement, l'approche LDA se révèle adaptée pour des systèmes électroniques ayant des densités relativement homogènes. Ce concept permet d'obtenir de relativement bons résultats par une compensation des erreurs. En effet, cette méthode tend à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation, ce qui permet d'atteindre une assez bonne valeur pour l'énergie d'échange et corrélation.

2.2.1.1.2. Approximation des gradients généralisés

Une façon d'améliorer la description de l'inhomogénéité de la densité électronique locale, est de prendre en compte le gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$ ²⁵:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (2 - 14)$$

À la différence de la LDA, la GGA n'est plus uniquement une fonction locale de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient. Il est important de noter que les méthodes GGA ne sont pas pour autant des méthodes non-locales. De plus, il existe plusieurs versions de GGA paramétrisées de manières empiriques, plus ou moins bien adaptées selon les systèmes étudiés, et le choix de la méthode et des paramètres se font en fonction de l'accord avec l'expérience. Quoiqu'il en soit, ces méthodes offrent de réels avantages par la précision qu'elles permettent d'obtenir, sur des quantités que la LDA avait tendance à décrire de façon moins précise. La GGA conduit notamment à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

2.2.1.1.3. Interaction de van der Waals

Certaines interactions à longues distances ($d > 3 \text{ \AA}$) peuvent être sur ou sous estimées via les approximations précédemment citées, comme c'est le cas pour les interactions faibles de van der Waals (vdW), aussi appelées forces de dispersion. Ainsi un terme représentant cette énergie de dispersion E_{disp} est ajouté à l'énergie totale :

$$E_{DFT-disp} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2 - 15)$$

Par la suite, nous utilisons la méthode de corrections de Grimme DFT-D3²⁶ qui est définie pour r_{ij} la distance entre les atomes i et j , et L correspondant à la taille de la maille élémentaire. La fonction $f_{d,n}$ est une fonction d'amortissement utilisée pour éviter les recouvrements pour les petites distances r_{ij} et les paramètres $\frac{C_{6ij}}{r_{ijL}^6}$ et $\frac{C_{8ij}}{r_{ijL}^8}$ sont fixés empiriquement par la méthode en fonction du système étudié. Ainsi :

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_L \left(f_{d,6}(r_{ij,L}) \frac{C_{6ij}}{r_{ijL}^6} + f_{d,8}(r_{ij,L}) \frac{C_{8ij}}{r_{ijL}^8} \right) \quad (2 - 16)$$

2.2.1.2. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) est utilisée pour modéliser l'évolution temporelle d'un système à l'échelle microscopique, pour l'étude de systèmes atomiques caractérisés par un grand nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire un système dans lequel les atomes sont indépendants les uns par rapport aux autres. Les premiers travaux dans ce domaine furent publiés en 1957 par Alder et Wainwright. Ils présentèrent des résultats obtenus par ordinateur portant sur l'intégration des équations classiques du mouvement pour un système de sphères dures²⁷. L'intérêt principal de cette approche est de fournir une description au niveau atomique, d'espèces et de processus dont la caractérisation expérimentale est difficile. C'est donc une technique qui est souvent couplée à des mesures expérimentales, pour en faciliter l'interprétation, mais qui possède également un fort potentiel prédictif, permettant ainsi de motiver la mise en œuvre de nouvelles expériences. Depuis, de nombreux modèles ont été développés pour tenter de décrire de façon plus réaliste les interactions entre particules lors des simulations. Ces modèles peuvent être regroupés en deux catégories principales : les modèles paramétrés (ou classiques) et les modèles ab-initio. Nous parlerons ici uniquement des modèles ab-initio et plus précisément de la méthode Car-Parrinello²⁸.

Le principe fondamental de la MD est de déterminer la trajectoire des N particules d'un système, en suivant l'évolution de la position et de la vitesse de chaque particule au cours du temps. Les différentes configurations sont obtenues grâce aux équations de mouvement de Newton, et en connaissant pour chaque particule i du système ($i=1, \dots, N$) sa position r_i , sa vitesse v_i et sa masse m_i . V est le potentiel décrivant les interactions entre les N atomes du système et F_j représente la force appliquée sur l'atome j (avec $j = 1, \dots, N$), provoquée par les $N - 1$ autres particules i . Pour un intervalle Δt , il est possible de résoudre :

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_j(\{\vec{r}_i\}) = - \vec{\nabla} V(\{\vec{r}_i\}) \quad (2 - 17)$$

Il apparaît que la connaissance du potentiel V est essentielle à la résolution des équations de Newton, et est par conséquent, nécessaire à toute simulation de dynamique moléculaire.

L'idée de base de la méthode développée par Car et Parrinello²⁸, proposée en 1985, a été d'utiliser l'écart entre l'échelle de temps du mouvement rapide des électrons et celui, plus lent, des noyaux. Ainsi, la fonction d'onde n'a pas à être recalculée à chaque pas. Chaque orbitale électronique est affectée d'une masse fictive (μ) et elle évolue selon les équations du mouvement classique en ne dépendant plus explicitement du temps. À partir des équations de mécanique classique, déduites du formalisme de Lagrange et en ajoutant l'idée de la masse fictive des orbitales, Car et Parrinello ont abouti au Lagrangien L_{CP} suivant :

$$L_{CP} = \frac{1}{2}\mu \sum_i \int d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{R}_i^2 + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \delta_{ij} \right) - \varepsilon_{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_i\}] \quad (2 - 18)$$

où les quatre termes sont respectivement :

- l'énergie cinétique fictive des orbitales, spécifique au Lagrangien de Car et Parrinello
- l'énergie cinétique en utilisant la MD classique
- un terme de contrainte permettant d'assurer l'orthogonalité de ces orbitales
- l'énergie potentielle définie selon Kohn-Sham

Cette équation conduit aux équations d'Euler-Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \langle \dot{\phi}_i |} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \langle \phi_i |} \quad (2 - 19)$$

Elles permettent d'obtenir les équations de mouvements Car-Parrinello :

$$\mu \ddot{\phi}_i(t) = - \frac{\delta E^{KS}}{\delta \langle \phi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\phi_j\rangle \quad (2 - 20)$$

Pour respecter l'approximation de Born-Oppenheimer il faut éviter que les fréquences des électrons et des noyaux se recouvrent. Pour cela il faut que la différence entre la fréquence minimale électronique ω_e^{min} et la fréquence maximale des noyaux ω_N^{max} soit grande. Puisque cette dernière est intrinsèque au système étudié, il est impossible de la modifier. Il faut donc trouver une valeur de ω_e^{min} pour éviter le recouvrement des spectres. Or, ω_e^{min} dépend de la différence énergétique

entre l'orbitale la plus haute occupée (BV) et la plus basse vacante (BC), ainsi que de la masse fictive μ :

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{\Delta E_{BV-BC}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2 - 21)$$

Si le gap est, lui aussi, intrinsèque au système étudié, il est toutefois possible de choisir une valeur de μ suffisamment petite pour prévenir tout recouvrement.

Pour la synthèse in silico de verres, afin de reproduire les processus de trempe et les périodes de mélange de phases, nous avons été amenés à utiliser la dynamique moléculaire.

2.2.2. Etude des défauts

Les cristaux parfaits sont formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire. Toutefois, ils ne se rencontrent jamais dans la nature. La présence et le nombre de défauts présents dans une structure cristalline dépendent du type de liaisons chimiques, de la pureté du cristal, de la méthode de synthèse et/ou des traitements subis. Ces défauts induisent généralement une modification de la structure électronique et donc des propriétés du matériau.

2.2.2.1. Nature des défauts

Il existe quatre types de défauts dans les cristaux : les défauts ponctuels que nous détaillerons par la suite, les défauts linéaires ou dislocations, les défauts surfaciques et les défauts volumiques. Les défauts ponctuels (Figure 2 - 13) sont des perturbations très localisées à l'échelle atomique et portent uniquement sur l'organisation des cristaux, ils ne concernent généralement qu'un site cristallin. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- **Lacune** : une unité cristalline (un atome ou un ion) est absente de la maille du réseau. Par la suite nous noterons ce défaut : V_{Xn}^q avec V (pour Vacancy en

anglais) correspondant à la lacune, X le nom de l'atome concerné, n le numéro appliqué au site cristallographique considéré et q la charge du défaut. (Figure 2 - 13 (b) et (c))

- **Substitution** : un atome de la maille est remplacé par un autre (étranger ou non). Si un atome occupe le site d'un autre atome du réseau, c'est une substitution dite 'antisite'. Nous noterons ce défaut : A_{Xn}^q avec A l'atome ajouté, X l'atome remplacé ; n le numéro appliqué au site cristallographique considéré et q la charge du défaut. (Figure 2 - 13 (d) et (e))
- **Interstitial** : un atome (étranger ou non) s'insère dans un espace vide du réseau cristallin. Nous écrirons ce défaut : I_X^q de la même façon qu'une lacune, mais avec I pour interstitiel à la place de V. (Figure 2 - 13 (f))

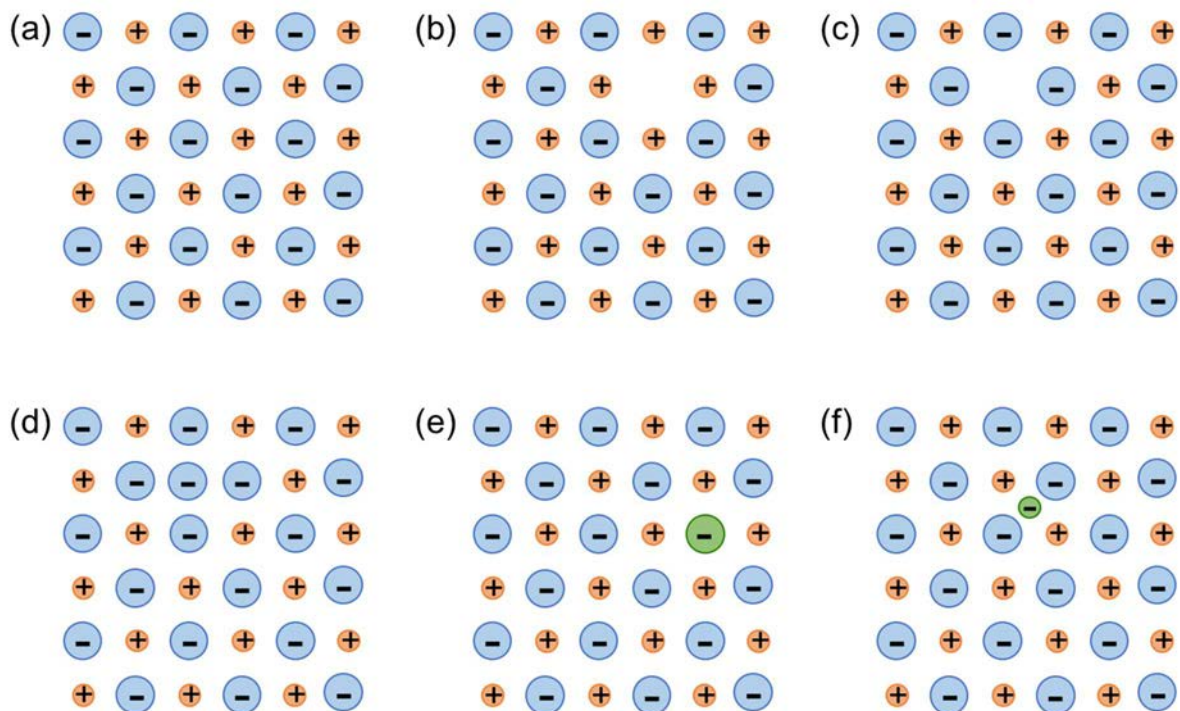


Figure 2 - 13 : Schéma des différents types de défaut possible dans un cristal, (a) cristal parfait, (b) lacune anionique : V_C^- , (c) lacune cationique : V_A^+ , (d) substitution de type antisite anionique : C_A^- , (e) substitution du cation par un atome X : X_C^- , (f) défaut interstitiel I_X^- . Notation avec C pour cation et A pour anion et X atome extérieur à la composition de base.

Dans notre cas, les atomes étrangers sont considérés comme des dopants puisqu'ils sont introduits volontairement afin de déterminer l'impact de leur présence.

2.2.2.2. Energie de formation

Pour envisager la synthèse d'une structure cristalline avec un défaut, nous devons savoir s'il est théoriquement possible. Pour cela, nous calculons l'énergie de formation du défaut dans la maille. En effet, créer un défaut implique une modification de l'énergie fondamentale du système et cette différence d'énergie est l'enthalpie de formation du défaut. Si cette enthalpie de formation est positive alors le défaut est stable et spontané. À l'inverse, si elle est négative alors le défaut ne se formera pas et deux phases cristallines de compositions différentes seront en présences.

La méthode DFT et le code de calcul choisi sont basés sur le principe de la répétition du motif à l'infini pour reproduire la périodicité de la structure. Afin de limiter l'interaction entre un défaut et sa réplique dans les mailles voisines, nous répétons la maille idéale optimisée plusieurs fois dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ainsi nous obtenons une maille étendue (aussi appelée *supercell* ou *supermaille*) dans laquelle est ajouté le défaut. Cela permet de diminuer les interactions entre les défauts des supermailles voisines et permet d'avoir un pourcentage de défaut dans la maille assez petit et proche de l'expérience.

Pour traiter les données et visualiser les énergies de formation des défauts les unes par rapports aux autres, nous utilisons le logiciel PyDEF²⁹ développé par le Dr C. Latouche à l'Université de Nantes dans l'équipe '*Matériaux pour l'optique, le photovoltaïque et le stockage*' de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Ce logiciel de post-traitement permet d'étudier la formation d'un défaut ponctuel dans un matériau semi-conducteur ou isolant.

Cette formation peut être vue comme une réaction d'échanges d'atomes et d'électrons entre une cellule hôte (c'est-à-dire une cellule de référence « parfaite ») et

des réservoirs atomiques et électroniques. L'énergie requise pour créer un défaut ponctuel D dans l'état de charge q est donc ^{30, 31, 32} :

$$E_{for}^{D,q}(\Delta E_F) = E_{tot}^{D,q} - E_{tot}^{hôte} + \sum_i n_i \mu_i + q(E_V^{hôte} + \Delta E_F) \quad (2 - 22)$$

Les deux premiers termes représentent la différence d'énergie entre la cellule avec défaut D de charge q et la cellule hôte. Le troisième terme représente l'énergie du réservoir atomique, avec n_i le nombre d'atome i et μ_i son potentiel chimique. Le quatrième terme de l'équation correspond au réservoir électronique, qui représente l'énergie des porteurs de charges dans le niveau de Fermi E_F . La formule peut être résumée selon la Figure 2 - 14.

$$E_{for}^{V_X^{+2}} = \left(\text{X} + \text{---} \text{e}^- \text{e}^- \text{---} E_F + \text{Cellule avec } h^+ h^+ \right) - \text{Cellule hôte}$$

$$E_{for}^{V_X^{+2}} = \left(\begin{array}{l} \text{Atome X} \\ \text{supprimé} \\ \text{de la cellule} \end{array} + \begin{array}{l} \text{2 e}^- \\ \text{au niveau} \\ \text{de Fermi} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Cellule avec} \\ \text{lacune de X} \\ \text{et deux trous} \end{array} \right) - \text{Cellule hôte} \\ \text{« parfaite »}$$

Figure 2 - 14 : Représentation schématique de l'énergie de formation du défaut de type lacune de X avec un état de charge 2-.

La structure de maille hôte est obtenue après une relaxation structurale des positions atomiques et des paramètres de maille, tandis que seules les positions atomiques sont optimisées dans les cellules avec défaut.

Pour obtenir le potentiel chimique μ_i de l'atome i , il est nécessaire de connaître μ_i^0 le potentiel chimique de l'espèce i dans sa configuration la plus stable et $\Delta\mu_i$ sa variation en fonction de l'atmosphère à laquelle est réalisée la synthèse.

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\mu_i \quad (2 - 23)$$

Ces potentiels chimiques des différentes espèces doivent être définis avant d'utiliser le logiciel de post-traitement.

Les calculs DFT et la formule de l'énergie de formation impliquent un certain nombre d'approximations, par conséquent il est indispensable de réaliser plusieurs corrections pour estimer précisément E_f :

- Correction du gap^{33, 34} : en effet, pour pallier la sous-estimation du gap par la GGA par rapport à l'expérience, nous comparons avec le gap calculé en utilisant une fonctionnelle hybride (GW0)³⁵. Celle-ci est plus précise mais plus coûteuse en temps de calcul, et donc réalisée uniquement dans la maille hôte. Ainsi, nous pouvons corriger la position de la BV et de la BC obtenue en GGA pour chaque maille avec défaut à partir de la position de la BV et de la BC de la maille hôte hybride, comme représenté Figure 2 - 15 (a), et telle que :

$$\Delta E_{V(corr)} = E_V^{GW0} - E_V^{GGA} \quad (2 - 24)$$

Cela conduit à une équation du réservoir électronique tel que :

$$q(E_V^{hôte} + \Delta E_F) = q(E_V^{hôte} + \Delta E_{V(corr)} + \Delta E_F) \quad (2 - 25)$$

- Malgré la multiplication de la maille, nous ne pouvons pas modéliser correctement un pourcentage de défaut très faible (correspondant à un défaut isolé) dans un semi-conducteur. Ainsi, il est nécessaire de réaliser des corrections des effets de taille dans les supermailles, tel que :
 - Le potentiel d'alignement³⁶ : dans un système comprenant un défaut et une charge, le potentiel électrostatique induit par les ions est modifié. Il est donc possible de calculer le potentiel d'alignement correspondant à la moyenne des potentiels ressentis par les atomes dans la cellule à une distance r du défaut, multipliée par la charge du défaut :

$$\Delta E_{PA} = q(\overline{V_{D,q}^r} - V_{hôte}^r) \quad (2 - 26)$$

- La correction de Makov-Payne^{36,37} : malgré la supermaille, un défaut risque de ressentir le potentiel électrostatique de ses images, comme illustré Figure 2 - 15 (b). Lany et Zunger³⁶ ont proposé une équation simplifiée de l'équation de Makov et Payne³⁷ pour corriger cet artefact, en prenant α_M la constante de Madelung, ϵ la constante diélectrique du matériau, L et c_{sh} des termes correctifs lié à la géométrie de la cellule :

$$\Delta E_{MP} = (1 + c_{sh}[1 - \epsilon^{-1}]) \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L} \quad (2 - 27)$$

- La correction de Moss-Burstein³¹ : des niveaux du défaut peuvent être localisés dans la BV ou la BC, et par conséquent les porteurs de charges peuvent se relaxer dans un état dit « perturbé » (PHS : Perturbed Host-State). Pour éliminer cet effet, il faut corriger le placement des niveaux (BV et BC) affectés et les porteurs de charges qui y sont localisés, Figure 2 - 15 (c).

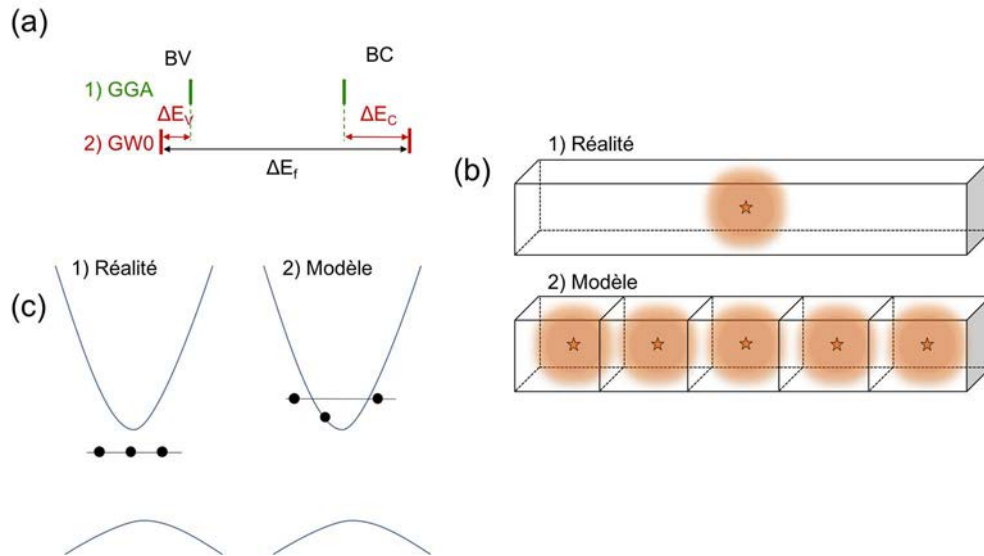


Figure 2 - 15 : Représentations des différentes corrections (a) du gap, (b) de Makov-Payne pour le potentiel électrostatique lié à la taille de la cellule et (c) de Moss-Burstein pour la relaxation perturbée des porteurs, ici en BC.

Pour un défaut sur un site cristallographique donné, les différents états de charge sont représentés sur le même graphique et les points où les énergies de deux états de charge sont égales définissent les « niveaux de transition ». Ils sont notés $\epsilon(q/q')$ avec $q' < q$ et définissent le niveau de transition pour lequel le défaut passe d'un

état de charge q à un état de charge q' . Pour contribuer au dopage du matériau, un défaut doit être stable dans un état de charge non neutre, pour injecter des porteurs de charges dans le matériau. De plus, s'il est possible d'avoir plusieurs états de charge pour un type de défaut, seul les défauts ayant l'énergie de formation positive la plus faible (en gras sur la Figure 2 - 16 (a)), par conséquent exothermique, vont se créer spontanément dans le matériau et sont donc envisageables pour les étapes suivantes. Les défauts ayant des enthalpies de formation négatives vont induire une limite de dopabilité, visible Figure 2 - 16 (b).

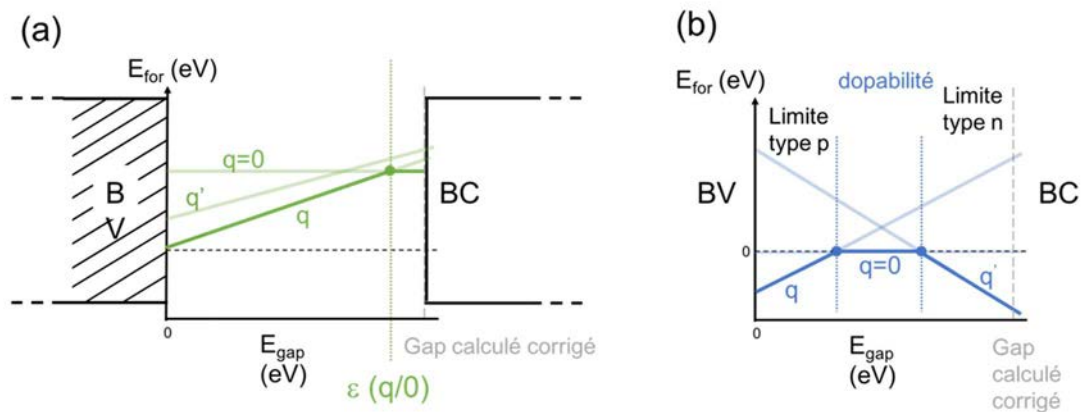


Figure 2 - 16 : (a) Représentation des énergies de formation de défauts, états de charge et niveaux de transition et (c) limite de dopabilité p et n

Un moyen clair de déterminer si un défaut engendre le dopage souhaité pour une application dans le PV, consiste à examiner la position des niveaux de transition.

- Si un défaut présente un niveau de transition $\epsilon(q/q')$ peu profond entre deux états de charge positifs ou neutres avec $q < q'$, cela signifie que, pour toute valeur de l'énergie de Fermi dans l'intervalle, proche du bord de la BC, le défaut sera dans un état de charge positif et participera donc au dopage de type n du matériau, comme schématisé en Figure 2 - 17 (b). Il s'agit alors d'un niveau donneur peu profond.

- Inversement, si un défaut a un niveau de transition $\epsilon(q/q')$ peu profond et est entre deux états de charge négatifs ou neutres tel que $q > q'$, alors ce défaut participe au dopage de type p du matériau. Dans ce cas, il s'agit d'un niveau accepteur peu profond, simplifié Figure 2 - 17 (c).

- Dans le cas où le niveau de transition est au milieu du gap, comme indiqué Figure 2 - 17 (a), alors ce niveau agit comme un centre de recombinaison, néfaste au transport.

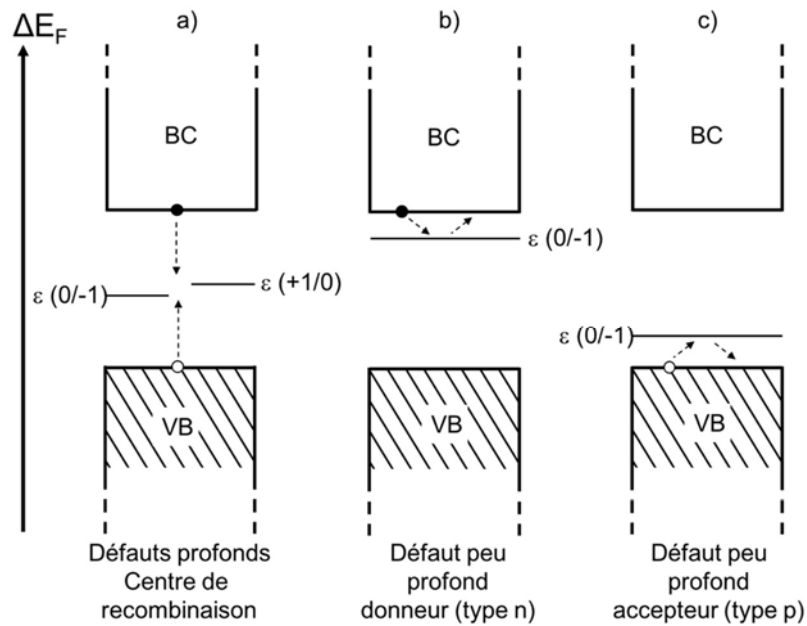


Figure 2 - 17 : Position des niveaux de transition des défauts dans le gap, (a) profond et induisent des centres de recombinaison, (b) niveau de transition peu profond de type n et (c) peu profond de type p.

2.2.3. Analyse des propriétés électroniques

L'ajout d'un défaut dans un système induit une modification de ses propriétés électroniques par rapport à la structure idéale. Par conséquent, les propriétés qui découlent de la structure électronique peuvent également varier. Nous allons maintenant décrire les outils nous permettant de vérifier l'influence de ces défauts.

2.2.3.1. Théorie du repliement des bandes

La théorie des bandes permet de rendre compte des propriétés électroniques d'un solide. Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie localisés. Lorsque le nombre d'atomes augmente, les niveaux d'énergies se subdivisent eux-mêmes en d'autres niveaux d'énergie très voisins, ce qui donne finalement des bandes d'énergie.

Comme expliqué précédemment (cf. 2.2.2.2) pour simuler un défaut dans un matériau nous utilisons le principe de la supermaille. Celle-ci va entraîner une difficulté supplémentaire au niveau de l'analyse de la structure de bandes. En effet, il y a un abaissement de la symétrie et la définition des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque n'est pas la même pour les structures hôte et avec défauts. De plus, l'utilisation d'une maille démultipliée dans l'espace direct entraîne un repliement des bandes sur elle-même dans l'espace réciproque. Le principe (Figure 2 - 18 (a)) et les structures de bandes d'une maille primitive à une maille quadruplée sont représentés Figure 2 - 18.

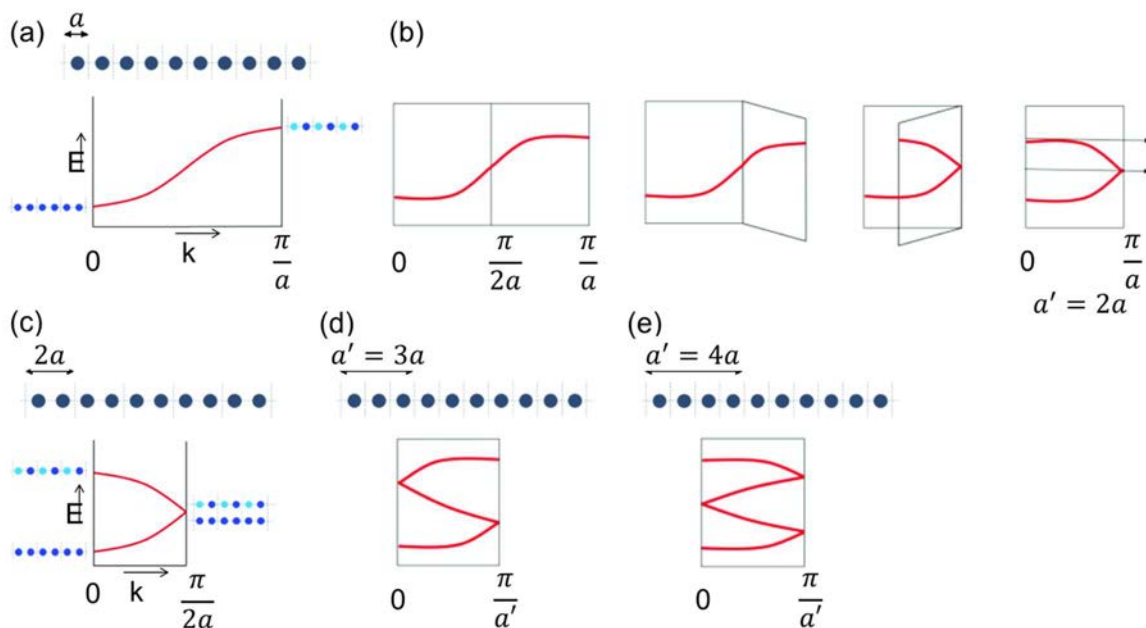


Figure 2 - 18 : Structure de bandes (a) pour un atome sur une chaîne : structure de bandes de la maille primitive, (b) technique de repliement pour la structure de bandes pour une maille doublée (b), (c) structure de bandes d'une maille triplée et (d) d'une maille quadruplée.

Afin de comparer les structures électroniques des matériaux avec et sans défauts, il est nécessaire de retranscrire la structure de bandes du composé avec défaut dans l'espace réciproque et la symétrie de la structure hôte. Il existe différentes méthodes pour déplier une structure de bande qui présentent toutes des avantages et des inconvénients.

La méthode utilisée ici, qui est probablement l'approche la plus intuitive, consiste à déplier manuellement la structure de bande. Pour réaliser ce dépliement nous utilisons le logiciel de post-traitement fold2Bloch³⁸, développé à l'Université de

Hamilton (Canada) au '*Department of Materials Science and Engineering*' par le Dr. Oleg RUBEL. Ce logiciel ajoute également à chaque point de symétrie un poids spectral sensible à la modification de la structure. Il définit la probabilité d'une particule (ici un électron ou un trou) de vecteur d'onde k , ajoutée ($\omega > 0$) ou retirée ($\omega < 0$) d'un système à avoir une énergie $\hbar\omega$. Ainsi, si le poids spectral est proche de 1, les électrons sont fortement en interaction, alors que si le poids spectral est proche de 0, les électrons sont indépendants et la structure électronique modifiée.

Pour compléter cette étude, un second outil a été exploité pour caractériser le taux de porteurs de charges localisés et délocalisés dans la maille. Il s'agit de l'IPR (Inverse Participe Ratio)³⁹, qui peut être formulé en utilisant la probabilité de l'amplitude de la fonction d'onde et sa valeur inverse χ^{-1} représente le volume dans lequel la fonction d'onde $\psi_i(r)$ est confinée, telle que :

$$\chi(E_i) = \frac{\int |\psi_i(r)|^4 dr}{[\int |\psi_i(r)|^2 dr]^2} \quad (2 - 28)$$

Il peut également être liée à la probabilité qu'un électron revienne dans le même état après un intervalle de temps infini⁴⁰ et est donc liée aux propriétés de transport. Pour une structure où les états de charge sont délocalisés, l'IPR est proche de zéro. Plus la valeur de l'IPR sera grande et plus les niveaux correspondant seront localisés.

2.2.3.2. Masse effective

La masse m_0 d'un électron libre est définie par l'accélération γ sous l'effet d'une force F appliquée :

$$F = m_0 \gamma \quad (2 - 29)$$

Or,

$$m_0 = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (2 - 30)$$

Dans le cas d'un porteur de charge (électron ou trou) dans un cristal, la masse est dite « effective » et notée m^* : m_e^* pour la masse effective de l'électron et m_h^* pour la masse effective du trou. La masse effective est utilisée pour décrire les porteurs de charges comme des particules indépendantes dont la masse varie, au lieu de porteurs de charges de masse fixée évoluant dans un potentiel donné. Par convention, la masse effective est notée en fonction de la masse d'un électron libre⁴¹ m_0 .

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la masse effective des porteurs de charges à partir de la structure de bandes, les plus couramment utilisées sont :

- **l'approximation parabolique** : c'est le cas classique. La BV et la BC sont approchées par des courbes paraboliques d'expression :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2 - 31)$$

où $E(k)$ est l'énergie d'un électron au vecteur d'onde k , E_0 une constante donnant l'énergie à l'extremum considéré, $\hbar$ la constante de Planck réduite.

Appliquées aux courbures de bandes, cette méthode n'est cependant pas applicable à tous les semi-conducteurs surtout lorsque les bandes de valence et de conduction sont trop plates et s'éloignent d'une tendance parabolique⁴².

- **la méthode des différences finies** : c'est la méthode couramment utilisée pour rechercher des solutions approchées d'équations aux dérivées partielles qui consiste à approximer un opérateur différentiel en remplaçant les dérivées de l'équation par des quotients différentiels. Cela peut aussi être vu comme un échantillonnage d'une fonction continue en plusieurs valeurs⁴³.

Une fois la masse effective des porteurs de charges déterminée, nous pouvons, de façon simple, accéder à la mobilité μ des électrons et des trous, avec τ le temps de relaxation moyen entre deux collisions de porteurs et q la charge élémentaire du porteur, par le modèle de Drude⁴⁴ :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (2 - 32)$$

2.2.4. Analyse des propriétés physiques

2.2.4.1. Propriétés de transport

Pour comprendre et quantifier le transport électronique à l'échelle atomique, la DFT est généralement utilisée. Elle peut donner un résultat exact pour une conductance linéaire car la réponse linéaire est une propriété de l'état fondamental⁴⁵. Cependant, lorsque la conductance n'est pas linéaire, les approximations découlant de la DFT et de l'utilisation d'un modèle de Kohn-Sham pour décrire la structure électronique posent problème⁴⁶.

Pour modéliser des systèmes dans lequel un transport d'électrons est possible nous utilisons une version du code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)⁴⁷ appelé TranSIESTA. La méthode est basée sur l'utilisation de fonctions de Green hors équilibre (NEGF), construites à l'aide de la DFT et obtenues à partir d'une densité électronique donnée. Une nouvelle densité est calculée en utilisant le formalisme NEGF, qui ferme le cycle auto-cohérent DFT-NEGF⁴⁸. Il est alors possible de calculer les propriétés de transport électronique, en utilisant un second module nommé tbTrans (pour tight-binding Transport)⁴⁸.

Pour obtenir des propriétés de transport, il faut modéliser un système atomique fini et l'insérer entre deux électrodes semi-infinies. Ces électrodes doivent être suffisamment épaisses pour ne pas être perturbées par la présence de courants électroniques traversant la région de diffusion, c'est-à-dire qu'elles doivent être considérées en équilibre local. A contrario, si les électrodes ne sont pas en équilibre les unes avec les autres, la partie centrale acquiert une densité électronique non équilibrée. En appliquant une différence de potentiel $V_1 - V_2$ entre les deux électrodes, les potentiels chimiques ne vont plus être alignés avec le niveau de Fermi du matériau.

Étant donné que $\mu_1 > \mu_2$ les électrons vont se mouvoir uniquement dans la seule direction de 1 vers 2, impliquant que :

$$\mu_1 - \mu_2 = -e(V_1 - V_2) \quad (2 - 33)$$

Cela fait apparaître une distribution électronique hors-équilibre, et entraîne la création d'un courant I , fonction du courant V appliqué, et qui permet de tracer un diagramme IV.

Dans un cas général, la résistance d'un conducteur n'est pas une constante, mais peut dépendre de la tension appliquée ou du courant qui traverse le matériau. Pour un tel conducteur, le diagramme IV ne présente pas de dépendance linéaire. Dans notre cas, pour simplifier, nous considérerons le matériau PV comme un conducteur ohmique, c'est-à-dire un matériau de résistance R constante définie comme le rapport entre le potentiel électrique V et le courant I correspondant, tel que :

$$R = \frac{I}{V} \quad (2 - 34)$$

Ainsi la pente de la courbe IV correspond à l'inverse de la résistance. Par la suite il est possible de remonter à la résistivité électrique ρ , en ayant S la section perpendiculaire au potentiel appliqué et L la longueur du fil considéré sans les électrodes :

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (2 - 35)$$

Dans un conducteur ou un semi-conducteur, la capacité du matériau dépend de la présence de canaux de conduction qui transportent les porteurs de charges d'un point à l'autre du matériau. Ces canaux représentent le nombre d'états au niveau de Fermi contribuant au transport électronique, et limitant la conductance G . En d'autres termes, cette variable compte le nombre de bandes accessibles dans le domaine d'énergie alors considéré. La fonction de transmission représente la conductivité G du matériau, permettant d'extraire le nombre de canaux de conduction.

2.2.4.2. Propriétés optiques

Pour valider les hypothèses de structures et de comportements des SC modélisés, il est intéressant de simuler les propriétés optiques de ces matériaux.

Nous calculons la fonction diélectrique, qui dépend du vecteur d'onde k et de la fréquence ω . Elle comprend une partie imaginaire et une partie réelle :

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (2 - 36)$$

Les deux parties ne sont pas indépendantes et sont reliées par la relation de causalité de Kramers-Kronig⁴⁹.

Pour atteindre une grandeur mesurable expérimentalement, une des voies possibles est d'utiliser la réflexion. Ainsi la loi de Fresnel nous donne :

$$R = \left| \frac{n_0 - (n - ik)}{n_0 + (n - ik)} \right|^2 \quad (2 - 37)$$

En considérant que R est le coefficient de réflexion, n l'indice de réflexion et k le vecteur d'onde, nous avons :

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad (2 - 38)$$

soit :

$$R = \left| \frac{n_0 - \sqrt{\varepsilon}}{n_0 + \sqrt{\varepsilon}} \right|^2 \quad (2 - 39)$$

2.3. Conclusion

Dans ce second chapitre nous avons présenté les méthodes de synthèses et les voies de caractérisations utilisées dans le cadre de cette thèse. Nous avons fourni plusieurs techniques pour définir la structure d'un verre et détaillé les procédés de caractérisations possibles des cellules solaires. D'un autre côté, nous avons recensé les approches ab-initio qui vont être utilisées dans la suite de ces travaux de thèse. Nous avons explicité la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que les concepts derrière la recherche de défauts.

Bibliographie

¹X. Zhang, Y. Xu, Q. Shen, B. Fan, X. Qiao, X. Fan, H. Yang, Q. Luo, L. Calvez, H. Ma, M. Cathelinaud, J.-J. Simon, 'Enhancement of charge photo-generation and transport via an internal network of Sb₂Se₃/Cu₂GeSe₃ heterojunctions' *Journal of Material Chemistry A*, 2014, 2 (40), p17099-17106 ; DOI: 10.1039/c4ta03491k

²P. Kelly, R. Arnell, 'Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications' *Vacuum*, 2000, 56 (3), p159-172 DOI : 10.1016/S0042-207X(99)00189-X

³ a/ A. Yang, M. Zhang, L. Li, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang, D. Tang, 'Ga-Sb-S Chalcogenide Glasses for Mid-Infrared Applications' *Journal of American Ceramic Society*, 2016, 99 (1), p12–15 ; DOI: 10.1111/jace.14025

b/ Q. Jiao, G. Li, L. Li, C. Lin, G. Wang, Z. Liu, S. Dai, T. Xu, Q. Zhang, 'Effect of gallium environment on infrared emission in Er³⁺-doped gallium-antimony-sulfur glasses' *Scientific Reports*, 2017, 7, p41168 ; DOI: 10.1038/srep41168

⁴E. Le Bourhis, P. Gadaud, J.-P. Guin, N. Tournier, X. Zhang, J. Lucas, T. Rouxel, 'Temperature dependence of the mechanical behaviour of a GeAsSe glass' *Scripta Materialia*, 2011, 45 (3), 317-323 ; DOI: 10.1016/S1359-6462(01)01034-X

⁵ a/ R. Mackenzie, 'Differential thermal analysis' *Physicochemical Methods of Mineral Analysis*, 1975, p389-420 ; DOI: 10.1007/978-1-4684-2046-3_10

b/ L. Whiting, M. Labean, S. Eadie, 'Evaluation of a capillary tube sample container for differential scanning calorimetry' *Thermochimica Acta*, 1988, 136, p231-245 ; DOI: 10.1016/0040-6031(88)87443-4

c/ D.E.G. Jones, R.A. Augsten 'Evaluation of systems for use in DSC measurements on energetic materials' *Thermochimica Acta*, 1996, 286 (2), p355-373 ; DOI: 10.1016/0040-6031(96)02927-9

⁶R. Jenkins, R. Snyder, 'Introduction to X-ray Powder Diffraction' Wiley Interscience, 1996

⁷N. Broll, 'Technique de l'ingénieur' Études de structure et caractérisations, 1996, 108

⁸ a/ N. Dekkers, H. Lang, 'Differential Phase Contrast in STEM' *Optik*, 1974, 41 (4), p452-456

b/ M.R. McCartney, P. Kruit, A. Buist, M. Scheinfein, 'Differential phase contrast in TEM' *Ultramicroscopy*, 1996, 65 (3-4), p179-186 ; DOI: 10.1016/S0304-3991(96)00068-X

⁹E. Hayes, D. Cnats, V. Rots, 'Integrating SEM-EDS in a sequential residue analysis protocol: Benefits and T challenges' *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2019, 23, p116–126 ; DOI: 10.1016/j.jasrep.2018.10.029

¹⁰R. Smith, G. Sandly, 'An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness,' *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 1922, Vol. 1, p623–641 ; DOI: 10.1243/PIME_PROC_1922_102_033_02

¹¹L. Cormier, 'La structure des verres étudiée par diffraction de neutrons', *Journal de Physique IV France*, 2003, Vol. 111, p187-210 ; DOI: 10.1051/jp4:2002823

¹²G. Tourand. 'Diffraction et ordre local dans les amorphes. Cas des neutrons thermiques' *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.631-636. DOI : 10.1051/rphysap:01977001205063100

- ¹³J. Lee, J. Yi, W. Lee, Y. Choi, ‘Broken chemical order in Ge-Sb-Se glasses for use as infrared-transmitting lenses’ Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 456, p27-32 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.036
- ¹⁴M. Olivier, J. Tchahame, P. Nemec, M. Chauvet, V. Besse, C. Cassagne, G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, V. Nazabal, ‘Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of $(\text{GeSe}_2)_{(100-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses’. Optical Materials Express, 2014. 4 (3), p525-540 ; DOI: 10.1364/OME.4.000525
- ¹⁵L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, Y. Guo, A. Schulte, B. Campbell, B. Ferreira, S. Martin, ‘Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$ ’ Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(10), p1788-1794 ; DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.08.090
- ¹⁶E. Baudet, C. Cadinaud, A. Girard, E. Rinnert, K. Michel, B. Bureau, V. Nazabal, ‘Structural analysis of RF sputtered Ge-Sb-Se thin films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies’ Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 444, p64-72 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.017
- ¹⁷P. Nemec, B. Frumarová, M. Frumar, ‘Structure and properties of the pure and Pr^{3+} -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Se}_{70}$ and $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_5\text{Se}_{65}$ glasses’ Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 270 (1-3), p137-146 ; DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00066-1
- ¹⁸ a/ A. Taylor, ‘Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy’ 1992, 2nd edition, Vol. 1, editors M.P. Seah, D. Briggs., published by Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK ; DOI: 10.1002/jctb.280530219
b/ K. Siegbahn, K. Edvarson, ‘ β -Ray spectroscopy in the precision range of $1 : 10^5$ ’ Nuclear Physics. 1956, 1 (8), p137–159 ; DOI: 10.1016/S0029-5582(56)80022-9
- ¹⁹A. Lecomte, V. Nazabal, D. Le Coq, L. Calvez, ‘Ge-free chalcogenide glasses based on Ga-Sb-Se and their stabilization by iodine incorporation’ Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 481, p543–547 ; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.046
- ²⁰L. Valdes, ‘Resistivity measurements on germanium for transistors’, Proceedings of the I.R.E., 1954, 2nd edition, Vol. 42 (2), published by IEEE, p 420-427 ; DOI: 10.1109/JRPROC.1954.274680
- ²¹W. Beadle, J. Tsai, R. Plummer, ‘Quick reference manual for silicon integrated circuit technology’ 1985, published by John Wiley & Sons, New York ; ISBN-10: 0471815888
- ²²T. Clarysse, D. Vanhaeren, ‘Impact of probe penetration on the electrical characterization of sub-50 nm profiles’ Journal of Vacuum Science and Technology B, 2001, 20(1), p459-466 ; DOI: 10.1116/1.1432965
- ²³F. Lindholm, J. Fossum, E. Burgess, ‘Application of the superposition principle to solar-cell analysis’ IEEE Transactions on electron devices, 1979, 26 (3), p165–171 ; DOI: 10.1109/T-ED.1979.19400
- ²⁴ a/ J. Perdew, Y. Wang. ‘Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy’ Physical Review B, 1992, 45 (23), p13244-13249 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244
b/ J. Perdew, A. Zunger, ‘Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems’ Physical Review B, 1981, 23 (10), p5048–5079 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048
c/ D. Ceperley, B. Alder, ‘Ground state of the electron gas by a stochastic method’ Physical Review Letters, 1980, 45 (7), p566–569 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566
d/ P. Hohenberg, W. Kohn ‘Inhomogeneous electron gas’ Physical Review, 1964, 136 (3B), p864-871 ; DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

-
- ²⁵J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, ‘Generalized Gradient Approximation made simple’ *Physical Review Letter*, 1996, 77 (18), p3865-3868 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- ²⁶S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, S. Krieg, ‘A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu’ *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132, p154104 ; DOI: 10.1063/1.3382344
- ²⁷B. Alder, T. Wainwright, ‘Phase transition for a hard sphere system’ *Journal of Chemical Physics*, 1957, 27 (5), p1208–1209 ; DOI: 10.1063/1.1743957
- ²⁸R. Car, M. Parrinello, ‘Unified approach for Molecular Dynamics and density functional theory’ *Physical Review Letters*, 1985, 55 (22), p2471–2474 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.2471
- ²⁹ a/ E. Péan, J. Vidal, S. Jobic, C. Latouche, ‘Presentation of the PyDEF post-treatment python software to compute publishable charts for defect energy formation’ *Chemical Physics Letters*, 2017, 671, p124-130 ; DOI: 10.1016/j.cplett.2017.01.001
b/ A. Stoliaroff, S. Jobic, C. Latouche, ‘PyDEF 2.0: An easy to use post-treatment software for publishable charts featuring a graphical user interface’ *Journal of Computational Chemistry*, 2018, 39 (26), p2251-2261 ; DOI: 10.1002/jcc.25543
- ³⁰S. Zhang, J. Northrup, ‘Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion’ *Physical Review Letters*, 1991, 67 (17), p2339–2342 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.2339
- ³¹S. Lany, A. Zunger, ‘Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs’ *Physical Reviews B*, 2008, 78 (23), p235104 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.78.235104
- ³²C. Persson, Y-J. Zhao, S. Lany, A. Zunger, ‘n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂’ *Physical Reviews B*, 2005, 72 (3), p035211; DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035211
- ³³S. Lany, A. Zunger, ‘Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors’ *Physical Reviews B*, 2005, 72 (3), p035215 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035211
- ³⁴D. Segev, A. Janotti, C. Van de Walle, ‘Self-consistent band-gap corrections in density functional theory using modified pseudopotentials’ *Physical Review B*, 2007, 75 (3), p035201 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.75.035201
- ³⁵F. Hüser, T. Olsen, K. Thygesen, ‘Quasiparticle GW calculations for solids, molecules, and two-dimensional materials’ *Physical Review B*, 2013, 87 (23), p235132 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.87.235132
- ³⁶ a/ S. Lany, A. Zunger, ‘Accurate prediction of defect properties in density functional supercell calculations’ *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, 17 (8), p084002 ; DOI: 10.1088/0965-0393/17/8/084002
b/ C. Freysoldt, J. Neugebauer, C. v.d.Walle ‘Fully Ab-initio finite-size corrections for charged-defect supercell calculations’ *Physical Review Letters*, 2009, 102 (1), p016402 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.016402
- ³⁷G. Makov, M. Payne ‘Periodic boundary conditions in ab initio calculations’ *Physical Review B*, 1995, 51 (7), p4014–4022 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.51.4014

-
- ³⁸ a/ O. Rubel, A. Bokhanchuk, S. Ahmed, E. Assmann ‘Unfolding the band structure of disordered solids: from bound states to high-mobility Kane fermions’ *Physical Review B*, 2014, 90 (11-15), p115202 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.90.115202
b/ V. Popescu, A. Zunger ‘Effective band structure of random alloys’ *Physical Review Letters*, 2010, 104 (23), p236403 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.236403
- ³⁹C. Pashartis, O. Rubel, ‘Localization of electronic states in III-V semiconductor alloys: A comparative study’ *Physical Review Applied*, 2017, 7 (6), p064011 ; DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.064011
- ⁴⁰B. Kramer, A. MacKinnon, ‘Localization: Theory and experiment’ *Reports Progress in Physics*, 1993, 56 (12), p1469 ; DOI: 10.1088/0034-4885/56/12/001
- ⁴¹W. Harrison, ‘Electronic Structure and the properties of Solids’ 1980, published by W. Freeman and Compagny, San Francisco, ISBN 0-486-66021-4
- ⁴²N. Ashcroft, N. Mermin, ‘Solid State Physics’ 1976, published by Holt, Rinehart and Winston, New York, Chapter 12 ; DOI: 10.1002/piuz.19780090109
- ⁴³J. Laflamme Janssen, Y. Gillet, S. Poncé, A. Martin, M. Torrent, X. Gonze, ‘Precise effective masses from density functional perturbation theory’ *Physical Review B*, 2016, 93 (20-15), p205147 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.93.205147
- ⁴⁴P. Drude, ‘Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte’ *Annalen der Physik* 1900, 308 (11), p369–402 ; DOI : 10.1002/andp.19003060312
- ⁴⁵R. Martin, ‘Electronic structure: Basic theory and practical methods’ 2004, published by Cambridge University Press, ISBN: 9780521782852
- ⁴⁶ a/ G. Stefanucci, S. Kurth, ‘Steady-State density functional theory for finite bias conductances’ *Nano Letters*, 2015, 15 (12), p8020–8025 ; DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03294
b/ P. Schmitteckert, F. Evers, ‘Exact ground state density-functional theory for impurity models coupled to external reservoirs and transport calculations’ *Physical Review Letters*, 2008, 100 (8), p086401 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.086401
c/ H. Mera, Y. Niquet, ‘Are Kohn-Sham conductances accurate?’ *Physical Review Letters*, 2010, 105 (21), p216408 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.216408
- ⁴⁷J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal ‘The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation’ *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14 (11), p2745-2779 ; DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302
- ⁴⁸ a/ N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, M. Brandbyge, ‘Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next- generation TranSIESTA’ *Computer Physics Communications*, 2017, 212, p8–24 ; DOI: 10.1016/j.cpc.2016.09.022
b/ M. Brandbyge, J-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, ‘Density-functional method for non-equilibrium electron transport’ *Physical Review B*, 2002, 65 (16), p165401 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165401
- ⁴⁹R. de L. Kronig, ‘On the theory of the dispersion of X-rays’ *Journal of the Optical Society of America*, 1926, 12 (6), p547-557 ; DOI: 10.1364/JOSA.12.000547

Chapitre 3 : Introduction au cristal

Avant de modéliser les propriétés de transport associées au matériau photovoltaïque Sb_2Se_3 , nous allons étudier ses propriétés structurales. De ce fait, la modélisation du composé non fauté (sans défaut) nous permettra de définir les conditions calculatoires. Ensuite nous pourrons étudier les effets structuraux et électroniques induits par la présence de défauts intrinsèques et extrinsèques.

3.1. Etat de l'art

3.1.1. Structure expérimentale

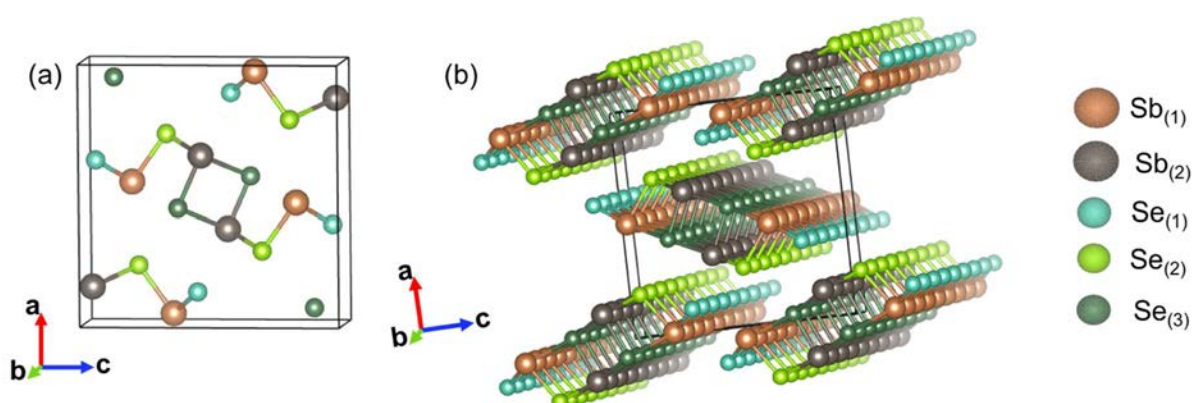
La structure du cristal Sb_2Se_3 a été étudiée pour la première fois par Dönges¹ en 1950. Il reporte une morphologie en aiguilles, toutes orientées dans une même direction. Il démontre une symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm . Dans cet article, Dönges insiste sur le fait que Sb_2Se_3 est isostructural au cristal Sb_2S_3 avec une augmentation des paramètres de maille du fait de la plus grande taille du sélénium comparé au soufre (Tableau 3 - 1). La maille unitaire de Sb_2Se_3 contient, comme le Sb_2S_3 , respectivement deux et trois sites cristallographiques inéquivalents de Sb et Se.

Par la suite, les positions atomiques ont été affinées par DRX^{2,3} en reprenant le travail de Dönges. Ainsi, le cristal Sb_2Se_3 est décrit comme cristallisant dans le groupe d'espace Pnma (No. 62) dans le type de structure stibnite, comme illustré à la Figure 3 - 1. Ce matériau est parfois décrit dans le groupe d'espace Pbnm , en intervertissant les directions b et c de la maille.

Tableau 3 - 1 : Dimensions et volumes de Sb_2Se_3 et Sb_2S_3 .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Sb_2Se_3 ¹	11,5(8)	3,9(8)	11,6(8)	538,31
Sb_2Se_3 ²	11,6(2)	3,96(2)	11,7(7)	541,87
Sb_2S_3 ⁴	11,2(0)	3,8(3)	11,2(8)	483,86

La cellule conventionnelle, illustrée sur la Figure 3 - 1 (a), contient 20 atomes, et peut être décrite avec un motif central Sb_2Se_3 en maillon, après application des opérations de symétries qui donne naissance à quatre motifs Sb_2Se_3 . Chaque motif constitue un ruban se propageant selon la direction b , comme illustré en Figure 3 - 1 (b). Les deux sites d'antimoine sont représentés en marron clair, noté par la suite $Sb_{(1)}$, et marron foncé, noté $Sb_{(2)}$. Et les trois sites de sélénium sont respectivement en bleu noté $Se_{(1)}$, vert noté $Se_{(2)}$, et vert foncé noté $Se_{(3)}$.



D'un point de vue structural, les motifs de Sb_2Se_3 sont créés par alternance de sélénium et d'antimoine Figure 3 - 2.

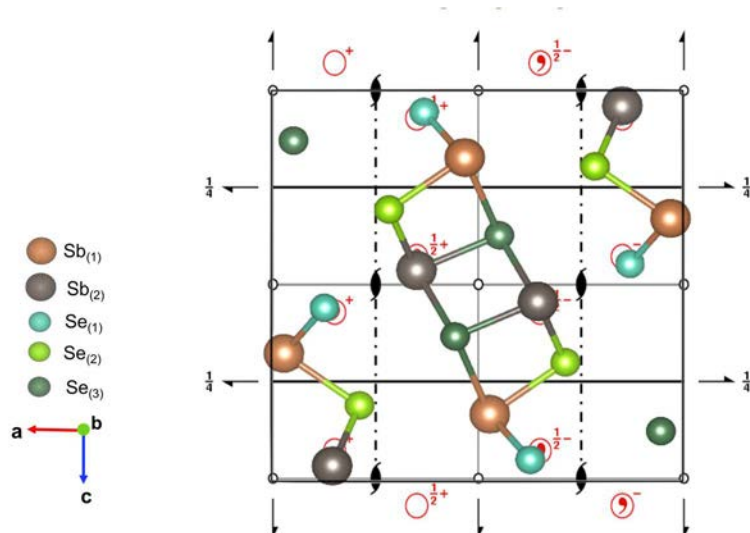


Figure 3 - 2 : Maille de Sb_2Se_3 sur les éléments de symétrie du groupe d'espace $Pnma$ (n°62).

Dans un premier temps, en considérant uniquement les distance de liaisons courtes ($d < 3 \text{ \AA}$) illustré en Figure 3 - 3 (a), nous pouvons décrire $Sb_{(1)}$ comme penta-coordiné : avec deux $Se_{(1)}$ (un de la maille et un de la maille voisine), deux $Se_{(3)}$ (un de la maille et un de la maille voisine) et un $Se_{(2)}$ (de la maille). De la même manière $Sb_{(2)}$, qui se trouve au centre du motif, est également penta-coordiné, avec deux $Se_{(2)}$ (de la maille et de la voisine) et trois $Se_{(3)}$ (un de la maille, son image par symétrie et un de la maille voisine). Les éléments de symétrie du groupe d'espace $Pnma$ conduisent ainsi au motif en maillon, représentée en Figure 3 - 2.

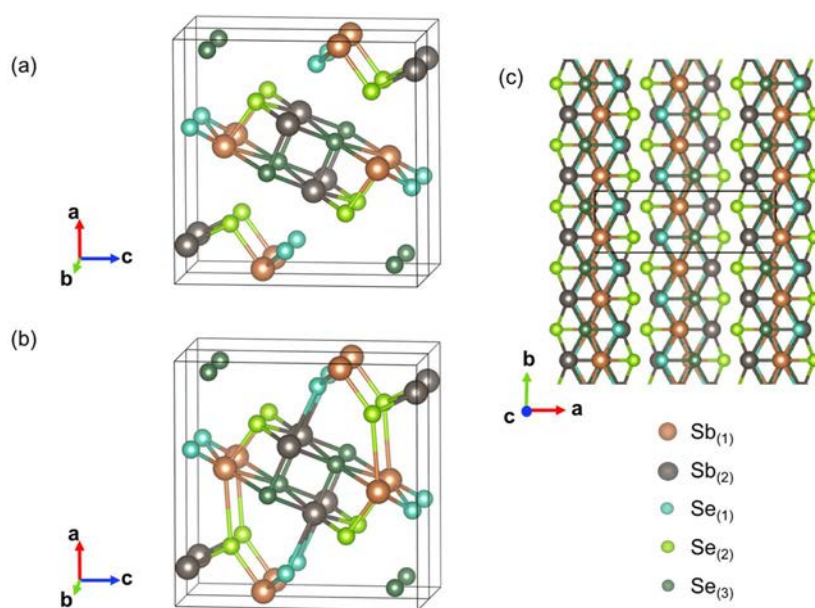


Figure 3 - 3 : (a) Maille primitive doublée selon l'axe b pour des distances $Sb-Se$ inférieur à $3,1 \text{ \AA}$, (b) maille primitive doublée selon l'axe b pour des distances $Sb-Se$ supérieur à $3,1 \text{ \AA}$, (c) couche lamellaire selon l'axe b .

Dans le cas où l'on considère des liaisons longues ($d_{\text{Sb-Se}} > 3 \text{ \AA}$) comme en Figure 3 - 3 (b), $\text{Sb}_{(1)}$ est hexa-coordiné et présente une liaison supplémentaire avec un $\text{Se}_{(1)}$ appartenant à un autre motif de la même maille. $\text{Sb}_{(2)}$ est hepta-coordiné, en étant lié à deux $\text{Sb}_{(1)}$ de plus : un d'un autre motif de la même maille et le second son image dans la maille voisine. Par conséquent les $\text{Sb}_{(1)}$ ont une liaison de moins que les $\text{Sb}_{(2)}$, ce qui témoigne de la présence d'une paire d'électrons libres sur ces antimoine.

Si nous ne regardons que les distances courtes, les motifs sont connectés selon la direction de l'axe b pour laquelle la structure est en couche lamellaire avec un ruban Sb_4Se_6 infini, visible en Figure 3 - 3 (c)

Il existe également 3 sites de sélénium cristallographiquement inéquivalents. Ils sont tous les trois tri-coordinés à longue distance mais avec un environnement différent, visible sur la Figure 3 - 4. De plus, à courte distance le $\text{Se}_{(1)}$ est bi-coordiné, le $\text{Se}_{(2)}$ tri-coordiné et le $\text{Se}_{(3)}$ reste tétra-coordiné.

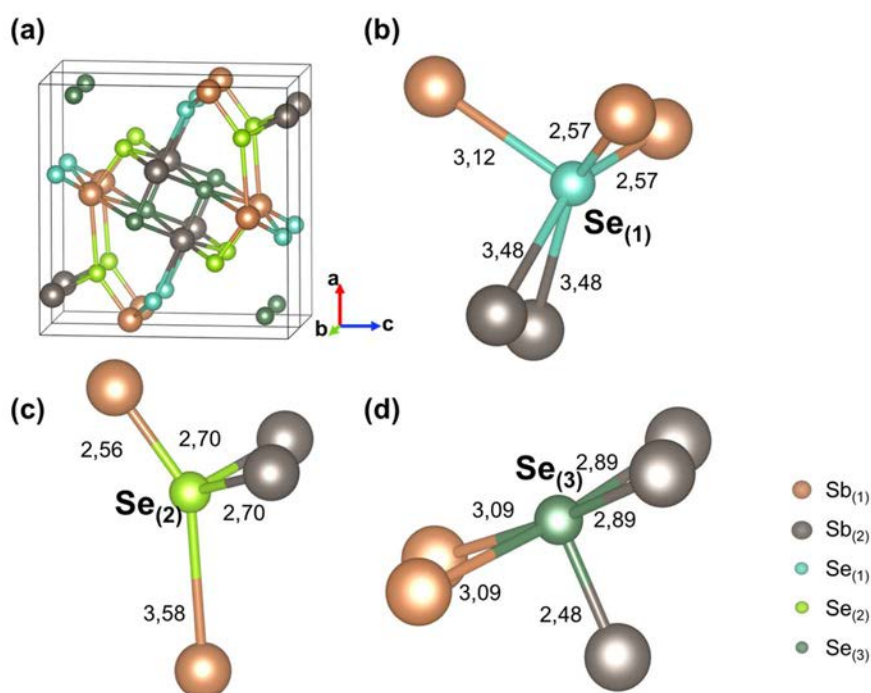


Figure 3 - 4 : (a) Maille primitive doublée selon l'axe b, environnement de (b) $\text{Se}_{(1)}$, (c) $\text{Se}_{(2)}$ et (d) $\text{Se}_{(3)}$.

3.1.2. Choix de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Afin de reproduire par le calcul les propriétés de Sb_2Se_3 , il est nécessaire de définir un ensemble de paramètres de calculs pour se rapprocher de la propriété recherchée. Dans notre cas, nous les définirons en fonction des paramètres de maille expérimentaux, ainsi que du gap électronique. Dans cette thèse, nous utiliserons le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) pour nos calculs DFT⁵. Une série d'optimisation de géométrie sera réalisée en relaxant les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille, pour différentes fonctionnelles, puis en optimisant la description de l'espace réciproque (grille de points k) et la description de la base (énergie de coupure).

La fonctionnelle d'échange et corrélation est à choisir précisément en fonction du système étudié. En effet dans notre cas nous comparerons une approche de type LDA avec une approche de type GGA PBE⁶ (Perdew, Burke et Ernzerhof), et deux fonctionnelles hybrides HSE⁷ (Heyd, Scuseria et Ernzerhof) et PBE0 (également nommée PBE1PBE)⁸.

La Figure 3 - 5 représente la déviation des paramètres de maille (a , b et c) de Sb_2Se_3 , définies par Voustas⁹, pour les quatre fonctionnelles précédemment nommées. Les optimisations n'entraînent aucune modification structurale du motif précédemment défini, seul un léger déplacement des atomes induisant une légère variation de la maille est observé. L'écart important entre la théorie et l'expérience, quelle que soit la fonctionnelle, peut être expliqué par la présence de la paire libre d'électrons sur le $\text{Sb}_{(1)}$ qui génère des interactions faibles entre les rubans. Ces interactions faibles sont mal décrites par les quatre fonctionnelles. Cependant, en ajoutant une correction de van der Waals, de type DFT-D3 basée sur la méthode de Grimme¹⁰, alors le paramètre a est beaucoup mieux explicité. Le paramètre b est lui aussi amélioré contrairement à c qui s'écarte de la valeur expérimentale. Par conséquent, le cristal Sb_2Se_3 présente des liaisons faibles de type vdW dans les directions a et b correspondant respectivement aux motifs et aux couches lamellaires, contrairement à la direction c . Le temps de calcul pour une optimisation de géométrie avec une fonctionnelle HSE met 100 fois plus de temps qu'une fonctionnelle PBE avec

la correction de vdW, pour les mêmes conditions de calculs. De plus, l'ajout d'un terme correctif de type à un calcul HSE s'avère inutile car le coût en temps de calcul est beaucoup trop important et ne sera que prolonger sachant que ce terme correctif est post-optimisation. Ainsi, d'après ces optimisations, la fonctionnelle PBE avec une correction de vdW semble la plus adaptée à notre matériau.

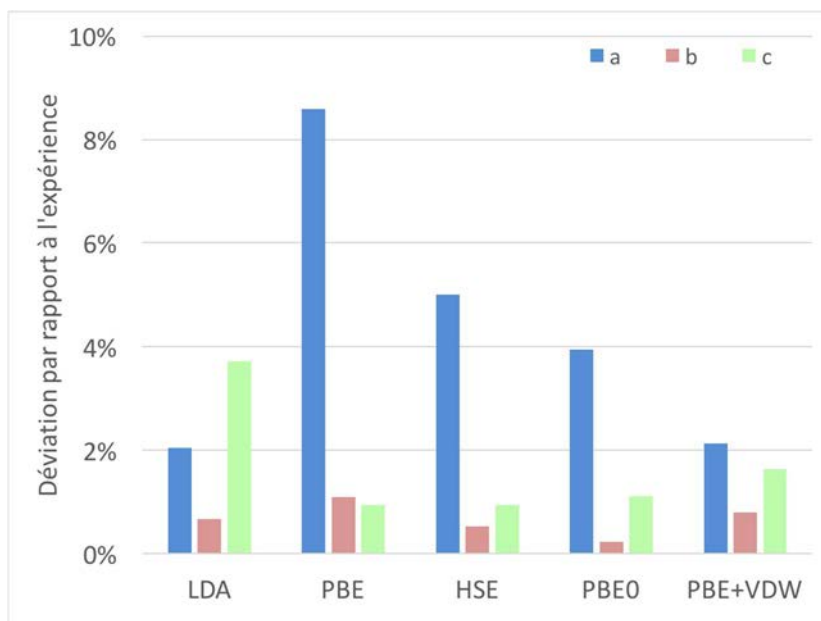


Figure 3 - 5 : Déviations des paramètres de maille de Sb_2Se_3 selon la fonctionnelle utilisée par rapport aux paramètres expérimentaux (a bleu, b rouge et c vert).

Il est cependant nécessaire de vérifier les propriétés électroniques du cristal selon la fonctionnelle utilisée, pour valider notre hypothèse précédente. Un calcul de densité d'états est réalisé pour chaque fonctionnelle et la valeur de chaque gap est présenté dans le Tableau 3 - 2. Les gaps sont à comparer avec précaution à celui du gap expérimental car il s'agit d'un gap optique alors que nous calculons un gap électronique.

Comme nous l'avons remarqué pour les optimisations de géométrie, il est beaucoup plus coûteux en temps d'utiliser les fonctionnelles hybrides HSE ou PBE0. De plus PBE avec le terme correctif de vdW est plus rapide que PBE seul, ce qui est surprenant et inattendu puisque la correction est post-optimisation.

Tableau 3 - 2 : Comparaison des gaps en eV et temps de calcul de la DOS en heures pour les différentes fonctionnelles.

	Exp	LDA	PBE	HSE	PBE0	PBE+vdW
Gap (eV)	1,20	1,01	0,78	1,06	1,02	0,94
Temps de calcul (h)	/	0,6	1,2	80	72	0,4

Plusieurs autres fonctionnelles ont également été testées, mais aucun résultat n'a été concluant pour notre étude. En considérant à la fois les déviations des paramètres de maille lors des optimisations ainsi que le gap calculé, la fonctionnelle PBE avec correction de vdW apparaît comme le meilleur compromis pour l'étude de ce composé.

Nous utiliserons par la suite, sauf contre-indication dans le paragraphe, la fonctionnelle PBE avec une correction des forces de vdW basé sur la méthode de Grimme DFT-D3, notée PBE-GD3, pour toutes les optimisations de géométrie, DOS et autres calculs.

3.2. Cristal parfait de Sb_2Se_3

3.2.1. Paramètres de calculs

Le code VASP utilise pour décrire les atomes, la méthode des ondes planes projetées¹¹ (PAW : Projector Augmented-Wave method), c'est-à-dire que le système électronique est traité dans sa totalité (électrons de cœurs et de valence). Ainsi la fonction d'onde est décrite en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels, pour les électrons de cœur, et à base d'ondes planes linéaires, pour les états de valence. Avec cette méthode, le nombre d'ondes planes peut être infini. Pour minimiser le temps de calcul ainsi que l'erreur d'approximation, seules les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à une valeur appelée : « énergie de coupure » seront prises en compte. Plus l'énergie de coupure sera grande et plus le calcul sera précis. Pour gagner en temps de calcul, nous avons établi un critère de convergence sur l'énergie lors des optimisations de 10^{-4} eV.

Ainsi nous réalisons une série d'optimisations de géométrie en démarrant d'une énergie de coupure de 200 eV, comprise entre celle des deux atomes, définies par les pseudo-potentiels (respectivement pour Sb et Se : 172,069 eV et 211,555 eV) puis une augmentation par pas de 50 eV jusqu'à 500 eV est effectuée. Compte-tenu que l'énergie fondamentale du système obtenue pour une énergie de coupure de 500 eV est la plus précise, elle sera prise comme référence E_0 . La Figure 3 - 6 représente la différence entre l'énergie fondamentale du système E_{min} pour chaque énergie de coupure et E_0 , ainsi que le temps de calcul pour chaque optimisation. Si l'augmentation du temps de calcul est linéaire avec celle de l'énergie de coupure, la différence des énergies tend vers zéro à partir de 350 eV. À cette énergie, avec une différence d'énergie de 0,004 %, nous considérons ce paramètre comme suffisant pour obtenir un système correctement décrit, avec un temps de calcul raisonnable (10 min).

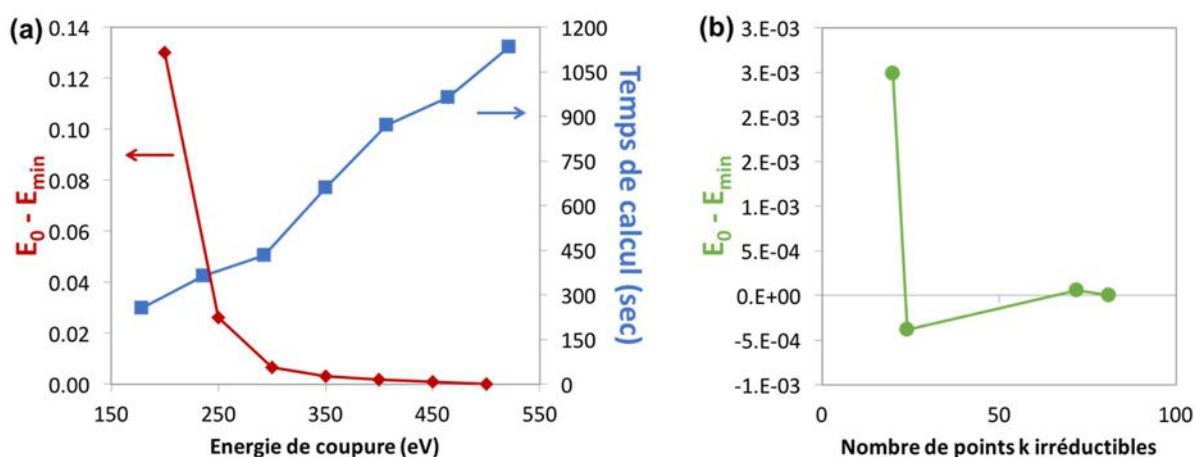


Figure 3 - 6 : (a) Énergies fondamentales E_{min} moins l'énergie fondamentale la plus basse E_0 en fonction de l'énergie de coupure (losange rouge) et temps de calcul correspondant (carré bleu), (b) $E_{min}-E_0$ en fonction du nombre de points k (rond vert).

Pour finir le choix des paramètres de calculs, nous réalisons une étude similaire en variant la grille de points k . Celle-ci est découpée selon la méthode Monkhorst Pack (MP) : ce choix est basé sur les études théoriques¹² de Sb_2Se_3 . Les découpages choisis sont 3x9x3, 4x12x4, 5x15x5 et 6x18x6 ce qui donne par symétrie respectivement 20, 24, 72 et 81 points k irréductibles. Le calcul, à 24 points k irréductibles, permet d'atteindre une énergie du système inférieure à celle obtenue pour un découpage plus précis (6x18x6). Nos calculs suivants seront réalisés avec cette dernière grille.

3.2.2. Interactions

Nous pouvons maintenant utiliser ces paramètres pour représenter la COHP (crystal orbital Hamilton population), ou la COOP (crystal orbital overlap population) comme sur la Figure 3 - 7 (a). Celle-ci ne renseigne que la nature des liaisons dans le cristal Sb_2Se_3 .

$$B_{AB} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} p\text{COHP}_{AB}(E) dE \quad (3 - 1)$$

L'intégration de la COHP (noté pCOHP) jusqu'au niveau de Fermi permet d'obtenir B_{AB} , le caractère de liaison entre les atomes A et B. Cette grandeur permet d'introduire la fonction de distribution pondérés aux liaisons¹³ (BWDF : Bond-weighted distribution function) telle que :

$$\text{BWDF} = \sum_{B>A} [\delta(r - |r_{AB}|) \times B_{AB}] \quad (3 - 2)$$

La BWDF nous permet de prendre connaissance de la force de distribution des distances inter-atomiques dans Sb_2Se_3 . Ainsi, pour une distance précise entre deux atomes, le coefficient négatif démontre une interaction attractive alors que s'il est positif il s'agira d'une interaction répulsive. Les couleurs des tirets sont associées aux liaisons représentées sur la Figure 3 - 7 (c).

La Figure 3 - 7 (a) montre qu'il n'y a pas d'interaction liante Sb-Sb à courte distance. En effet, la première interaction entre deux antimoine est à longue distance (4,02 Å), répulsive. Les atomes de sélénium présentent un comportement identique avec une première interaction à 4,018 Å, également répulsive. Par opposition, il existe plusieurs interactions attractives importantes entre Sb et Se pour des distances comprises entre 2,5 et 4 Å, dont cinq avec de fortes intensités pour des distances inter-atomiques inférieures ou égales à 3,02 Å. Nous remarquons que ces cinq liaisons correspondent au motif principal de Sb_2Se_3 dans le plan *ac*

La COOP, Figure 3 - 7 (b), contrairement à la COHP, permet d'évaluer les interactions de liaisons par contributions énergétiques, plutôt que par chevauchements

orbitales. Par définition, les valeurs négatives indiquent les liaisons liantes tandis que les valeurs positives indiquent des liaisons antiliantes, et une valeur nulle caractérise une interaction non-liante. Nous tracerons uniquement les COHP ayant des interactions attractives, déterminées précédemment avec la BWDF, c'est-à-dire les inter-atomiques Sb-Se. Pour faciliter la compréhension, les liaisons envisagées entre les atomes sont triées par sites d'antimoine cristallographiquement inéquivalents et sont associées aux couleurs des liaisons de la Figure 3 - 7 (d). Les COHP des interactions autour des deux Sb inéquivalents sont similaires, c'est-à-dire que les interactions sont liantes autour du gap et sont antiliantes pour des niveaux profonds en énergie. Comme dans la Figure 3 - 7 (a), les cinq liaisons de distances inférieures ou égales à 3 Å ont les plus fortes interactions. Les liaisons de distances supérieures à 3 Å le sont également mais avec une intensité plus faible, voire nulle pour une distance supérieure à 3,5 Å.

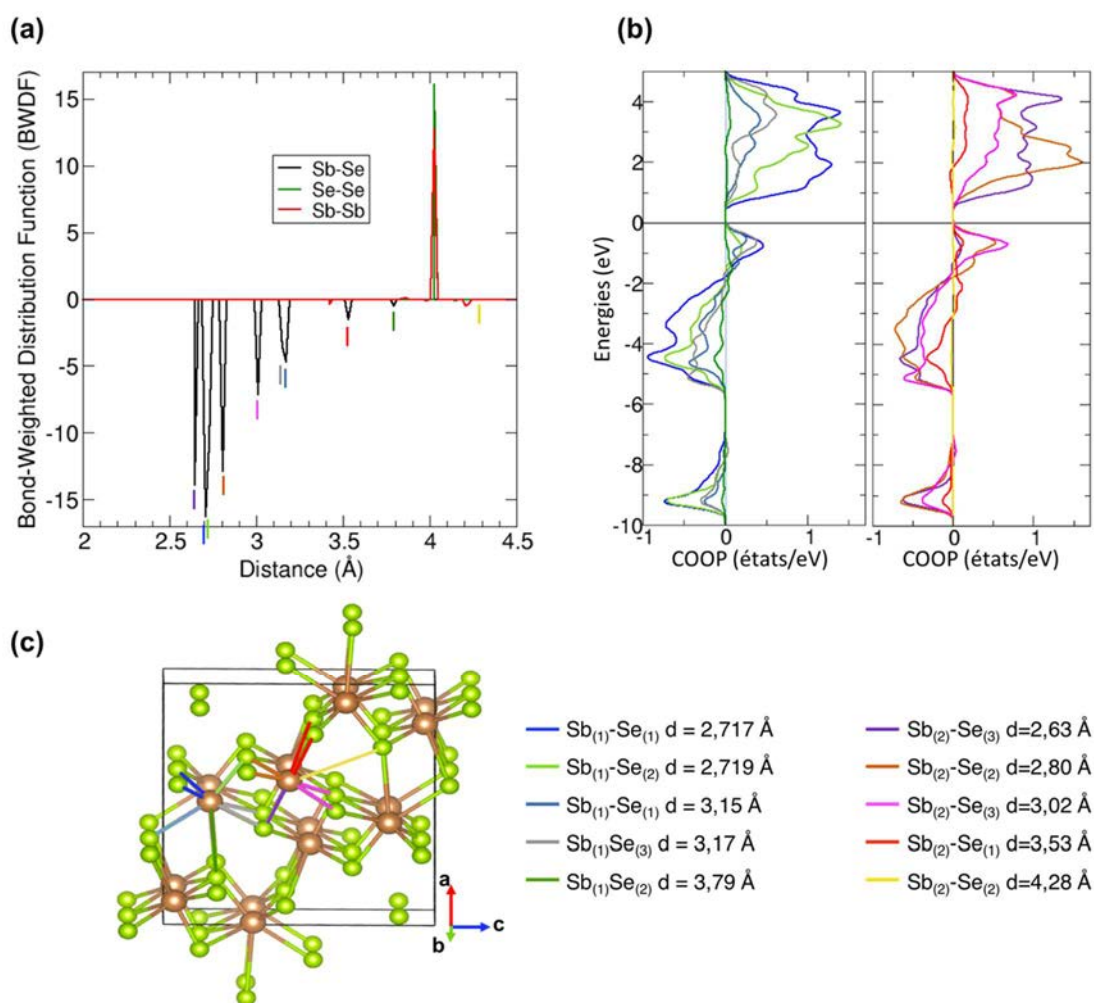


Figure 3 - 7 : (a) Fonctions de distribution pondérées aux liaisons, (b) COHP autour des liaisons Sb-Se courtes et longues, (c) positions des liaisons correspondantes.

Toutes ces informations sur les interactions entre les différents sélénium et antimoine nous permettent de conclure sur l'existence d'un ruban $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ avec de fortes liaisons liantes à l'intérieur du ruban (dans le plan ac) et dans la direction des couches lamellaires de ruban (direction c). De plus les interactions faibles entre les antimoine et les sélénium de rubans voisins (dans le même plan ac) participent à maintenir l'équilibre de la structure.

3.3. Propriétés électroniques

Nous considérerons à présent la structure de bandes du composé non fauté (Figure 3 - 8 (a)). Cette structure de bandes présente des zones de fortes dispersions le long des chemins Γ -Z et Γ -Y dans l'espace réciproque. Ces dispersions correspondent dans l'espace direct au plan (bc) , (voir Figure 3 - 8 (c)) dans lequel les rubans se propagent. Nous observons également un gap électronique légèrement indirect de 0,77 eV. Comme prévu avec l'utilisation de la GGA, il est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale d'environ 1,2 eV¹⁴. Le long du chemin Γ -X nous relevons une zone de faible dispersion ; ce fait est attendu à cause de la répercussion des faibles interactions entre les rubans dans la direction a .

La projection de la densité d'états (DOS : Density of States) sur les orbitales atomiques, Figure 3 - 8 (b), montre que la bande de valence provient principalement des orbitales de sélénium, alors que la bande de conduction présente un caractère mixte d'antimoine et de sélénium. Pour surmonter le problème de la sous-estimation de la bande interdite, un calcul plus précis de type GW0 a été effectué sur la géométrie PBE-GD3, donnant une valeur de gap de 1,24 eV. Cet élargissement du gap correspond à un abaissement de la BV de -0.11 eV et une augmentation de +0.32 eV de la BC.

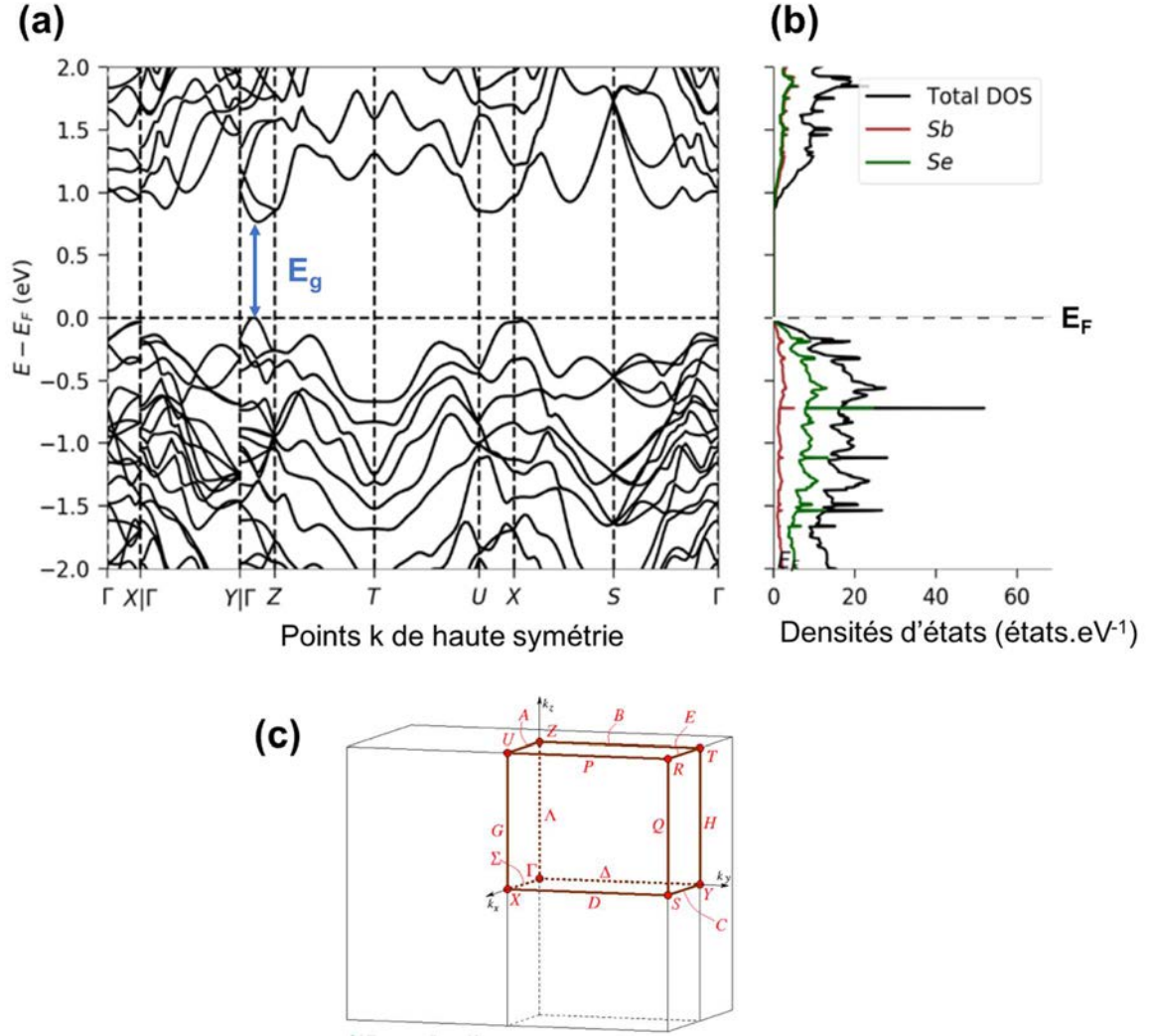


Figure 3 - 8 : (a) Structure de bandes entre les points de haute symétrie de Sb_2Se_3 , (b) Densité d'état projeté sur les orbitales atomiques (NB : Le niveau de Fermi est ramené à 0 eV dans les figures a et b), (c) Vecteurs k pour le groupe d'espace $Pnma$.

3.3.1. Mise en place des calculs de transport

Avant d'aborder le calcul des propriétés de transport, il nous a fallu définir les conditions de calculs pour le code SIESTA. En effet le logiciel tranSIESTA est basé sur les mêmes sources que SIESTA. Contrairement à VASP, le code SIESTA utilise des bases numériques strictement localisées et non des ondes planes, ce qui en fait un code pertinent pour calculer les propriétés d'un système fini de type moléculaire, et non périodique. La stratégie consiste à définir les valeurs optimales du rayon de confinement des pseudo-orbitales atomiques et du rayon de coupure des ondes planes, respectivement nommés Energy Shift (ES) et Meshcutoff (MC) dans SIESTA.

L'objectif visé est de reproduire le plus fidèlement possible la structure de bandes issue des calculs VASP. Nous réaliserons un ensemble d'optimisations de géométrie, avec différents paramètres.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3 - 9. Les paramètres par défaut de SIESTA, (Figure 3 - 9(a)), fournissent une structure de bandes similaire à celle de VASP, mais avec une mauvaise description du gap dans la direction qui nous intéresse pour le calcul de transport (Γ -Z) : la BC se déplace légèrement vers Γ et le gap diminue. En augmentant la valeur de EC, (Figure 3 - 9 (b)), l'erreur sur le gap est accrue et le minimum de la BC est davantage proche du point Γ . À contrario, en réduisant EC (Figure 3 - 9 (c)), l'accord entre VASP et SIESTA est meilleur, avec un gap situé au même endroit bien que relativement inférieur.

Le second critère de concordance entre VASP et SIESTA à considérer est la taille de la maille, avec un écart maximum considéré comme acceptable de 2%. Pour ce calcul (Figure 3 - 9 (c)), les paramètres de maille a et c sont bien inférieurs à 2 %, ce qui n'est pas le cas pour b . En diminuant encore EC (Figure 3 - 9 (d)), si la structure de bandes ne présente aucun changement comparé au calcul précédent pour les bandes au voisinage du gap, elle diverge pour les niveaux profonds en énergie. De plus le paramètre de maille c n'est pas suffisamment amélioré pour satisfaire à notre critère de 2 %. L'ajout de la correction DFT-D3 (Figure 3 - 9 (e)) nous conduit à des paramètres de maille admissibles, cependant le minimum de la BV se rapproche de Γ , réduisant ainsi le gap.

Finalement, avec de faibles EC et MC, (Figure 3 - 9 (f)), le gap est identique en position et énergie à celui obtenu via VASP et les paramètres de maille respectent notre critère défini ultérieurement de 2 %. De plus le temps de calcul est réduit d'un tiers par rapport au calcul avec les paramètres par défaut, ce qui est un avantage non négligeable.

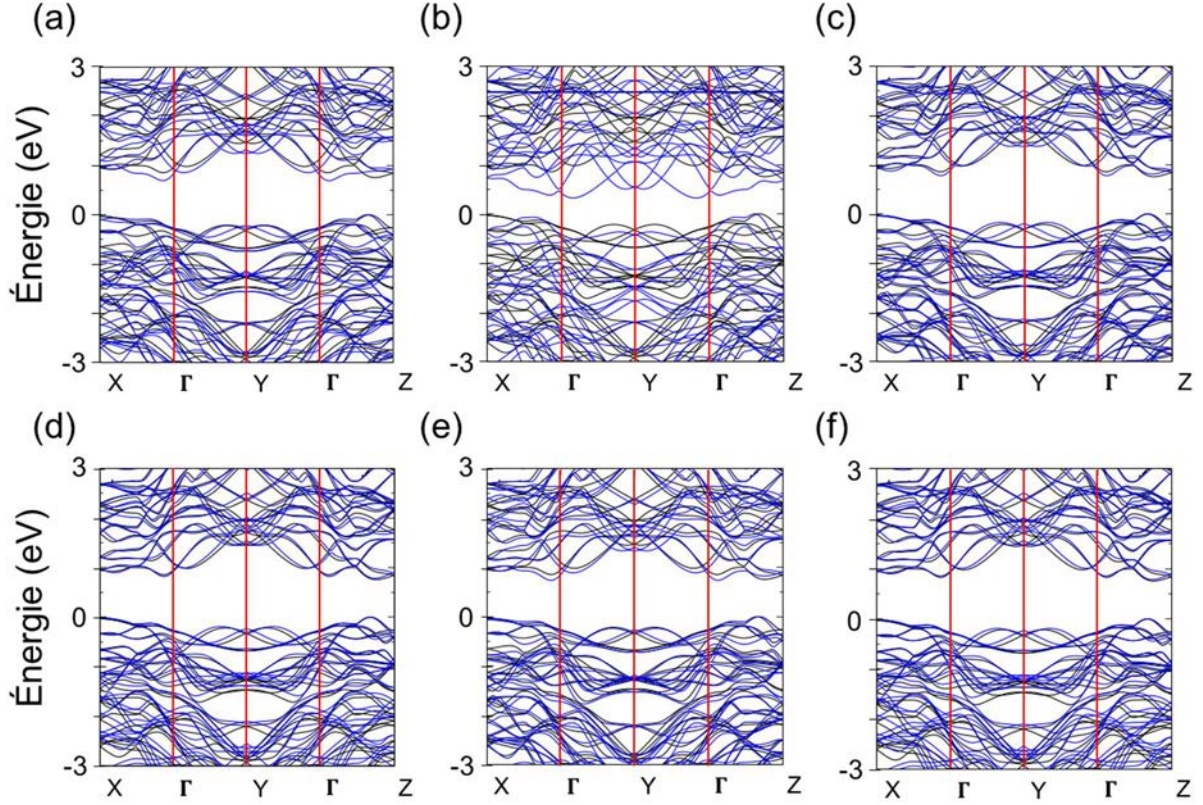


Figure 3 - 9 : Comparaison des structures de bandes VASP (noir) et SIESTA (bleu) en modifiant les paramètres EC et MC de SIESTA, (a) EC = 0,02 Ry et MC = 500 Ry, (b) ES = 0,04 Ry et MC = 500 Ry, (c) EC = 0,015 Ry et MC = 500 Ry, (d) EC = 0,01 Ry et MC = 500 Ry, (e) EC = 0,01 Ry et MC = 500 Ry et correction de Grimme D3, (f) EC = 0,01 Ry et MC = 200 Ry.

3.4. Simulations des propriétés optoélectroniques de Sb_2Se_3

3.4.1. Propriétés optiques

L'étude structurale de Sb_2Se_3 a clairement mis en évidence une forte anisotropie, avec des liaisons fortes dans le plan (bc) et faible selon la direction a . Or, Sb_2Se_3 joue le rôle de matériau absorbeur au sein des dispositifs PV. Il est donc crucial de considérer les conditions d'absorption de la lumière afin d'avoir un rendement quantique le plus haut possible. La Figure 3 - 10 représente le spectre de réflexion de Sb_2Se_3 selon que l'angle d'absorption de l'interface avec l'air se fasse selon les axes cristallographiques a , b ou c de la maille orthorhombique.

Trois zones sont distinguables sur ce spectre :

- De 0 à 5 eV, où l'absorption est de 50 % selon l'axe *a* et 70 % selon l'axe *c*
- De 10 à 20 eV, dans laquelle l'absorption est similaire quel que soit l'axe considéré
- De 5 à 10 eV, la diminution du spectre de réflexion indique une absorption caractéristique de la lumière pour les chalcogènes.

Nous pouvons noter une forte anisotropie en accord avec celle déduite de la structure atomique. Plus précisément l'absorption est plus forte selon *b* et *c* que selon *a*. Pour maximiser l'absorption dans un dispositif de capture de lumière, il convient de faire cristalliser Sb_2Se_3 avec les plans de cristaux (100) perpendiculairement à la lumière entrante, et donc selon *a*.

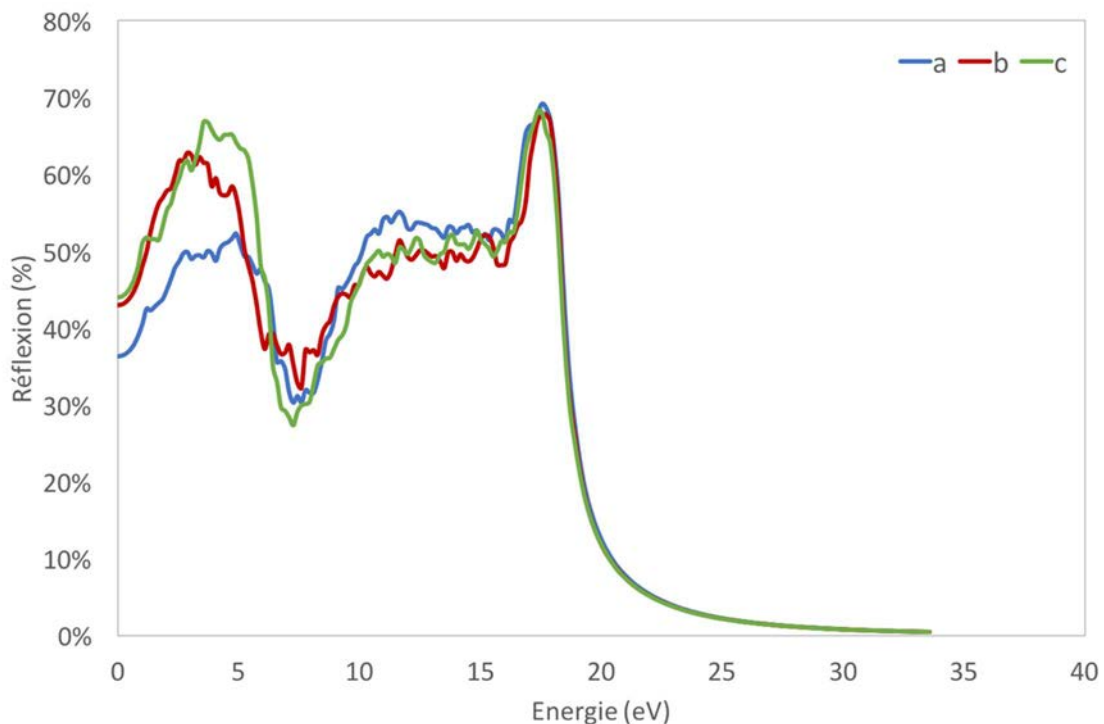


Figure 3 - 10 : Spectre de réflexion optique calculé en PBE0-D3.

3.4.2. Propriétés de transport électronique

Afin de déterminer la vitesse de propagation des électrons dans le matériau, nous calculons la probabilité de propagation des porteurs de charges. Pour cela, nous partons de la création des électrodes de trois mailles de Sb_2Se_3 sans défaut pour aller jusqu'au dispositif sans défaut (Figure 3 - 11) contenant 13 mailles au total, pour réaliser un spectre de transmission.

Il faut préalablement définir la direction dans laquelle s'effectue ce transport, un calcul est réalisé pour chaque possibilité (chaque direction est représentée Figure 3 - 12) dans la même gamme d'énergie de -2 eV à +2 eV.

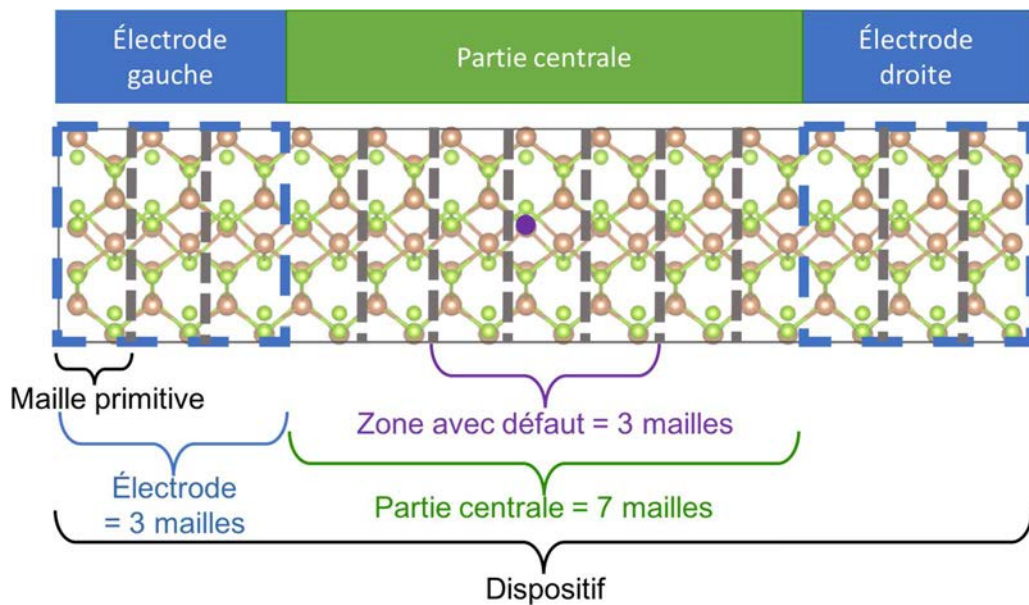


Figure 3 - 11 : Schématisation du dispositif modélisé pour le calcul des propriétés de transport par maille.

Selon la direction a , (Figure 3 - 12 (a)), les rubans de Sb_2Se_3 sont distants de 4,28 Å, impliquant de faibles interactions. La direction b , (Figure 3 - 12 (b)), est celle des rubans $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$, comme expliqué en 3.2.2. Les interactions entre les antimoine et sélénium de deux rubans alignés dans cette direction sont fortement liantes. Dans la direction de l'axe c , (Figure 3 - 12 (c)), les interactions inter-rubans sont faibles à courtes distances.

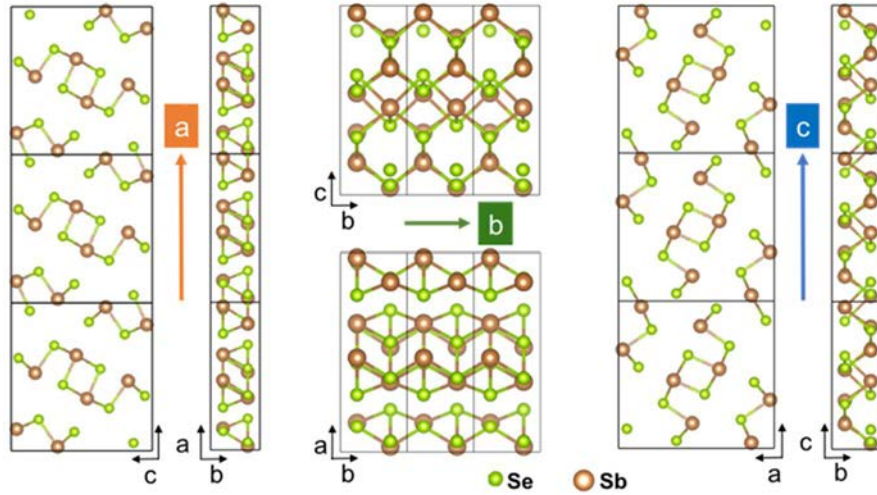


Figure 3 - 12 : Directions considérées pour calculer les transmissions, selon l'axe a , b ou c .

Comme supposé en regardant la structure, le spectre de transmission au centre de la Figure 3 - 13 correspondant au transport selon l'axe b , est le plus élevé. Dans les directions a et c , celui-ci est extrêmement faible ($< 10^{-35}$) et ne permet pas d'apporter d'information sur les propriétés de transport. Nous pouvons donc rapidement conclure en visualisant les spectres de transmissions calculés, Figure 3 - 13, qu'il existe une orientation de transport préférentielle selon b , comme supposé préalablement.

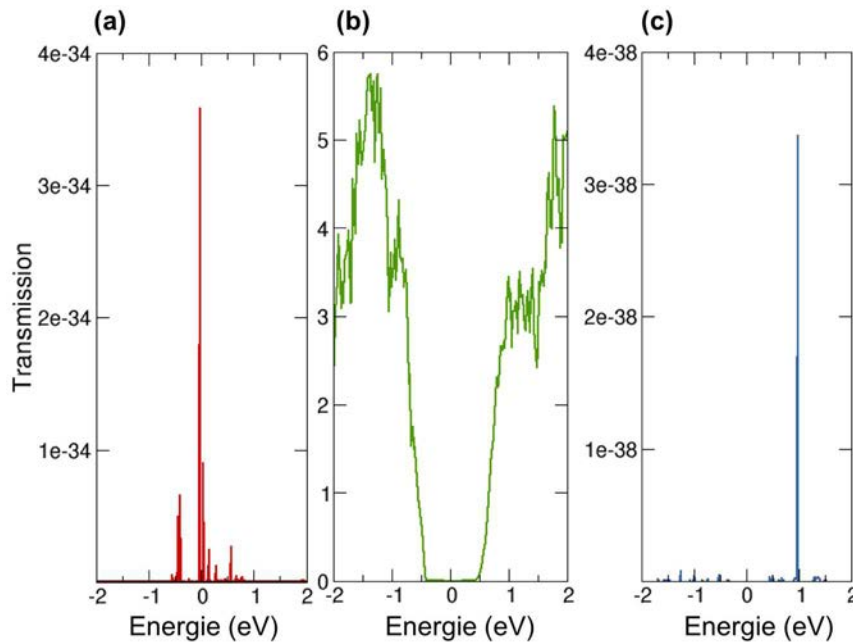


Figure 3 - 13 : Spectre de transmission en fonction de l'énergie selon la direction du transport considérée : axe a (rouge), axe b (vert) et axe c (bleu).

3.4.3. Transmission

En comparant le spectre de transmission dans la direction b et la structure de bandes correspondante sur la Figure 3 - 14, nous constatons que la bande interdite en énergie, visible dans la structure de bandes (entre -0.4 eV et +0.4 eV) ne permet pas de transmission dans cette fenêtre d'énergie. Le maximum de transmission atteint 6 et correspond au nombre de canaux de conduction normalisé qui représente le nombre d'états au niveau de Fermi et contribuant au transport électronique pour le matériau cristallisé sans défaut. Dans notre cas, le système dans lequel est mesuré le transport contient sept cellules primitives, ce qui ne correspond pas exactement aux nombres de canaux de conductance. Nous avons donc déplacement de moins d'un porteur de charge par maille primitive au maximum.

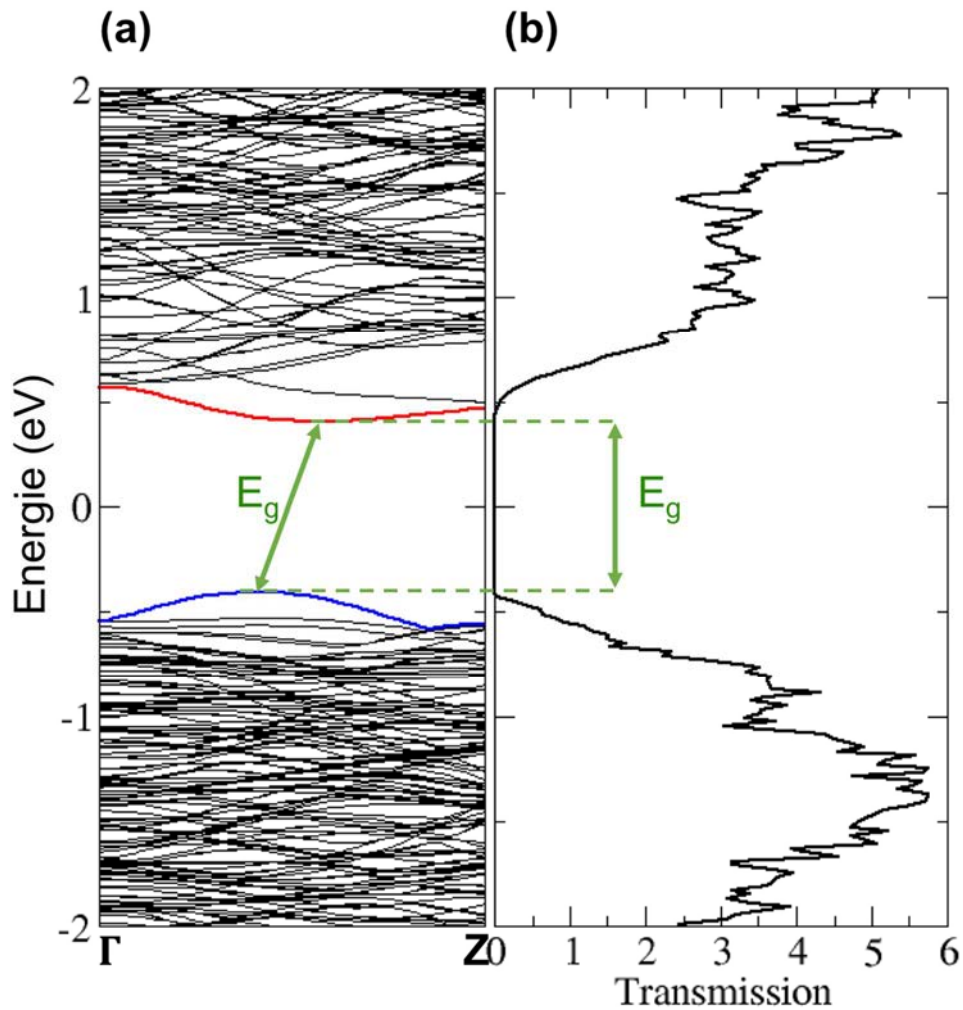


Figure 3 - 14 : (a) Structure de bandes et (b) transmission entre -2 et +2 eV pour Sb₂Se₃.

3.4.3.1. Courbe IV et résistance

En injectant une différence de potentiel à travers le dispositif, nous obtenons des valeurs de courant qui permettent de tracer la courbe IV ((Figure 3 - 15 (a)). Le courant devient non-nul ($I > 10^{-4} \mu\text{A}$) à partir d'un potentiel appliqué de 750 mV. Compte-tenu du pas de calcul de 100 mV, l'allure de la courbe au-delà de 400 mV n'est pas linéaire (Figure 3 - 15 (a)). Par conséquent pour l'estimation de la résistance du matériau, nous appliquerons la loi d'Ohm dans la zone la plus linéaire. Pour comparer avec la valeur expérimentale de la résistivité, de $10^{10} \Omega.\text{cm}$, nous nous positionnons à la valeur du courant imposé expérimentalement de $1.10^{-5} \mu\text{A}$. Nous obtenons alors une résistance de $40.10^9 \Omega$. Pour pouvoir corrélérer ce résultat à l'expérience il faut atteindre la valeur de la résistivité. Cependant, cette valeur étant dépendante de la taille de l'échantillon, nous nous attendons à avoir un pourcentage d'erreur important causé par la différence entre les échantillons expérimentaux (1 mm^2 de surface pour 1 mm de long) et théoriques ($138 \text{ \AA}^2$ de surface pour 48 Å de long).

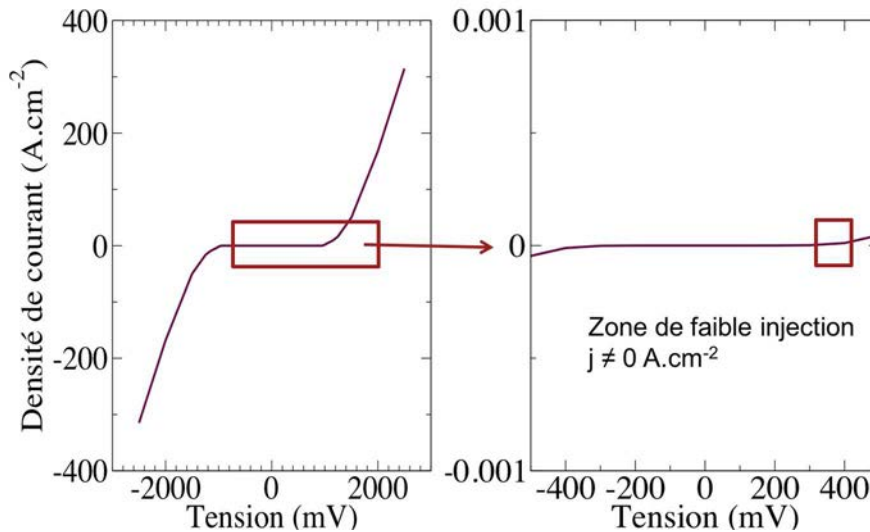


Figure 3 - 15 : Courbe IV de Sb_2Se_3

Nous obtenons ainsi, à partir de la Figure 3 - 15 (b), rapportée à une longueur de 12 fois la maille primitive selon b et d'une fois l'épaisseur de la maille primitive, une résistivité calculée de $8.10^{10} \Omega.\text{cm}$. Cette valeur su même ordre de grandeur que la valeur expérimentale, à la différence peut être due aux échelles différentes lors de la mesure pour un échantillon massif et pour le modèle théorique. Pour la suite nous

comparerons la variation de la résistance entre les modèles sans et avec défauts, pour un courant donné.

3.4.3.2. Mobilité des porteurs de charges

Une autre façon d'atteindre la résistivité du matériau est de calculer la mobilité des porteurs de charges via la formule :

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_e n + \mu_h p)} \quad (3 - 3)$$

Dans le cas d'un matériau de type p, la concentration de défauts de type n est considérée négligeable et donc la résistivité ne dépendra que des trous, et inversement pour un matériau de type n.

L'IPR, Figure 3 - 16 (b), nous renseigne sur la délocalisation de tous les porteurs de charge dans le matériau. Dans cette configuration de cristal « parfait » il n'existe pas de niveaux de transition dans le gap localisant les électrons à une énergie donnée. Il y a alors création d'un courant électrique. De plus, la structure de bandes, Figure 3 - 16 (a), indique que la structure de bandes n'est pas électroniquement perturbée, et donc que les électrons sont en interactions les uns avec les autres.

En prenant en compte la forme de la BV et de la BC entre les points de haute symétrie Γ et Z, correspondant dans l'espace direct à la direction c, nous pouvons obtenir par la méthode des différences finies la masse effective des porteurs de charges.

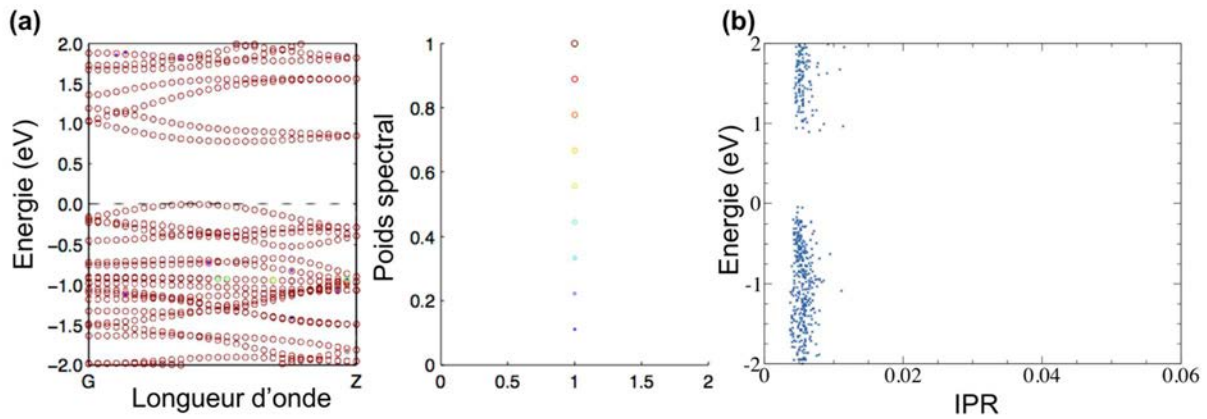


Figure 3 - 16 : Pour Sb_2Se_3 sans défauts (a) Structure de bandes entre Γ et Z rapportée au poids spectral et (b) IPR.

Nous comparons, dans le Tableau 3 - 3, les masses effectives et les mobilités des porteurs de charges, calculées dans Sb_2Se_3 à celles connues pour d'autres semi-conducteurs utilisés dans le domaine du PV. La valeur obtenue expérimentalement par C. Chen et al¹⁵, pour un temps de vie des électrons de 76,6 ns et de 0,016 ns pour les trous, est également indiquée.

Les mobilités des porteurs de charges dans Sb_2Se_3 sont plus faibles que celles mesurées dans les matériaux couramment utilisés dans le domaine du P¹⁶, cependant nos calculs décrivent de façon satisfaisante les résultats obtenus expérimentalement, même si légèrement supérieurs aux valeurs attendues.

Tableau 3 - 3 : Valeurs expérimentales de masses effectives et mobilités des porteurs de charges selon c pour des matériaux pour applications PV et pour Sb_2Se_3 obtenues via le calcul et la mesure.

	Si	Ge	GaAs	Sb_2Se_3 [exp]	Sb_2Se_3 [calc]
m* électrons	1,06 m_0	0,55 m_0	0,066 m_0	/	0,586 m_0
μ_e (cm².V⁻¹.s⁻¹)	1400	3900	3000	> 16,9	22,9
m* trous	0,59 m_0	0,36 m_0	0,64 m_0	/	0,0071 m_0
μ_h (cm².V⁻¹.s⁻¹)	450	1900	1000	2,2	2,87

Dans la littérature, Sb_2Se_3 est décrit comme étant un semi-conducteur de type p. Cependant, le Tableau 3 - 3 met en évidence une mobilité des trous plus faible que celle des électrons, il est donc probable que le Sb_2Se_3 synthétisé expérimentalement possède des défauts intrinsèques qui ne sont pas modélisés ici.

En utilisant l'équation (3 - 3) précédemment citée, nous accédons à la concentration en porteurs de charges dans le matériau, via la valeur de la résistivité précédemment obtenue ($8.10^{10} \Omega.cm$) et les mobilités calculées à partir de la bande de la valence et de la bande de conduction. Plusieurs hypothèses sont à considérer dans le cas de Sb_2Se_3 sans défaut :

- Concentration intrinsèques, autant en électrons qu'en trous dont les concentrations dépendent de la mobilité, concentrations en porteurs de charge est de $5,23.10^9 cm^{-3}$
- Concentrations égales en électrons et trous ($n = p$) donc la concentration en porteurs de charges est de $2,98.10^6 cm^{-3}$.
- C'est un matériau de type p, donc la concentration en électrons est négligeable ($n = 0$) et donc la concentration en trous est de $2,68.10^7 cm^{-3}$.

Ces valeurs sont comprises dans la gamme des semi-conducteurs très peu conducteurs, voir isolants.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de la structure du cristal Sb_2Se_3 commence par une optimisation des paramètres de calculs, la fonctionnelle utilisée est PBE avec une correction GD3. L'exploration de la structure, passant par le calcul de DOS et des COOP inter-atomiques ont permis de mettre en évidence la présence de ruban $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ avec des interactions fortes entre les sélénium et les antimoine à l'intérieur de ceux-ci. Les rubans interagissent également entre eux via des liaisons faibles de type van der Waals. Nous observons également que le gap, présent dans la direction $(\Gamma\text{-Z})$ dans l'espace réciproque correspondant à la direction c dans l'espace direct, est très légèrement indirect. Le transport des électrons se fait dans la direction b qui correspondant aux couches lamellaires de rubans et donne accès à une valeur de la résistance de $8.10^{10} \Omega.\text{cm}$, du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale. Enfin, nous avons pu estimer la mobilité des trous et des électrons dans Sb_2Se_3 sans défaut. Cependant cela ne nous permet pas d'expliquer de façon évidente la nature de la conductivité de type p du composé.

L'hypothèse émise au vu de ces résultats, est la présence de défauts dans le cristal qui modifie la structure de bandes et les propriétés de transport.

Bibliographie

- ¹ v.E. Dönges, 'Über chalcogenohalogenide des dreiwertigen antmons und wismuts. II. Über selenohalogenide des dreiwertigen antmons und wismuts und über antimon(III)-selenid mit 2 abbildungen' *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1950, 263, p280-291 ; DOI: 10.1002/zaac.19502630508
- ² N. Tideswell, F. Kause, J. McCullough, 'The crystal of antimony selenide, Sb_2Se_3 ' *Acta Crystallographica*, 1957, 10 (2), p99-201 ; DOI: 10.1107/S0365110X57000298
- ³ J. Black, E. Conwell, L. Seigle, C. Spencer, 'Electrical and optical properties of some $\text{M}_2^{\text{V-B}}\text{N}_3^{\text{VI-B}}$ semiconductors' *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, 2 (3), p240-251 ; DOI: 10.1016/0022-3697(57)90090-2
- ⁴ W. Hofmann, 'Die struktur der mineral der antimonitgruppe' *Zeitschrift für Kristallographie*, 1933, 86 (1-6), p225-245 ; DOI: 10.1524/zkri.1933.86.1.225
- ⁵ a/ G. Kresse, J. Hafner, 'Ab-initio molecular dynamics for liquid metals' *Physical Review B*, 1993, 47 (1), p558-561 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558
b/ G. Kresse, J. Furthmüller, 'Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set' *Computational Materials Science*, 1996, 6 (1), p15-50 ; DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0
c/ G. Kresse, J. Furthmüller, 'Efficiency iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set' *Physical Review B*, 1996, 54 (16), p11169-11186 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
d/ G. Kresse, D. Joubert, 'From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method' *Physical Review*, 1999, 59 (3), p1758-1775 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- ⁶ a/ J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 'Generalized gradient approximation made simple' *Physical Review Letters*, 1996, 77 (18), p3865-3868 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
b/ J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 'Erratum: Generalized gradient approximation made simple' *Physical Review Letters*, 1997, 78, p1396 ; DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1396
- ⁷ J. Heyd, G. Scuseria, M. Ernzerhof, 'Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential' *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118 p8207 DOI: 10.1063/1.1564060
Correction: J. Heyd, G. Scuseria, M. Ernzerhof, 'Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential' *Journal of Chemical Physics*, 2003, 124, p219906 ; DOI: 10.1063/1.2204597
- ⁸ C. Adamo, V. Barone, 'Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model' *Journal of Chemical Physics*, 1991, 110 (13), p6158 ; DOI: 10.1063/1.478522
- ⁹ G. Voutsas, A. Papazoglou, R. Rentzeperis, D. Siapkis, 'The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3 ' *Zeitschrift für Kristallographie*, 1985, 171 (3-4), p261-268 ; DOI: 10.1524/zkri.1985.171.3-4.261
- ¹⁰ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, S. Krieg, 'A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu' *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132, p154104 ; DOI: 10.1063/1.3382344
- ¹¹ a/ G. Kresse, D. Joubert, 'From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method' *Physical Review B*, 1999, 59 (3), p1758-1775 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758

b/ P. Blöchl, 'Projector augmented-wave method' Physical Review B, 1994, 50 (24), p17953 ; DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953

¹²V. Deringer, R. Stoffel, M. Wuttig, R. Dronskowski, 'Vibrational properties and bonding nature of Sb₂Se₃ and their implications for chalcogenide materials' Chemical Science, 2015, 6, p5255-5262 ; DOI: 10.1039/c5sc00825e

¹³V. Deringer, W. Zhang, M. Lumeij, S. Maintz, M. Wuttig, R. Mazzarello, R. Dronskowski, 'Bonding nature of local structural motifs in amorphous GeTe' Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53 (40), p10817-10820 ; DOI: 10.1002/anie.201404223

¹⁴ a/ L. Zhang, Y. Li, C. Li, Q. Chen, Z. Zhen, X. Jiang, M. Zhong, F. Zhang, H. Zhu, 'Scalable Low-band-gap Sb₂Se₃ thin-film photocathodes for efficient visible-near-infrared solar hydrogen evolution' ACS Nano, 2017, 11 (12), p12753-12763 DOI: 10.1021/acsnano.7b07512

b/ R. Vadapoo, S. Krishnan, H. Yilmaz, C. Marin, 'Electronic structure of antimony selenide (Sb₂Se₃) from GW calculations', 2010, 248 (3), p700-705 ; DOI: 10.1002/pssb.201046225

¹⁵C. Chen, D. Bobela, Y. Yang, S. Lu, K. Zeng, C. Ge, B. Yang, L. Gao, Y. Zhao, M. Beard, J. Tang, 'Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics' Frontiers of Optoelectronics, 2017, 10, p18-30 ; DOI: 10.1007/s12200-017-0702-z

¹⁶ https://fr.wikipedia.org/wiki/Masse_effective (*juin 2019*)
<http://www.semiconductors.co.uk/propiviv5431.htm> (*juin 2019*)

Chapitre 4 : Défauts dans Sb_2Se_3

Sb_2Se_3 est un matériau cristallin qui synthétise avec une structure fautée. C'est à dire que le cristal contient des défauts intrinsèques, tels que des lacunes, des antisites, ou encore des atomes en position interstitielles. Il peut également contenir des défauts extrinsèques, suite à un dopage. Ces défauts, qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques, peuvent avoir un impact sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps, lister les différents résultats obtenus expérimentalement pour des matériaux fautés à base de Sb_2Se_3 . Puis, dans un second temps, estimer via des calculs DFT, l'énergie de formation de ces défauts et la position des niveaux d'énergies associés dans le gap afin de définir la nature des porteurs de charges (type n ou p). Finalement, nous calculerons la résistivité de ces matériaux fautés pour les comparer aux résultats expérimentaux.

4.1. Résultats expérimentaux

4.1.1. Écart à la stœchiométrie de Sb_2Se_3

Du fait de la synthèse par fusion, et à cause de la viscosité différente de Sb et Se purs, une cristallisation homogène totale semble impossible dans le composé final. En effet, il est envisageable que des domaines microscopiques présentant un excès ou un déficit d'un des éléments apparaissent. Pour connaître l'impact d'une stœchiométrie non-idéale sur la conductivité, des cristaux de Sb_2Se_3 avec déficits ou excès de sélénium ont été préparés¹.

L'augmentation du rapport Sb/Se conduit à une diminution de la résistivité, visible en Figure 4 - 1 (a). Le photocourant mesuré pour Sb_2Se_3 par PEC (Figure 4 - 1 (b)) est très faible ($\approx 0,0025 \mu\text{A}.\text{cm}^2$ pour une tension appliquée de $-0,4 \text{ V}$) et démontre un semi-conducteur de type p. Cependant, en modifiant la non-stœchiométrie en faveur de Sb, le photocourant met en évidence une polarisation positive très élevée ($> 5 \text{ A}.\text{cm}^2$ pour une tension appliquée de $+0,4 \text{ V}$), comme indiqué en Figure 4 - 1 (c). Il s'agit donc d'un semi-conducteur de type n. Pour un matériau à 1 % molaire de déficit en sélénium le testeur laser révèle un SC de type p. Cependant sous photocourant Figure 4 - 1 (d) le matériau est un semi-conducteur simultanément de type p et n. En effet, il montre une faible réponse sous polarisation négative (SCp), mais néanmoins une forte réponse sous polarisation positive (SCn). Des analyses de compositions par MEB signalent également la coexistence de domaines macroscopiques de type n et de type p.

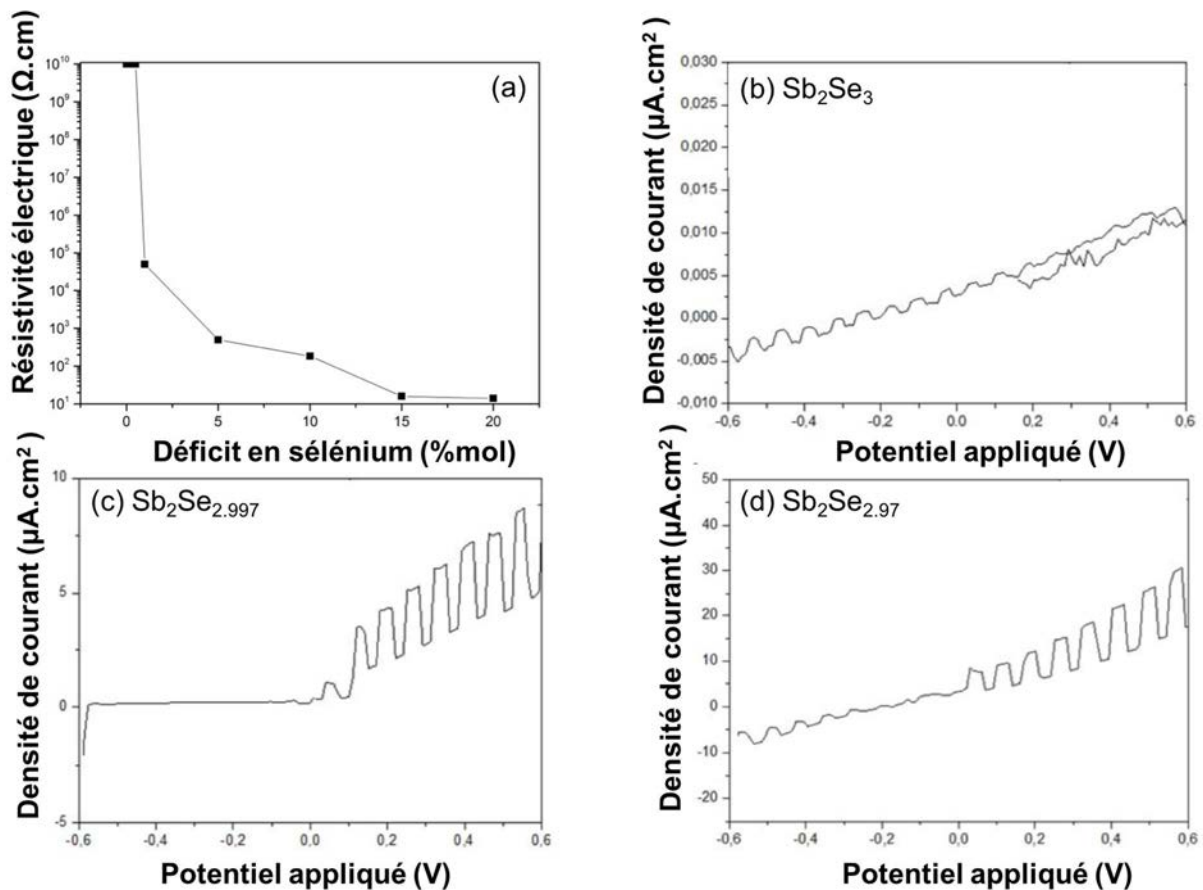


Figure 4 - 1 : Dépendance de la résistivité au déficit de sélénium dans Sb_2Se_3 , courbes PEC pour (b) Sb_2Se_3 pur, (c) $\text{Sb}_2\text{Se}_{2.997}$ et (d) $\text{Sb}_2\text{Se}_{2.97}$ ¹.

(Les concentrations indiquées correspondent aux concentrations insérées dans le(s) tube(s) de synthèse)

L'hypothèse la plus probable pour expliquer le comportement de ces matériaux non-stœchiométriques serait que la conductivité électronique (causée par la concentration en porteurs de charges) augmente grâce aux lacunes de Se (type n). De plus, l'augmentation simultanée de la conductivité des trous (type p) serait due à l'excès de Se : un ion de Se^{2-} proche de Sb^{3+} dans le réseau attire partiellement la densité électronique de l'antimoine, et crée des zones non compensées chargées positivement.

4.1.2. Dopage par ajout d'un élément chimique

Au laboratoire, plusieurs types de dopage ont été envisagés pour améliorer les propriétés du courant photogénéré dans Sb_2Se_3 .

4.1.2.1. Dopage anionique

Il a été démontré, par des études antérieures que l'iode joue un rôle clé dans les propriétés électriques et photoélectriques de la vitrocéramique $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}^2$. L'influence du dopage à l'iode sur différentes propriétés de Sb_2Se_3 a été étudiée en détail, afin de confirmer l'incorporation d'iode dans Sb_2Se_3 et d'élucider le mécanisme de conduction induit. La résistivité (Figure 4 - 2 (a)) diminue lors de l'introduction d'iode, puis elle augmente légèrement au-delà de 15 % molaire d'iode. La mesure PEC (Figure 4 - 2 (b), (c) et (d)) confirme que Sb_2Se_3 dopé à l'iode est un semi-conducteur de type n, avec un effet photoconducteur prononcé sous polarisation positive. La densité de photocourant maximale obtenue sous polarisation positive varie inversement à la résistivité en fonction de la teneur en iode. Ce résultat est attendu puisque ce sont les porteurs de charges photogénérés qui entrent en jeu¹.

Toutefois, il faut aussi noter la présence de courant photogénéré de type p, qui croît avec la teneur en iode. L'apparition d'un photocourant de type p peut indiquer d'éventuelles inhomogénéités locales au sein du composé massif, contenant d'autres phases avec un mécanisme de dopage différent.

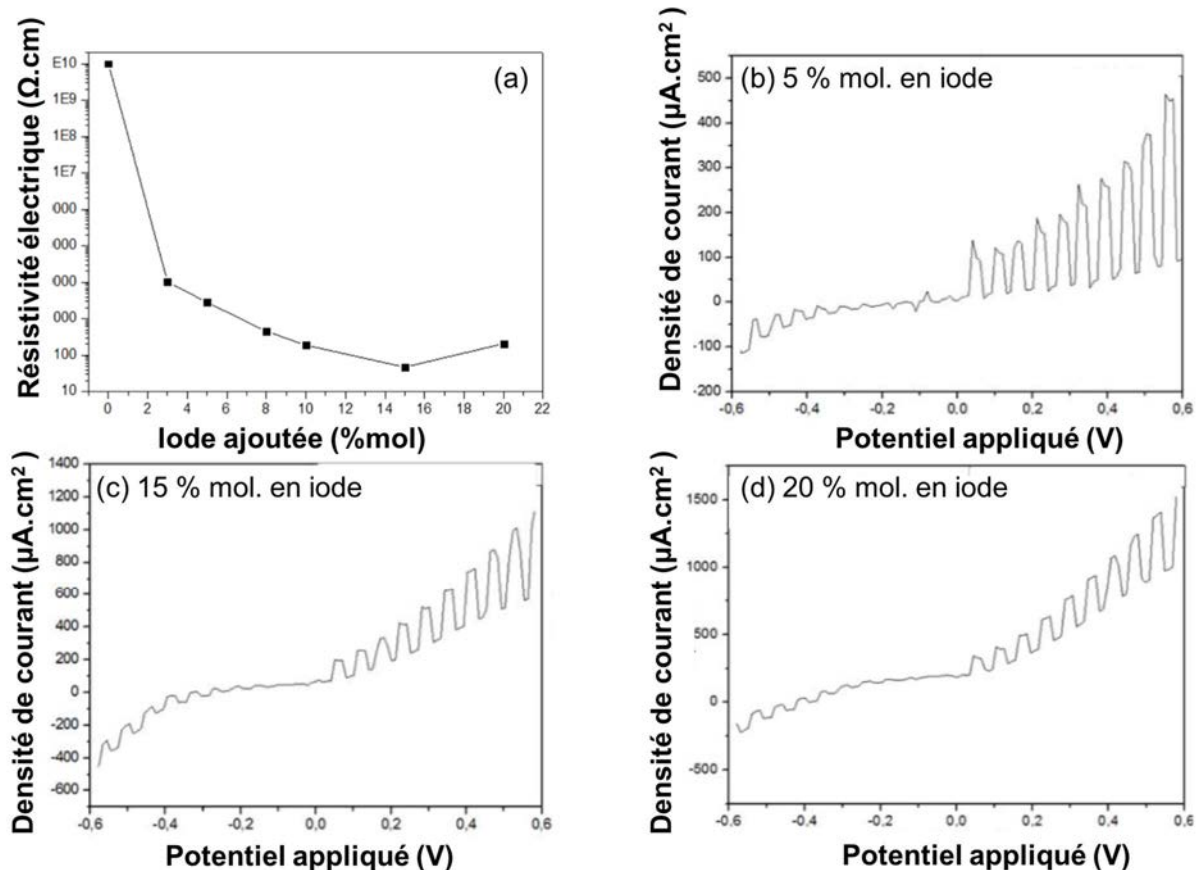


Figure 4 - 2 : (a) Résistivité en fonction du pourcentage molaire de dopage à l'iode dans Sb_2Se_3 , courbes PEC pour (b) un dopage de 5 % molaire, (c) de 15 % molaire et (d) de 20 % molaire³.

Après affinement de la structure par MEB et DRX, l'existence d'une phase de SbSeI est mise en évidence. Cette dernière apparaît pour un pourcentage molaire d'iode supérieur à 15 %. Dans ce cas, deux effets contraires sont impliqués. D'une part, l'introduction d'iode augmente la concentration de porteurs de charges en raison de la perte de la paire libre sur les antimoine causée par la modification de la structure de Sb_2Se_3 . D'autre part, le taux de diffusion des porteurs de charges augmente également, en raison de l'augmentation de la quantité de phase SbSeI non conductrice. Ainsi, la composition avec le pourcentage maximal de dopant est atteinte autour de 15 % molaire d'iode. Par conséquent, un dopage supplémentaire est inutile et conduit à la réduction de la conductivité (Figure 4 - 2 (a)).

4.1.2.2. Ajout d'un cation

Dans un second temps, des cristaux de Sb_2Se_3 , dopés à l'étain $(\text{Sn}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_3$ (avec $x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,07$ et $0,10$) ont été synthétisés³, afin d'obtenir un semi-conducteur de type p performant. La Figure 4 - 3 (a), montre la résistivité électrique des cristaux synthétisés. Le cristal de Sb_2Se_3 , lorsqu'il est stœchiométrique, présente une résistivité extrêmement élevée. Lors de la substitution de Sb par Sn, nous observons une diminution significative de la résistivité exponentiellement avec la valeur x , grâce à la forte augmentation de la concentration en porteurs de charges, valant environ $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour $x = 0,10$.

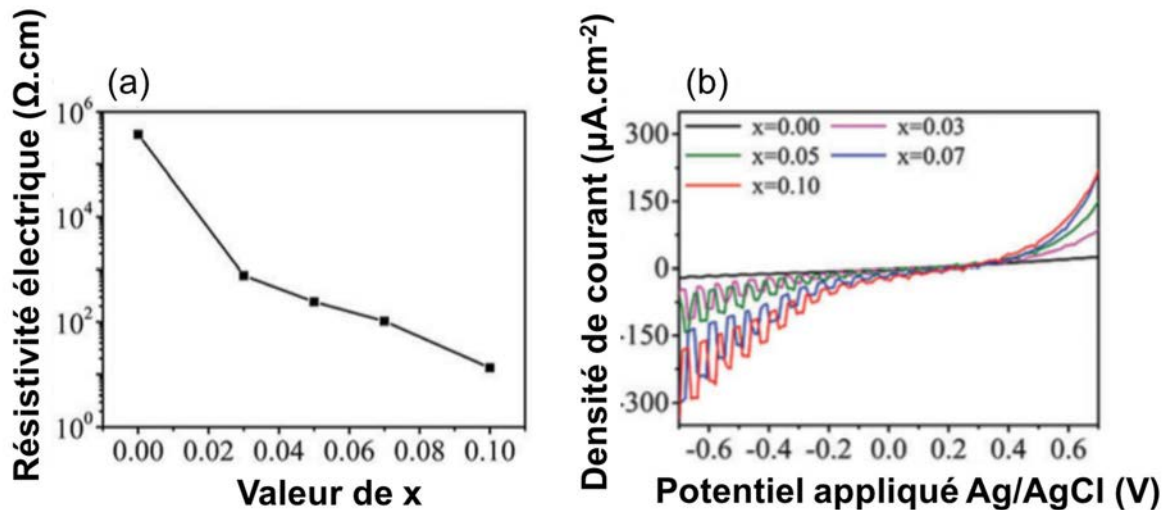


Figure 4 - 3 : (a) Résistivité électrique de $(\text{Sn}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{Se}_3$ pour différentes valeurs de x et (b) caractérisation du courant en fonction du voltage appliqué par les électrodes de travail¹.

La conductivité électrique à température ambiante montre une augmentation de plusieurs ordres de grandeur après dopage par Sn, accompagnée d'une augmentation équivalente de la densité de courant. Puisque l'énergie d'activation varie inversement avec la densité de porteurs de charges, l'incorporation de Sn dans ce système conduit à une diminution de l'énergie d'activation. Ce dopage crée également un désordre de composition et de configuration, conduisant à une localisation forte de la densité d'état. La conduction mesurée étant de type p, cela suggère une substitution d'un site de Sb par Sn. L'étain possède un électron de valence de moins que l'antimoine, ainsi remplacer Sb par Sn entraîne la création de trous⁴. Pour les cristaux dopés à l'étain,

on observe une augmentation significative de la densité de courant et cette augmentation est proportionnelle à la concentration en dopant Sn. De plus, ils sont identifiés comme des semi-conducteurs de type p, en raison de l'augmentation de leur densité de photocourant sous l'application d'une polarisation négative, ce qui est confirmé par les résultats de la mesure de Hall.

4.1.3. Limitations de l'expérience

L'impact des déviations à la stœchiométrie de Sb_2Se_3 est en général identifié par une modification de la résistivité et du photocourant. Cependant, les méthodes de caractérisation expérimentales ne permettent pas de connaître la nature exacte du défaut associé (position et structure locale) dans la maille. C'est pour cela que cette thèse étudie sur un plan théorique, une grande variété de défauts et se concentre sur la caractérisation de leur impact sur la stabilité de la structure et les propriétés optoélectroniques associées. Le but final de ce travail est de fournir un guide pour le développement et la caractérisation du dispositif expérimental. Cette thèse s'inscrit dans un objectif plus global d'amélioration de la performance d'une cellule solaire à homojonction basée sur Sb_2Se_3 .

Ainsi, nos calculs vont se concentrer sur le matériau massif pour obtenir des informations préliminaires à comparer avec les données expérimentales.

4.2. Etude théorique

Un point important, pour modéliser des défauts dans un cristal périodique lors d'un calcul DFT, est de faire en sorte que le défaut et sa répétition dans chaque maille voisine n'interagissent pas entre eux, le défaut étant présent dans le cristal en très faible quantité ($< 1\%$ atomique) et disposé aléatoirement. La démarche théorique consiste alors à générer une supermaille suffisamment grande pour minimiser les interactions entre deux défauts. Cependant, un compromis doit être trouvé pour accéder à des temps de calcul réalistes. Il est communément admis qu'une distance

supérieure à 10 Å minimise les interactions possibles entre deux défauts. Nous avons donc multiplié la maille de Sb_2Se_3 par trois selon l'axe b dans le but d'aboutir à une supermaille de plus de 10 Å dans chaque direction ($a = 12,046 \text{ Å}$; $b = 12,055 \text{ Å}$ et $c = 11,458 \text{ Å}$). Ainsi, pour un seul atome modifié, la concentration de défauts dans la maille est de 1,7 % atomique soit $6.10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

Dans ce travail, notre choix a été de créer une série de supermailles : pour chaque défaut, et en chaque site cristallographique, nous réalisons un calcul par charge créée lors de la suppression (ou l'ajout) d'un atome (ou ion) dans la supermaille. De plus nous séparons les défauts examinés en deux catégories : intrinsèques et extrinsèques.

Le premier point à considérer, avant de déterminer la probabilité de créer spontanément un défaut donné ou son influence, est de vérifier son impact sur la structure. En effet, il a été démontré expérimentalement¹ que jusqu'à un certain taux de dopage (10 à 15 % molaire selon le type) le diagramme RX du composé est strictement identique à celui du cristal Sb_2Se_3 stœchiométrique. Plus explicitement, il faut que le dopage n'ait aucun impact sur la structure cristalline après optimisation de la position des atomes dans la maille. Ici, quel que soit le dopage considéré (intrinsèque ou extrinsèque ; lacune, substitution ou en position interstitielle), les atomes autour du défaut se déplacent uniquement à moins de 0,5 Å autour de leur position d'origine, sans modification notable de la structure ruban $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$. (cf. Annexe A)

4.2.1. Défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques considérés, pour chaque site cristallographiquement inéquivalent, seront :

- Les lacunes d'antimoine (notés V_{Sb}) et de sélénium (V_{Se}),
- Les substitutions d'un antimoine par un sélénium (Se_{Sb}), et d'un sélénium par un antimoine (Sb_{Se}),
- Les atomes en positions interstitielles : l'antimoine (Sb_i) et le sélénium (Se_i).

4.2.1.1. Étude de stabilité des défauts

4.2.1.1.1. États de charge

Le Tableau 4 - 1 rapporte pour chaque défaut (*prenons comme exemple V_{Se}*), le type de défaut observé (*une lacune*), quel atome, ou ion, subit cette action (*un sélénium d'état d'oxydation -II : Se^{2-}*), et la charge dans la supermaille, induite par l'ion qui subit l'action (*deux trous : $2+$*). La dernière colonne indique combien de calculs doivent être effectués pour le défaut en prenant en compte toutes les charges possibles. Ce nombre est à multiplier par le nombre de sites cristallographiquement inéquivalents à examiner.

Tableau 4 - 1 : Notation, type, atome (ou ion) qui subit l'action, charges et nombre de calculs pour chaque défaut intrinsèque.

Notation du défaut	Type de défaut	Atome ou ion qui subit l'action	Charge de la supermaille	Nombre de calculs
V_{Se}	Lacune	Se^0 Se^- Se^{2-}	0 + (1h') 2+ (2h')	3
V_{Sb}	Lacune	Sb^0 Sb^+ Sb^{2+} Sb^{3+}	0 - (1e') 2- (2e') 3- (3e')	4
Se_{Sb}	Antisite	Sb^0 par Se^0 Sb^{3+} par Se^{2-}	0 + (1h')	2
Sb_{Se}	Antisite	Se^0 par Sb^0 Se^{2-} par Sb^{3+}	0 - (1e')	2
Se_i	Interstitial	Se^0 Se^- Se^{2-}	0 - (1e') 2- (2e')	3
Sb_i	Interstitial	Sb^0 Sb^+ Sb^{2+} Sb^{3+}	0 + (1h') 2+ (2h') 3+ (3h')	4

4.2.1.1.2. Potentiels chimiques et milieu

Les potentiels chimiques contribuent à rendre compte des conditions de synthèse expérimentale. Ainsi, il nous faut d'abord fixer le potentiel chimique (μ) de chaque atome. D'après le diagramme de phase du système binaire Sb-Se ⁵, il n'existe que le composé Sb_2Se_3 qui cristallise entre l'antimoine pur et le sélénium pur, ainsi les limites du domaine de stabilité sont décrites à partir des deux phases thermodynamiquement stables, soit le sélénium hexagonal Se_8 ⁶ et l'antimoine trigonal Sb_6 ⁷. Deux cas limites apparaissent, à savoir : le seuil « Se-riche / Sb-pauvre » correspondant à la frontière avec le domaine de cristallisation du cristal de sélénium et le seuil « Se-pauvre / Sb-riche » similaire du côté de Sb, représentés Figure 4 - 4.

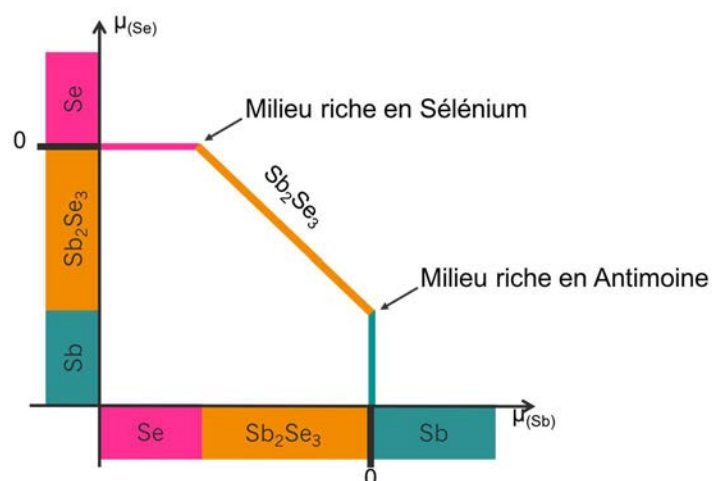


Figure 4 - 4 : Diagramme binaire de potentiel chimique entre Sb et Se, positionnement des seuils limites des milieux riches

Pour accéder aux seuils limites des milieux riches, nous calculons les potentiels standards et de l'énergie fondamentale du solide Sb_2Se_3 , donnés dans le Tableau 4 - 2.

Tableau 4 - 2 : Énergies fondamentales (E_{fond}) et de formation (ΔH_f) pour Sb_2Se_3 , Se, Sb.

	E_{fond} (eV)	$\Delta H_f = E_{\text{fond}} / Z$ (eV)
Sb_2Se_3	-254,798	-21,233
Se	-11,106	-3,70
Sb	-26,363	-4,40

Puis les valeurs des potentiels chimiques des atomes de Sb et Se sont calculées via les équations présentées ci-dessous, et notés dans le Tableau 4 - 3. Pour des conditions de synthèse correspondant à la limite de formation du Se pur :

$$\mu_{Se}^{Riche\ en\ Se} = \mu_{Se}^0 = \Delta H_f(Se_{(s)}) \quad (4 - 1)$$

$$\mu_{Sb}^{Riche\ en\ Se} = \frac{1}{2}(\Delta H_f(Sb_2Se_3) - 3\mu_{Se}^0) \quad (4 - 2)$$

Pour des conditions de synthèse inverse, correspondant à la limite de formation du Sb pur :

$$\mu_{Se}^{Riche\ en\ Sb} = \frac{1}{3} \quad (4 - 3)$$

$$\mu_{Sb}^{Riche\ en\ Sb} = \mu_{Sb}^0 = \Delta H_f(Sb_{(s)}) \quad (4 - 4)$$

Tableau 4 - 3 : Potentiels chimiques (μ) pour des deux atomes dans leur phase thermodynamiquement stable et leur variation ($\Delta\mu$) en fonction des milieux de synthèse.

(eV)	Condition de synthèse	
	Riche en Se	Riche en Sb
μ_{Se}	-3,70	-4,15
$\Delta\mu_{Se}$	0,00	-0,45
μ_{Sb}	-5,06	-4,40
$\Delta\mu_{Sb}$	-0,67	0,00

Les conditions de synthèse vont influencer l'enthalpie de formation des défauts. Cette enthalpie de formation nous donnera des informations sur l'abondance du défaut dans la maille. Nous posons comme critère de choix : $E_f < 1,5$ eV. Toutefois la position du niveau de transition, informant sur la nature du SC, est indépendante des milieux considérés.

4.2.1.1.3. Énergie de formation

A l'aide du logiciel de post-traitement PyDEF, nous réalisons une série de graphiques représentant les énergies de formation des défauts, en fonction du gap. Le gap calculé est de 1,27 eV après correction (cf. 2.2.2.2), pour le matériau Sb_2Se_3 sans défaut.

L'annexe B rappelle comment lire les informations sur un diagramme d'enthalpie de formation dans le gap.

4.2.1.1.3.1. Synthèse de $\text{Sb}_2\text{Se}_{3+x}$

En conditions similaires aux expériences, nous présentons nos premiers résultats obtenus si la synthèse est réalisée avec un excès de sélénium. Nous sommes donc dans le cas où trois défauts intrinsèques sont en compétition : les lacunes de Sb, le Se interstitiel et les Se substitués au Sb. Pour une meilleure compréhension, les lacunes de Sb seront explicitées en premier, puis les substitutions et les atomes placés en position interstitielles dans un second temps.

Les enthalpies de formation des deux lacunes de Sb possibles ($V_{\text{Sb}_{(1)}}$, $V_{\text{Sb}_{(2)}}$) sont représentées à la Figure 4 - 5, dans le cas où l'atmosphère est riche en sélénium et dans le cas où il est riche en antimoine. Les deux défauts d'antimoine $V_{\text{Sb}_{(1)}}$ et $V_{\text{Sb}_{(2)}}$ montrent un caractère accepteur avec un niveau de transition $\varepsilon(0/-1)$ de 0,17 eV au-dessus de la BV. Cependant, ils possèdent une enthalpie de formation assez élevée (supérieure à 1,5 eV), ce qui signifie que leur concentration dans le matériau ne sera pas significative. Nous pouvons également noter que les deux sites cristallographiques se comportent de manière similaire, avec une enthalpie légèrement inférieure pour $V_{\text{Sb}_{(1)}}$. Cela peut être expliqué par la position de $\text{Se}_{(1)}$ au centre de la base carrée d'une pyramide de sélénium soit un $\text{Se}_{(1)}$ tétra-coordiné, alors que $\text{Sb}_{(2)}$ est penta-coordiné. Pour un scénario de synthèse d'excès de sélénium, les conditions limites d'atmosphère seront plus proches de la limite de formation de sélénium cristallisé.

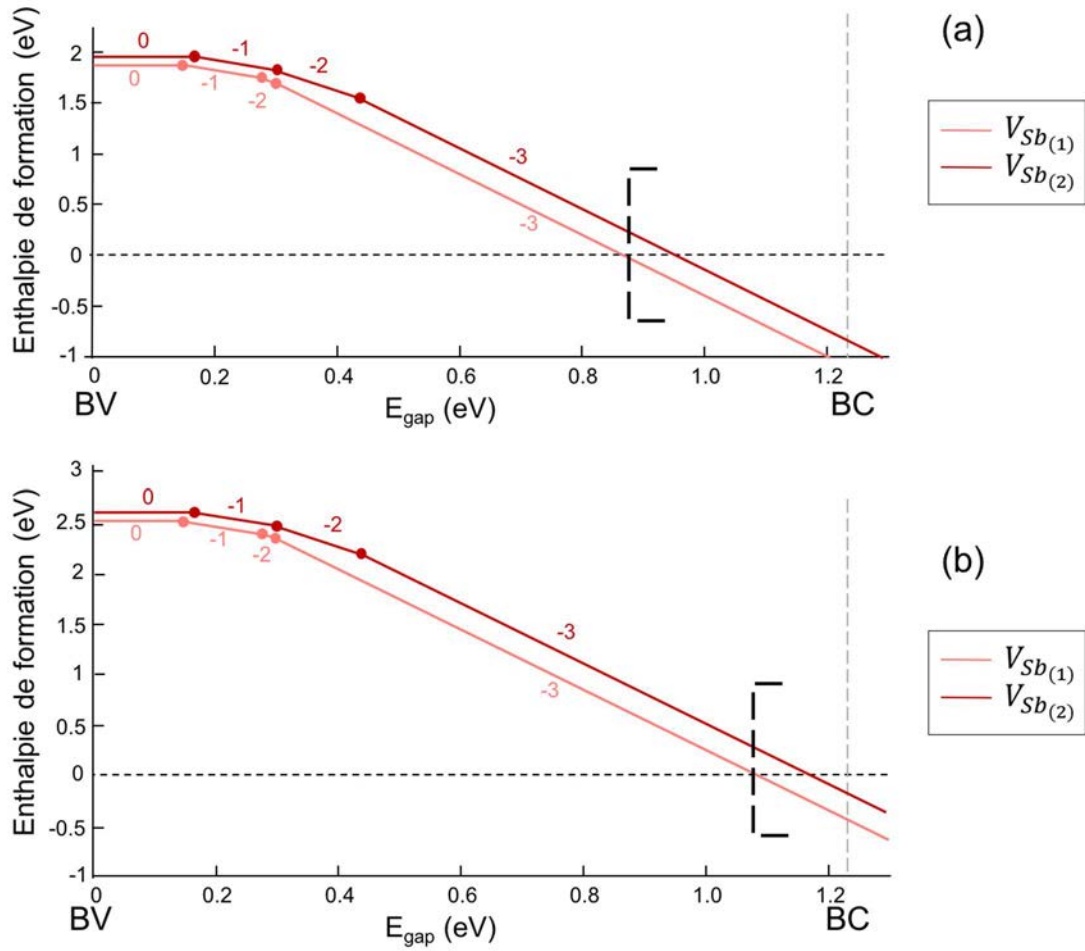


Figure 4 - 5 : Enthalpie de formation des lacunes d'antimoine aux différents sites cristallographiques pour (a) l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) et (b) pauvre en sélénium (riche en antimoine). Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

De plus, la Figure 4 - 5 montre qu'il est plus facile de former des lacunes de Sb en atmosphère pauvre en Sb (donc riche en Se) : l'enthalpie diminue de plus de 0,5 eV entre les deux cas limites. L'enthalpie de formation de V_{Sb} devient négative pour des valeurs proches de la BC. Si le niveau de Fermi devait entrer dans cette région, ces lacunes seraient faciles à former, et entraîneraient une synthèse non-stœchiométrique et conduiraient à une transition de phase. Ainsi, le passage à l'enthalpie négative de V_{Sb} marque la limite d'un domaine interdit pour le niveau de Fermi (appelé la limite de dopabilité). La limite de dopabilité est profonde pour l'atmosphère saturée en Se (0,42 eV en dessous de la BC) visible sur la Figure 4 - 5 (a) et tolérable pour le cas limite inverse (0,14 eV en dessous de la BC), tracé sur la Figure 4 - 5 (b). En conclusion, les lacunes d'antimoine nuisent au dopage de type n,

néanmoins leurs énergies de formation trop élevées et leur faible concentration font qu'elles ne participent pas non plus au dopage p.

Pour localiser les sites interstitiels possibles, nous utilisons les tracés des isosurfaces de la densité de charge. Des zones à très faible densité se forment entre les rubans. Il semble plus probable que ces zones permettent de manière privilégiée l'insertion d'un atome. Par conséquent, c'est en cette position que l'atome interstitiel a été ajouté dans chaque cas (cf. Annexe C).

L'enthalpie de formation du défaut formé par insertion de Se est illustrée à la Figure 4 - 6. Se_i est plus difficile à former dans une atmosphère de synthèse pauvre en Se, car les sélénium vont aller prioritairement en sites cristallographiques de sélénium (plus stable) qu'entre les rubans, il en faudra donc en excès pour avoir des insertions. La transition de type donneur du défaut Se_i est à un niveau profond dans le gap (à environ 0,5 eV de la BC) et n'affecte donc guère les propriétés électroniques du matériau. Sur la Figure 4 - 6, nous présentons, en complément, les enthalpies de formation de défauts obtenues pour les deux antisites $Se_{Sb(1)}$ et $Se_{Sb(2)}$. L'antimoine a la propriété particulière de pouvoir afficher à la fois un caractère cationique, (Sb^{3+} comme dans Sb_2Se_3) et un caractère anionique en vidant l'orbitale électronique 5p (Sb^{3-} comme dans $AlSb$ ⁸). Ainsi, la formation d'un antisite apparaît plus probable que dans d'autres matériaux. Quelles que soient les conditions de synthèse, les enthalpies sont inférieures à 1,5 eV, ce qui indique que les antisites sont abondants dans ce matériau. Les antisites Se_{Sb} sont des défauts de donneur très profonds ($E_{gap} \approx 0,7$ eV au-dessus de la BC) qui n'affecteront pas les propriétés électroniques.

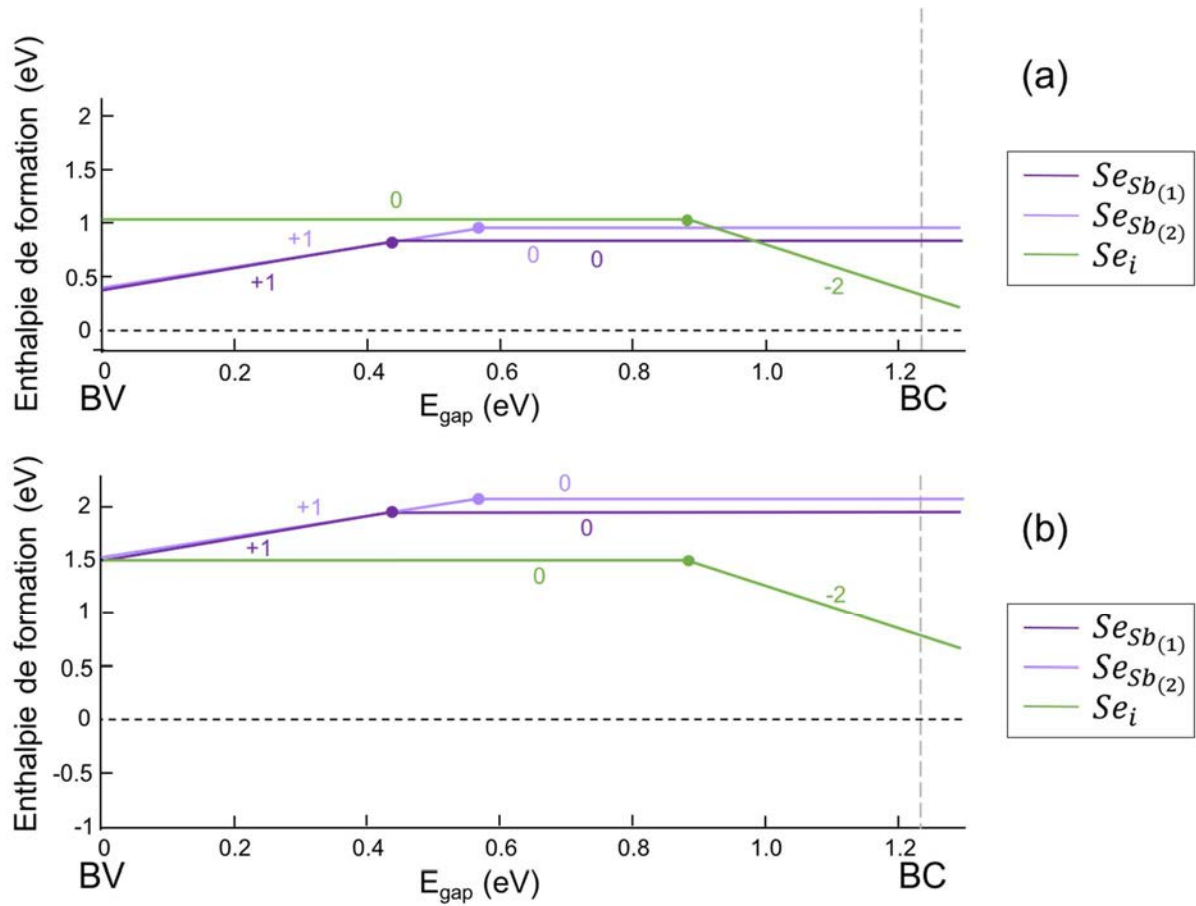


Figure 4 - 6 : Enthalpie de formation des défauts d'un sélénium interstitiel et substitution de l'antimoine par du sélénium pour (a) l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) et (b) pauvre en sélénium (riche en antimoine). Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q).

En superposant les deux figures précédentes (Figure 4 - 5 et Figure 4 - 6) nous pouvons constater le comportement global de Sb_2Se_3 synthétisé en excès de Se. Dans ce cas, il n'est pas fondamental de considérer une atmosphère riche en antimoine. En effet, nous observons que l'enthalpie de formation en atmosphère riche en sélénium est supérieure par rapport à celle riche en antimoine, quel que soit le défaut considéré. Par conséquent, (Figure 4 - 7 (a)), lorsque nous nous situons à la limite de cristallisation du sélénium, le défaut privilégié est l'antisites de Sb substitué par un Se en site cristallographique n°1. Il présente un niveau de transition $\varepsilon(+1/0)$ qui en fait un défaut profond (0,44 eV). Cependant, si le niveau de Fermi est au centre du gap, l'enthalpie négative des défauts V_{Sb} proches de la BC entrainera une transition de phase dans le matériau. La limite de dopabilité est à 0,85 eV.

Pour conclure, il en résulte que la synthèse de Sb_2Se_3 avec un excès de sélénium forme un matériau semi-conducteur de type p, à cause des lacunes de Sb. Cependant sa conductivité sera faible, du fait de centres de recombinaison dans le gap, et de la faible abondance en V_{Sb} . Nous remarquons également qu'il faut légèrement moins d'énergie (1,9 eV contre 2,0 eV) pour supprimer un atome d'antimoine en site 1, c'est-à-dire un Sb lié à trois Se plutôt qu'un Sb lié à cinq Se.

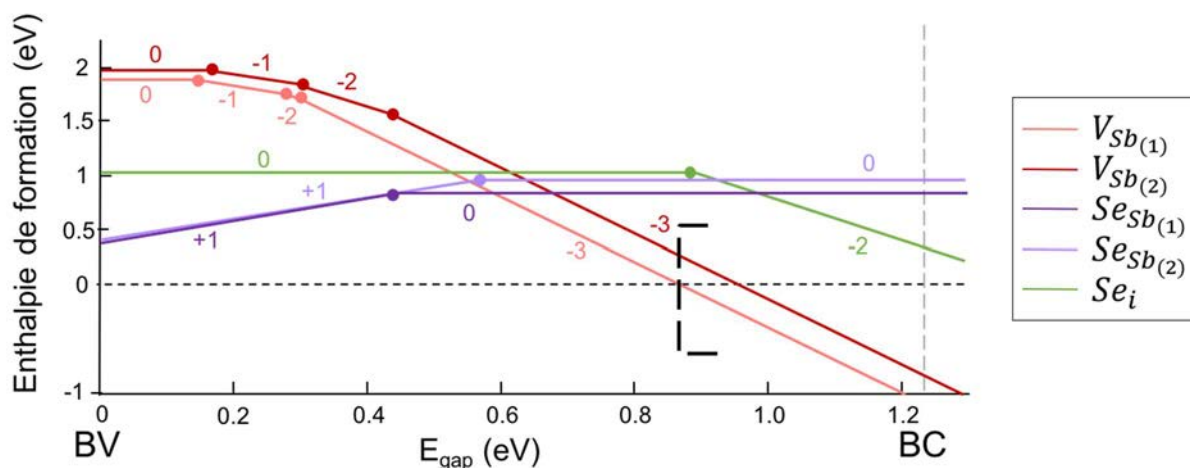


Figure 4 - 7 : Enthalpie de formation des défauts probables lors de la synthèse de Sb_2Se_3 en excès de sélénium, en condition d'atmosphère riche en Se. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

4.2.1.1.3.2. Synthèse de $\text{Sb}_{2+x}\text{Se}_3$

De façon identique, nous présentons dans un second temps, les résultats obtenus si la synthèse est réalisée en excès d'antimoine. Dans ce cas, trois défauts intrinsèques sont en compétition : les lacunes de Se, un Sb en position interstitielle et les Sb substitués aux Se. Toutes les enthalpies de formation des défauts probables sont représentées sur la Figure 4 - 8. Comme précédemment, nous confirmons qu'un environnement riche en Sb favorisera des défauts conduisant à un excès d'antimoine, Figure 4 - 8 (b). Ainsi nous nous concentrerons uniquement sur cette partie de la figure.

Les trois lacunes de sélénium manifestent une tendance similaire, avec une enthalpie de formation faible mais une transition $\varepsilon(+2/0)$ de type donneur très profonde dans le gap (respectivement $E_{\text{gap}} = 0,54$ eV ; 0,54 eV et 0,37 eV). Cependant il est

moins favorable d'accéder à un défaut $V_{Se(3)}$ ($E_f = 1,61$ eV) par rapport à $V_{Se(2)}$ ($E_f = 1,50$ eV). Le $V_{Se(3)}$ débouchera néanmoins sur un défaut moins profond ($E_{gap} = 0,37$ eV) et donc de plus grande conductivité que $V_{Se(2)}$ ($E_{gap} = 0,57$ eV). Les antisites Sb_{Se} sont des défauts accepteurs avec des enthalpies de formation faibles (< 1 eV). $Sb_{Se(2)}$ et $Sb_{Se(3)}$ montrent une même tendance, avec des niveaux de transition $\varepsilon(0/-1)$ situés à 0,33 eV et 0,40 eV au-dessus de la BV. Ils occupent tous deux, les coins de la pyramide à base carrée de Sb mais leurs longueurs de liaisons sont différentes (Figure 3 - 4). Le dernier site cristallographique en Se substitué par un Sb, est lié à $Sb_{(1)}$ et présente un niveau de transition moins profond (0,21 eV).

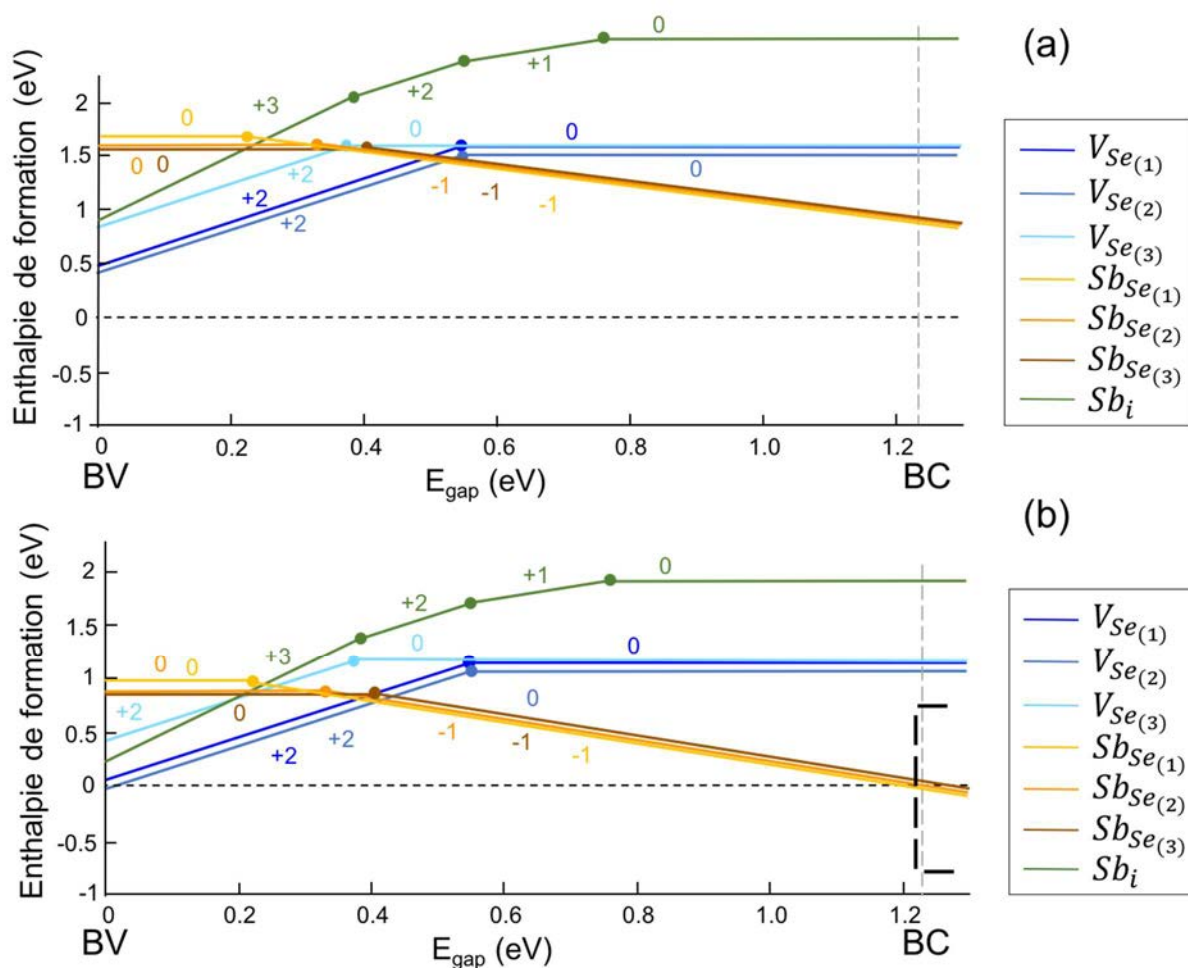


Figure 4 - 8 : Enthalpie de formation des défauts probables pour un excès d'antimoine, pour (a) l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) et (b) pauvre en sélénium (riche en antimoine). Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

Quant à l'atome de Sb inséré en position interstitielle, déterminé comme précédemment par des calculs de densité de charge, il dispose de trois niveaux de transition $\varepsilon(+3/+2)$ à 0,39 eV, $\varepsilon(+2/+1)$ à 0,55 eV et $\varepsilon(+1/0)$ à 0,76 eV. Cela en fait un défaut profond avec des niveaux de transition qui vont servir de centres de recombinaison des porteurs de charges présents.

4.2.1.1.3.3. Synthèse de Sb_2Se_3

Lors de la synthèse, tous les défauts intrinsèques sont en compétition dans le matériau. Ainsi, en comparant leurs enthalpies et leurs niveaux de transition, de même que la concentration des défauts dans Sb_2Se_3 , nous tenterons d'expliquer pourquoi ce matériau est constaté dans la littérature comme un semi-conducteur de type p ⁹.

Pour éviter de surcharger la Figure 4 - 9, chaque défaut est représenté par le site cristallographique de moindre énergie de formation. Nous recherchons un défaut accepteur induisant une conductivité de type p ayant un niveau de transition proche de la BV. Les V_{Se} possèdent des enthalpies de formation assez élevées (entre 1,0 et 2,0 eV selon les conditions de synthèse), ce qui signifie que leurs concentrations dans le matériau seront peu abondantes. De plus, les lacunes en sélénium sont plus faibles en enthalpies que les lacunes d'antimoine (respectivement 1,6 eV contre 1,9 eV, en atmosphère de sélénium), mais elles sont des défauts donneurs très profonds qui captureront les trous produits par la formation des V_{Sb} (appelé défauts « tueurs de trous »). D'autre part, le croisement à enthalpie nulle des V_{Sb} indique la limite de dopabilité du système proche de la BC. Pour ces raisons, les V_{Se} nuisent au dopage de type n, et la conductivité de type p observée ne peut pas résulter des V_{Sb} . L'enthalpie de formation du sélénium interstitiel est inférieure à celle de l'antimoine interstitiel et a une énergie inférieure à 2 eV. Ceci peut s'expliquer par des effets stériques et de charges, l'anion étant plus petit que le cation. Mais leur niveau de transition étant trop au centre du gap, aucun de ces deux défauts n'a un impact sur la nature du semi-conducteur. Concernant les antisites, quelles que soient leurs conditions de synthèse ou le sens de la substitution, les enthalpies sont inférieures à 1,5 eV, ce qui rend compte d'une abondance de ce type de défaut dans le matériau.

Les Se_{Sb} produisent des défauts profonds mais les Sb_{Se} ont des enthalpies de formation qui sont inférieures à celle des tueurs de trous V_{Se} (surtout $\text{Sb}_{\text{Se}(1)}$, comme montré sur la Figure 4 - 9). Même si la position de son niveau de transition n'est pas dans la région optimale (supérieure à 0,1 eV), il s'agit de l'accepteur intrinsèque le moins profond, ce qui démontre que la faible conductivité de type p de Sb_2Se_3 est probablement due à la formation d'antisites Sb_{Se} et plus précisément $\text{Sb}_{\text{Se}(1)}$.

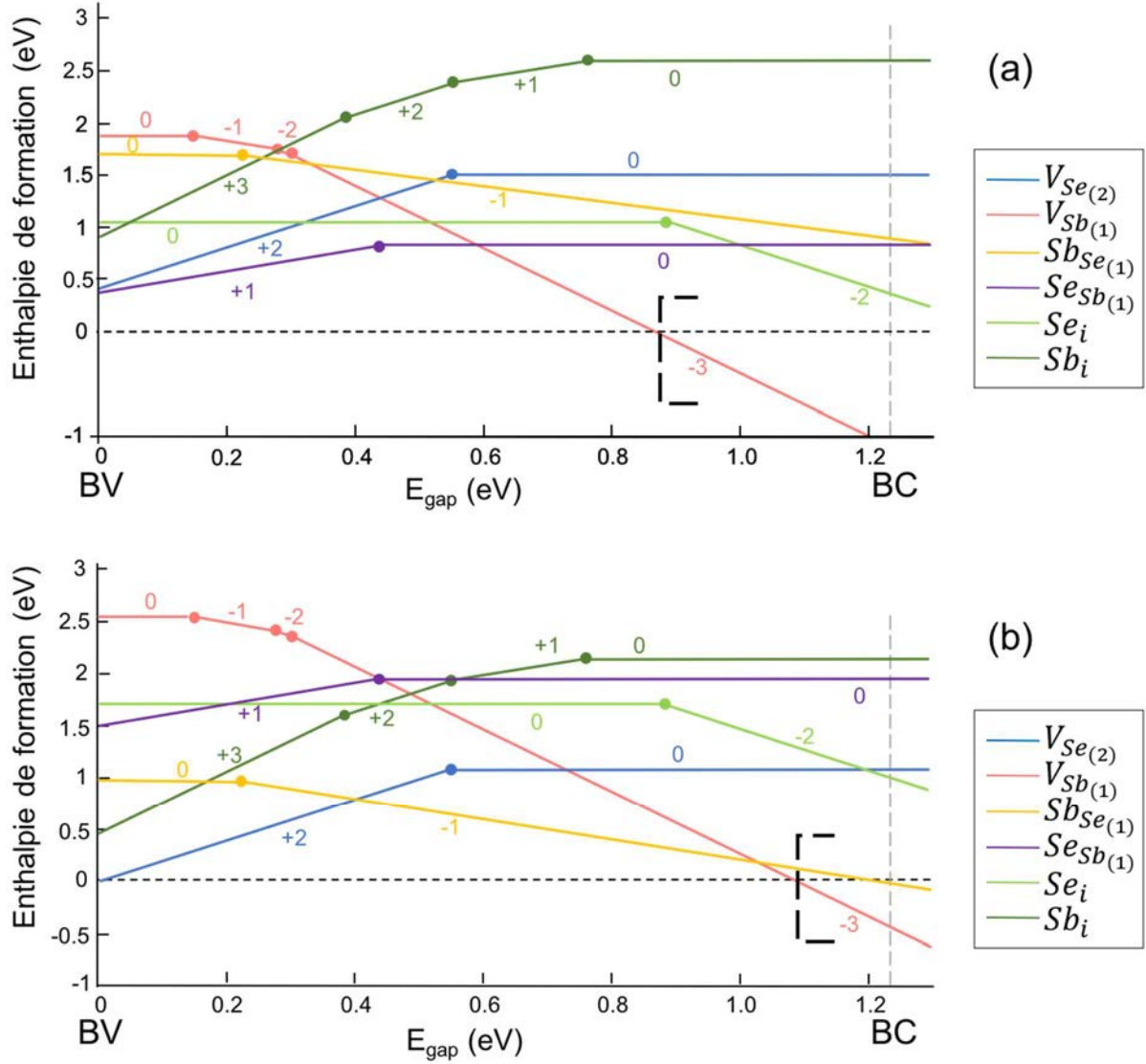


Figure 4 - 9 : Enthalpie de formation des défauts dans Sb_2Se_3 avec uniquement les sites cristallographiques de moindre enthalpie pour (a) l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) et (b) pauvre en sélénium (riche en antimoine). Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

Si nos calculs considèrent un état de charge dans la maille, le matériau est toutefois globalement neutre. Ainsi la somme des charges électrostatiques des différents défauts doit être nulle. Par conséquent, en notant n_{e^-} la concentration d'électrons et n_h celle de trous, (dépendants toutes deux de la dérivée de la densité d'état) et $n_{D,qD}$ la concentration de défaut, il est possible de résoudre l'équation suivante pour obtenir le niveau de Fermi (E_F) au cours de la croissance cristalline, visible en Figure 4 - 10 :

$$-n_{e^-}(E_F) + n_h(E_F) + \sum_D q_D \cdot n_{D,qD}(E_F) = 0 \quad (4 - 5)$$

La concentration en défauts (q_D) peut ensuite être approximée par une distribution de Boltzmann (Figure 4 - 11). Expérimentalement le matériau subit une trempe à la température ambiante (300 K), nous considérons donc le niveau de Fermi (calculé Figure 4 - 10) à cette température.

Synthétisé à 300 K, le matériau va présenter des défauts donneurs majoritaires de type $V_{Sb(1)}$, dans des conditions d'atmosphère saturée en sélénium, pour une concentration de $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ et un niveau de Fermi de 0,3 eV. Le deuxième défaut le plus présent, dans les mêmes conditions, est l'antisite $Se_{Sb(1)}$, avec une concentration de $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Ce défaut est profond et présente donc un intérêt faible en ce qui concerne les propriétés électriques. Comme expliqué auparavant, un matériau avec de tels défauts n'est pas de type p. Dans des conditions à la limite de cristallisation de l'antimoine, pour la même température de 300 K, le niveau de Fermi pendant la synthèse est de 0,46 eV, les principaux défauts étant $Sb_{Se(2)}$ et $Sb_{Se(3)}$, présentant une concentration d'environ 10^{10} cm^{-3} . Ainsi Sb_{Se} est responsable du caractère de type p du matériau. Ce résultat est comparable au comportement observé dans le silicium¹⁰. Le niveau de transition est, cependant, légèrement éloigné de la BV ($> 0.1 \text{ eV}$) d'où les mauvaises propriétés électriques.

Par cette méthode, les concentrations de porteurs calculées à température ambiante sont de $5,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dans une atmosphère saturée en Se et de $7,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dans une atmosphère saturée en Sb.

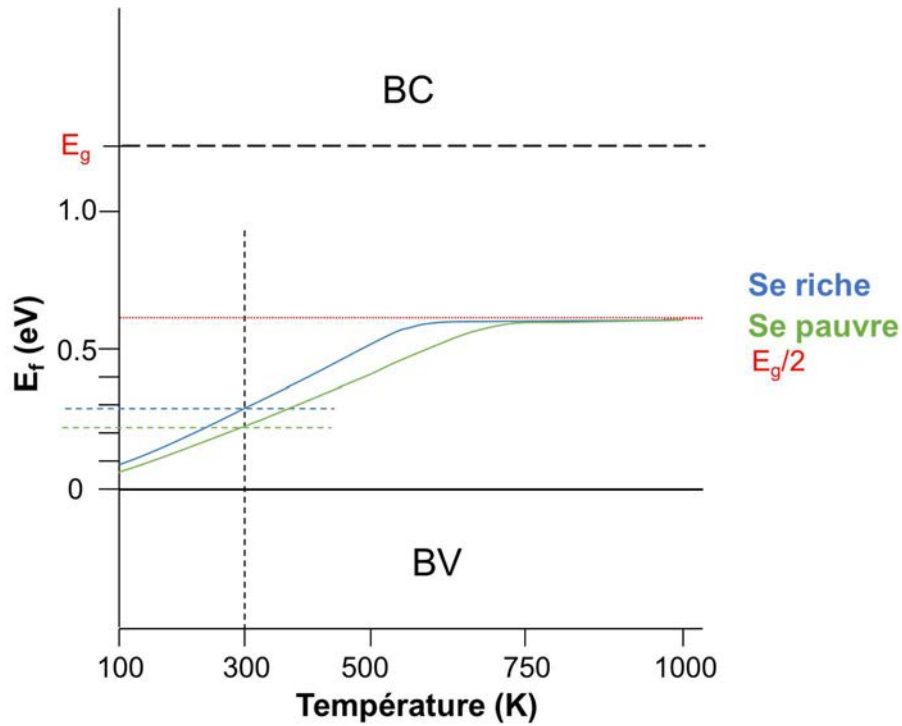


Figure 4 - 10 : Niveau de Fermi dans le gap en fonction de la température et des conditions de synthèse, calculé via l'équation (4 - 5), pour l'atmosphère saturée en Se (vert) et saturée en Sb (bleu) par rapport au milieu du gap (rouge).

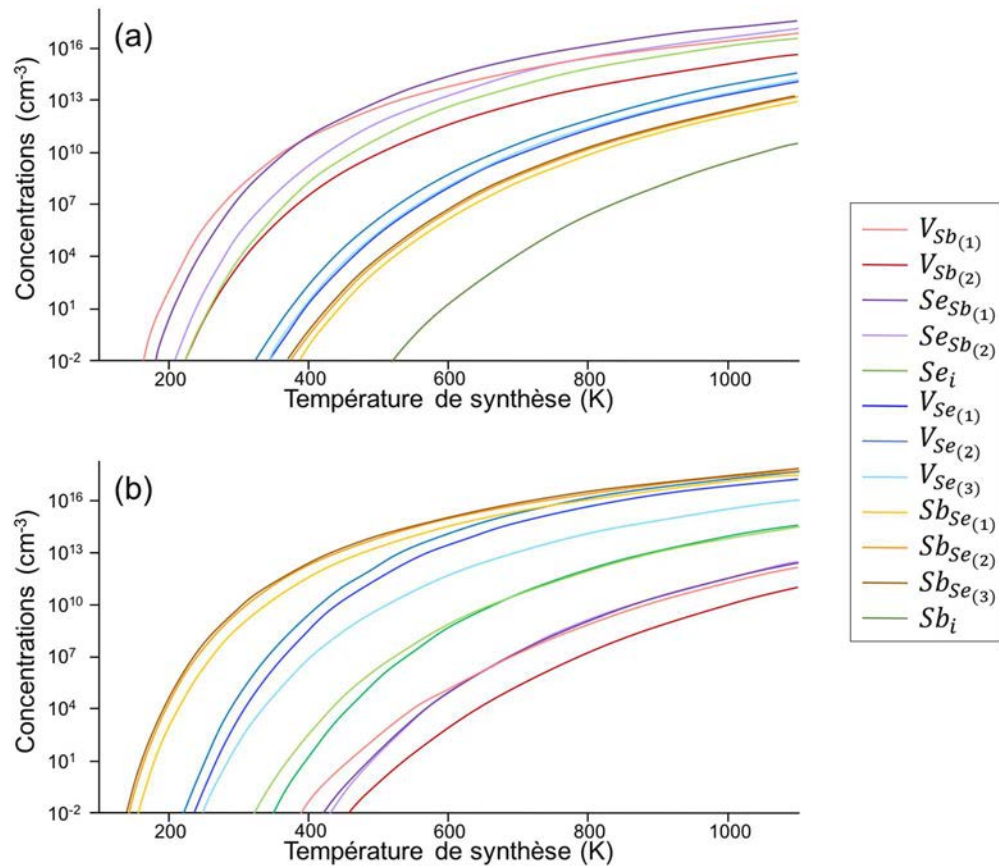


Figure 4 - 11 : Concentrations de défauts, calculées par distribution de Boltzmann dans Sb_2Se_3 en fonction de la température à laquelle il est synthétisé pour (a) l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) et (b) pauvre en sélénium (riche en antimoine).

Si l'existence du défaut de type Sb_{Se} en forte concentration explique la nature de semi-conducteur de type p dans Sb_2Se_3 , il est cependant impossible par voie expérimentale de contrôler la synthèse pour obtenir uniquement ce défaut dans la structure. En effet, durant la croissance du cristal, tous les défauts sont en compétition. Il n'existe pas encore de méthode pour favoriser expérimentalement la prolifération d'un défaut par rapport aux autres, et encore moins pour choisir le site cristallin le plus avantageux pour les propriétés choisies. Il faut donc se tourner vers des défauts externes à la composition initiale, en ajoutant des atomes par dopage extrinsèque.

4.2.1.1.4. Résumé pour les défauts intrinsèques

Dans le Tableau 4 - 4 sont reportés les valeurs des niveaux de transition des défauts, liés à la non-stœchiométrie du Sb_2Se_3 . Ils sont classés en fonction de leur position dans le gap. Pour obtenir une conductivité dans le matériau, il faut que le niveau de transition soit à une position dans le gap inférieure à 0,3 eV de la BV (et accepteur) ou de la BC (et donneur). Sur le Tableau 4 - 4, seules les lacunes d'antimoine ainsi que la substitution de l'antimoine en site de sélénium (noir) répondent à ce critère. De plus, ce sont les défauts intrinsèques les plus concentrés dans le matériau pour les atmosphères saturées respectivement en sélénium et antimoine. À l'inverse, les autres défauts (gris) ne répondent pas au critère précédemment défini.

Tableau 4 - 4 : Résumé des types de semi-conducteurs et niveaux de transition pour chaque défaut lié à la non-stœchiométrie de Sb_2Se_3 sur le site cristallographique préférentiel.

Défaut	V_{Sb}	Sb_{Se}	Sb_i	V_{Se}	Se_{Sb}	Se_i
Site favorable	1	1	/	1	1	/
Type de semi-conducteur	p	p	n	n	n	p
Niveau de transition (eV)	0,15	0,21	0,39	0,54	0,57	0,88

Dans la suite du travail nous réaliserons une comparaison entre les deux types de défauts lacunaires possibles : les lacunes d'antimoine (valide le critère) et celles de sélénium (invalide le critère), pour vérifier l'impact de ces défauts sur le transport et la

mobilité des porteurs de charges. Les autres défauts intrinsèques seront détaillés par la suite uniquement pour définir leur effet sur la résistance du matériau.

Toutes les valeurs des niveaux de transition et des enthalpies de formation correspondantes pour chaque atmosphère sont disponibles en annexe D, pour tous les défauts extrinsèques et tous les sites cristallographiquement inéquivalents.

4.2.1.2. Propriétés électroniques

4.2.1.2.1. Structure de bandes

La méthode développée pour simuler les propriétés électroniques, (cf. 2.2.3.1) nécessite une maille de très grande dimension obtenue par multiplication de la maille primitive. Nous multiplions la cellule par 6 selon l'axe b et par 2 selon les deux autres axes ce qui mène à une *supermaille* de 480 atomes ($a = 22,622 \text{ \AA}$; $b = 23,016 \text{ \AA}$ et $c = 22,458 \text{ \AA}$). Ainsi, pour une concentration de défauts proche des conditions expérimentales, nous modélisons un pourcentage de défauts de 1% atomique. Par conséquent, les lacunes ou substitutions sont réalisées sur cinq sites atomiques de même site cristallographique. En définitive, la concentration de défaut obtenue dans la maille est de $3,7 \cdot 10^{14} \text{ atomes.cm}^{-3}$.

Après cela, nous optimisons les positions des atomes. La relaxation de la position de la structure atomique ne modifie pas le motif en ruban lamellaire de $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$. Après avoir défini leurs enthalpies de formation et leur stabilité, nous allons comparer leurs comportements électroniques. Nous calculons les structures de bandes et l'IPR afin d'obtenir des informations sur la structure électronique, c'est-à-dire l'organisation électronique, la courbure des BV et BC ainsi que la localisation/délocalisation des niveaux d'énergies autour et dans le gap.

4.2.1.2.1.1. Impact de l'arrangement des défauts

Tout d'abord, étant donné que cinq atomes doivent être supprimés ou substitués, il faut se poser la question de la position des défauts les uns par rapport aux autres dans la supermaille considérée, ainsi que l'impact de leurs positions sur les propriétés recherchées.

Nous allons donc regarder le comportement des lacunes de sélénium en site cristallographique n°2 pour deux arrangements de défauts. Le premier, Figure 4 - 12 (a), propose des lacunes de sélénium sur la même couche de ruban (Sb_4Se_6)_n où tous les défauts sont proches les uns les autres (moins de 10 Å entre deux défauts) que nous nommerons par la suite « défauts voisins », le second arrangement, Figure 4 - 12 (b), présente des défauts plus régulièrement répartis (plus de 5 Å entre deux défauts) sur toute la supermaille, que nous nommerons « défauts éloignés ».

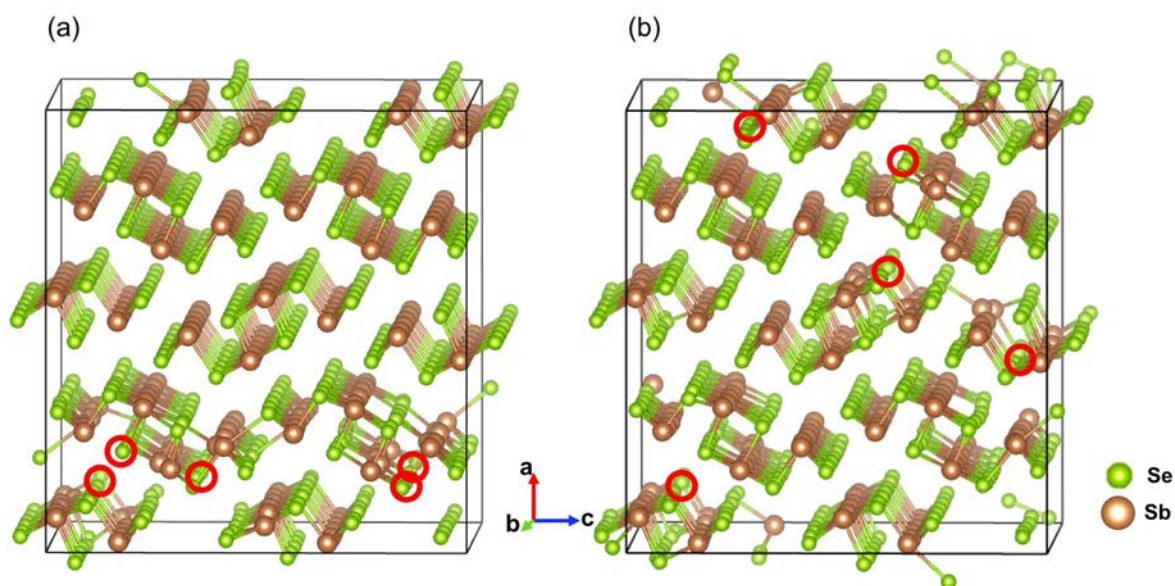


Figure 4 - 12 : Différents arrangements de la lacune de sélénium en site cristallographique 1, obtenus aléatoirement. Les sites lacunaires sont entourés en rouge. (a) « défauts voisins » et (b) « défauts éloignés ».

Pour ces deux possibilités, nous calculons la structure de bandes et l'IPR correspondant (Figure 4 - 13). En comparant les deux structures de bandes nous remarquons que leurs formes globales sont analogues, ainsi que les positions du

niveau de Fermi. Cependant la distribution du poids spectral indique deux comportements électroniques différents : pour la supermaille avec des « défauts voisins », Figure 4 - 13 (a), la BV montre que les électrons sont un état localisé et que la structure électronique est perturbée. Néanmoins la BC n'est pas perturbée par les défauts (poids spectral > 0,6) et ses porteurs de charges sont délocalisés (pas de niveau sur l'IPR au niveau de la BC). Cela exprime le caractère indépendant des électrons, leur permettant d'interagir et de se déplacer à ce niveau d'énergie. En outre, la maille avec des « défauts éloignés », Figure 4 - 13 (b), est perturbée au niveau de la BV, mais également à la BC, présentant des états localisés à la BC et dans le gap de plus faible amplitude que dans la supermaille avec des « défauts voisins » (IPR respectivement de 0,16 et de 0,24). Cette différence dans l'amplitude des niveaux d'énergies dans le gap, implique que la maille avec des « défauts voisins » a un niveau de transition dans le gap plus stable que la maille avec des « défauts éloignés ».

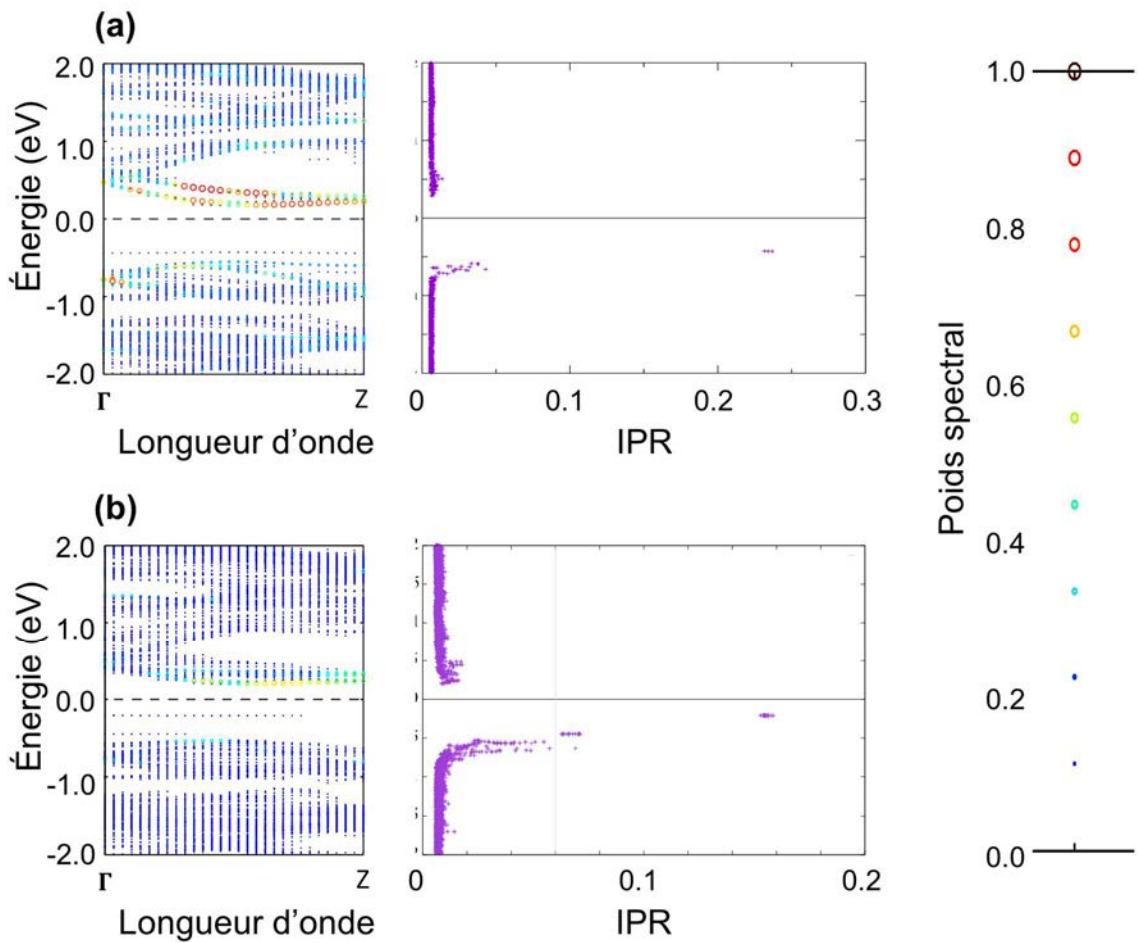


Figure 4 - 13 : Structures de bandes et IPR autour du gap pour deux arrangements de défauts aléatoires, (a) « défauts voisins » et (b) « défauts éloignés ». NB : Le niveau de Fermi est rapporté à 0 eV, la distribution du poids spectral est rappelée à droite.

Cette étude sur l'impact de l'arrangement des défauts est nécessaire afin de comprendre que lorsque nous effectuons un calcul, nous figeons la structure, ce qui ne rend pas compte de la réalité et induit des artefacts calculatoires. Par conséquent, les résultats obtenus pour ce travail se doivent d'être considérés avec précaution.

4.2.1.2.1.2. Cas de la lacune d'antimoine

Le défaut le plus favorable à la formation d'un SCp est la lacune d'antimoine. Visible sur la Figure 4 - 14 (a), la structure de bandes possède majoritairement, en tout point de la région de l'espace réciproque Γ -Z, une distribution de poids spectral très faible ($< 0,4$). Ainsi, il existe un grand nombre d'interactions électroniques dans le matériau comparé à la structure de départ (cf. Figure 3 - 16). Cela indique une modification de la structure électronique due aux défauts. De plus la BV et la BC (Figure 4 - 14 (a)) sont moins courbées que dans le cristal parfait de Sb_2Se_3 . L'IPR, Figure 4 - 14 (b) révèle également plusieurs niveaux d'énergies localisées autour et dans le gap. La BV et la BC ont un IPR maximal de 0,05 et le niveau localisé dans le gap, défini précédemment à une énergie de 0,21 eV est présent pour un état de localisation équivalent à ceux de la BV et de la BC. Cependant, un autre niveau localisé, de très forte intensité, résulte également de ce système. Présent au centre du gap, ce niveau sert de centre de recombinaison des porteurs de charges, ce qui diminue la conductivité du matériau.

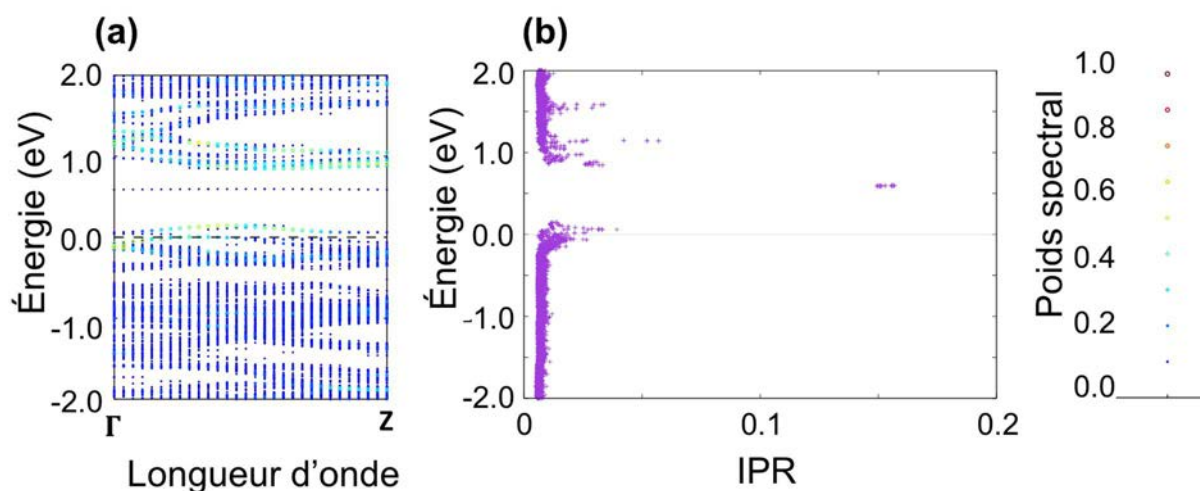


Figure 4 - 14 : (a) Structure de bandes, (b) Représentation de l'IPR pour Sb_2Se_3 avec un défaut de type $V_{\text{Sb}(1)}$. NB : L'échelle de la distribution du poids spectral est rappelée à droite, le niveau de Fermi est rapporté à 0 eV.

4.2.1.2.2. Mobilité des porteurs de charges

La masse effective est estimée à partir de la BV et de la BC dans le plan de l'espace réciproque Γ -Z correspondant à la direction c . Si le défaut donne un semi-conducteur de type p, la mobilité des trous devrait être améliorée par rapport à Sb_2Se_3 sans défaut. De même, en cas de type n, la mobilité des électrons devrait être augmentée.

Les résultats des calculs de masses effectives et des mobilités des électrons et trous sont donnés dans le Tableau 4 - 5. Les valeurs expérimentales et calculées obtenues précédemment (cf. 3.3) sont rappelées également dans ce tableau. Les deux types de modélisation $V_{Se(2)}$ donnent des mobilités différentes induites de la forme différente des bandes de valence et de conduction (cf. 2.2.3.2). En accord avec nos estimations précédentes, la maille avec des « défauts voisins » est plus favorable à une conductivité des électrons que celle avec des « défauts éloignés », même si cette dernière optimise également cette propriété. De plus, nous constatons que la mobilité des trous est elle aussi augmentée, alors que nous visions un dopage donneur. Il est possible que, si la mobilité des trous et des électrons est élevée dans le matériau, alors la recombinaison des porteurs de charges sera favorisée. D'autre part, pour le défaut de formation le plus favorable ($V_{Sb(1)}$) nous constatons que la mobilité des trous est deux fois supérieure à la valeur obtenue dans Sb_2Se_3 « parfait », la mobilité des électrons, quant à elle, est également supérieure à la mobilité des électrons dans la maille avec le défaut donneur V_{Se} « voisins ». Ainsi, ce type de défaut, en plus de donner des caractéristiques de SCp, va augmenter les propriétés de transport des trous dans le matériau.

Tableau 4 - 5 : Masse effective (m^*) et mobilité (μ), pour Sb_2Se_3 mesurée et calculée selon c , et pour les défauts intrinsèques considérés. Défauts donneurs (vert) et défauts accepteurs (bleu).

	Sb_2Se_3 [exp] ¹¹	Sb_2Se_3 [calc]	V_{Se} « voisins »	V_{Se} « éloignés »	V_{Sb}
$m_e^*(m_0)$	/	0,586	0,476	0,584	0,536
$\mu_e (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	> 16,9	22,9	28,30	23,06	25,13
$m_h^*(m_0)$	/	0,0071	0,0036	0,0046	0,00471
$\mu_h (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	2,2	2,87	5,67	4,43	4,33

Toutefois si dans le matériau les défauts présents lors de la synthèse sont à la fois des lacunes de Se et de Sb, nous pouvons nous demander si les effets des défauts vont influencer les valeurs des mobilités. Pour le savoir, il faudrait réaliser une structure de maille contenant les défauts en concentrations proportionnelles à celles calculées dans les deux cas limites d'atmosphère de synthèse, définies en Figure 4 - 11.

4.2.1.2.3. Transport

Il est important de comprendre le comportement rapporté, en tant que semi-conducteur de type p, de Sb_2Se_3 . Lors de la synthèse, et d'après nos calculs il existe six défauts possibles dans Sb_2Se_3 , dont deux (V_{Sb} et Sb_{Se}) définissant le caractère p du semi-conducteur. Nous souhaitons connaître l'impact électrique des différents défauts. Pour cela, nous appliquons à chaque dispositif, indépendamment les uns des autres, une différence de potentiel pour obtenir la courbe IV qui nous sert à calculer la résistance due à chaque défaut.

Les courbes calculées sont regroupées dans la Figure 4 - 15 (a). La courbe IV correspondant à Sb_2Se_3 non fauté (cf. Figure 3 - 15) est rappelée en noir.

Nous voyons ici très clairement que les lacunes de sélénium et l'insertion en antimoine (correspondant à des conditions d'excès d'antimoine) ont un comportement identique avec une tendance comparable à Sb_2Se_3 « parfait » mais avec un courant qui devient non-nul ($I > 10^{-4} \mu\text{A}$) à plus bas voltage appliqué, environ 380 mV au lieu de 750 mV. Ces résultats indiquent un impact positif du dopage car nous obtenons une réponse plus importante pour un courant injecté plus faible. Toutefois, pour les conditions opposées (excès de sélénium : sélénium en insertion et lacunes d'antimoine) nous pouvons voir des résultats totalement différents. En effet, le courant est non-nul dès l'application d'un courant, avec une augmentation très rapide pour la maille contenant un sélénium en site interstitiel. Ainsi, ces défauts induisent un matériau avec une forte résistance.

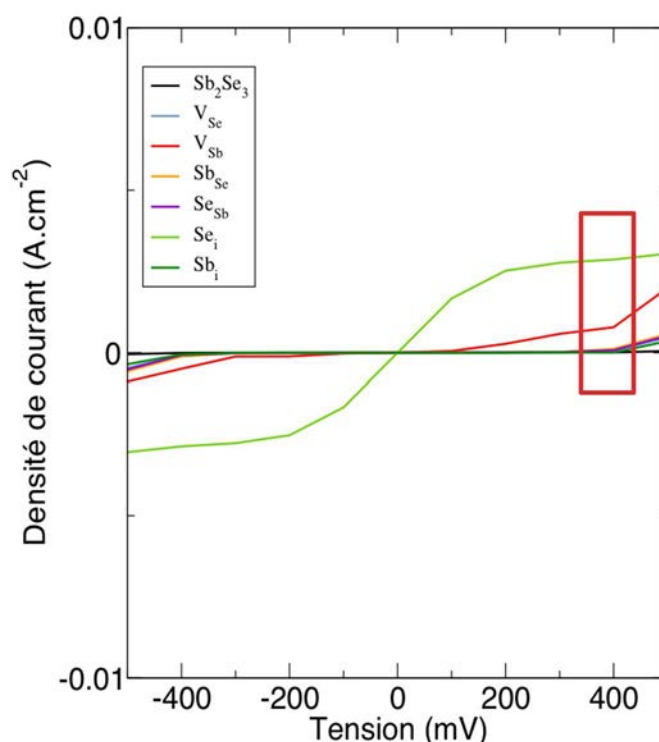


Figure 4 - 15 : Courbes $I = f(V)$ pour Sb_2Se_3 « parfait » et pour différents défauts possibles dans la maille cristalline, le rectangle rouge correspond à la zone d'intérêt de faible injection.

Expérimentalement l'échantillon de Sb_2Se_3 est un pavé de 1 mm d'épaisseur par 1 mm de long ; ce qui donne pour une résistivité mesurée de $10^{10} \Omega.cm$, une résistance de $10^{10} \Omega$ également. Nous comparons les résistances des dispositifs avec défauts, à celle de Sb_2Se_3 expérimentale et « parfaite » calculée (cf. 3.4.3.1), notées dans le Tableau 4 – 6 et obtenues pour une densité de courant de $10^{-5} A.cm^{-2}$. Cependant si nous observons de nouveau la courbe Figure 4 - 1 (a), la résistivité (et donc la résistance) diminue lorsque le pourcentage de sélénium diminue. Ainsi les défauts ont pour conséquence de réduire la résistivité du matériau. Le Tableau 4 – 6, nous indique que, par rapport à Sb_2Se_3 « parfait » calculé, les défauts ont des influences différentes sur la résistivité. Les défauts découlant d'un excès d'antimoine (lacune de sélénium et insertion d'antimoine) dans la maille sont les défauts ayant le plus faible impact. Nos simulations possèdent une concentration extrêmement faible par rapport à l'expérience (100 fois inférieur) qui ne reflètent pas la réalité des synthèses. De plus, celles-ci contiennent fort probablement plusieurs défauts. L'insertion d'un atome de sélénium entre les rubans de la maille diminue très fortement la résistivité. Cet effet peut s'expliquer par la conductivité électrique très faible du sélénium ($1.10^8 S.m^{-1}$) comparée à celle de l'antimoine ($8.10^{10} S.m^{-1}$).

Tableau 4 - 6 : Voltage, résistance et résistivité pour Sb_2Se_3 expérimental, Sb_2Se_3 « parfait » calculé et les Sb_2Se_3 avec 0,01 %at. de défauts calculés.

Défaut	U (mV)	ρ ($\Omega.cm$)
Sb_2Se_3 [exp]	/	10^{10}
Sb_2Se_3 [calc]	392	8.10^{10}
V_{Se}	269	5.10^{10}
V_{Sb}	20	4.10^9
Sb_{Se}	244	5.10^{10}
Se_{Sb}	247	5.10^{10}
Se_i	0,65	1.10^8
Sb_i	402	8.10^{10}

4.2.1.3. Résumé

Les résistivités obtenues par le calcul sont mesurables pour un très faible courant injecté dans le dispositif, qui est très difficile à maîtriser expérimentalement. Pour des conditions de synthèse en excès de sélénium (lacunes d'antimoine et insertion de sélénium), la résistivité est inférieure à celle du matériau « parfait », ce qui conduit à une augmentation de la conductivité. Ce type de dopage est meilleur de ce point de vue que l'excès d'antimoine, pour une application PV.

De la même façon que dans le chapitre 3 (cf. 3.4.3.2) nous comparons la concentration de porteurs de charges de Sb_2Se_3 « parfait ». Pour rappel nous avons une concentration en porteurs de charges de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour un matériau considéré comme p et n et une concentration en trous de $1,90.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour un SCp. Ainsi la concentration en porteurs de charges de Sb_2Se_3 avec défauts, à partir des mobilités et des résistivités calculées pour les deux types de lacunes peut être :

- Pour un matériau composé uniquement de lacunes de sélénium, de type n, nous considérons que la concentration de trous est nulle, ainsi la concentration en porteurs de charges ne dépend que des électrons.
- Pour un matériau composé uniquement de lacunes d'antimoine, de type p, nous considérons uniquement la concentration en trous ($n_e = 0$).
- Pour un dopage extrinsèque le matériau contient des atomes d'iode en site de sélénium ou des atomes d'étain en site d'antimoine pour obtenir respectivement un semi-conducteur n ou p.

Tableau 4 - 7 : Concentration en porteurs de charge, en trous pour un semi-conducteur de type p et en électrons pour un semi-conducteur de type n, résistivité du matériau calculé à partir des concentrations à 1 %at. de défauts.

	SC	Concentration en porteurs maj. (cm^{-3})	ρ ($\Omega.\text{cm}$)
Sb₂Se₃ [calc]	/	$5,2.10^9$	8.10^{10}
V_{Se}	n	$1,1.10^{14}$	2.10^3
V_{Sb}	p	$2,5.10^{14}$	6.10^3

Ainsi, le dopage intrinsèque augmente fortement la concentration en porteur de charge majoritaire. Cela diminue fortement la résistivité du matériau. Comparé à l'expérience, la résistivité est plus basse ce qui implique que l'effet du dopage est favorable.

4.2.2. Défauts extrinsèques

4.2.2.1. Étude de stabilité des défauts

4.2.2.1.1. États de charges

Les défauts de type extrinsèque consistent en l'ajout d'un atome extérieur à la composition de départ. Ils peuvent être une substitution ou un défaut en position interstitielle. Les atomes dopants étudiés sont l'iode, le soufre, l'étain, le cuivre, le brome et le chlore. Comme précédemment pour le Tableau 4 - 1, leur notation, le type de défaut, l'atome (ou ion) qui subit l'action ainsi que les charges restantes dans la

maille et le nombres de calculs que nous avons réalisé, sont décrits dans le Tableau 4 – 7. La structure cristalline en ruban de Sb_2Se_3 n'est pas modifiée par ses défauts (cf annexe E).

Tableau 4 - 8 : Type, atome(s) considéré(s), charges, notation et nombre de calculs pour chaque défaut extrinsèque

Notation du défaut	Type de défaut	Atome ou ion qui subit l'action	Charge de la supermaille	Nombre de calculs
I_{Se}	Substitution	Se^0 par I^0 Se^0 par I^- Se^{2-} par I^- Se^{2-} par I^0	0 1- (1e' 1+ (1h' 2- (2e'	4
I_i	Interstitiel	I^0 I^-	0 -1 (1e'	2
S_{Se}	Substitution	Se^0 par S^0 Se^0 par S^- Se^{2-} par S^- Se^{2-} par S^0	0 1- (1e' 1+ (1h' 2- (2e'	4
Cl_{Se}	Substitution	Se^0 par Cl^0 Se^0 par Cl^- Se^{2-} par Cl^0 Se^{2-} par Cl^-	0 1- (1e' 2+ (2h' 1+ (1h'	4
Cl_i	Interstitiel	Cl^0 Cl^-	0 1- (1e'	2
Br_{Se}	Substitution	Se^0 par Br^0 Se^0 par Br^- Se^{2-} par Br^0 Se^{2-} par Br^-	0 1- (1e' 2+ (2h' 1+ (1h'	4
Br_i	Interstitiel	Br^0 Br^-	0 1- (1e'	2
Sn_{Sb}	Substitution	Sb^0 par Sn^0 Sb^0 par Sn^{2+} Sb^0 par Sn^{4+} Sb^{3+} par Sn^0 Sb^{3+} par Sn^{2+} Sb^{3+} par Sn^{4+}	0 2+ (2h' 4+ (4h' 3- (3e' 1- (1e' 1+ (1h'	6
Sn_i	Interstitiel	Sn^0 Sn^{2+} Sn^{4+}	0 2+ (2h' 4+ (4h'	3
Cu_{Sb}	Substitution	Sb^0 par Cu^0 Sb^0 par Cu^+ Sb^0 par Cu^{2+} Sb^{3+} par Cu^0 Sb^{3+} par Cu^+ Sb^{3+} par Cu^{2+}	0 1+ (1h' 2+ (2h' 3- (3e' 2- (2e' 1- (1e'	6
Cu_i	Interstitiel	Cu^0 Cu^+ Cu^{+2}	0 1+ (1h' 2+ (2h'	3

4.2.2.1.2. Potentiels chimiques et atmosphères

Les potentiels chimiques des atomes ajoutés dans la structure comme dopants sont également calculés à partir des potentiels standards de la phase thermodynamiquement stable, et précisés dans le Tableau 4 - 9.

Tableau 4 - 9 : Potentiels chimiques standards des dopants dans leur phase la plus stable, phase cristallisant en condition de synthèse riche en sélénium et potentiels chimiques du dopant correspondant. Idem en condition riche en antimoine.

	μ_0 (eV)	Conditions de synthèse			
		Riche en Se		Riche en Sb	
		Phase	μ_{max}^{Se}	μ_{max}^{Sb}	Phase
I	-1,78 ($I_{2(g)}$)	SbSeI ¹²	-2,06	-2,30	SbSeI ¹²
S	-4,23 (S_8)	SeS ₇ ¹⁸	-4,50	-4,21	Sb ₂ S ₃ ¹⁹
Br	-2,80 ($Br_{(l)}$)	SbSeBr ¹²	-2,48	-2,72	SbSeBr ¹²
Cl	-1,79 ($Cl_{2(g)}$)	SbCl ₃ ¹³	-2,87	-3,10	SbCl ₃ ¹³
Sn	-3,98 (β -Sn)	SnSe ₂ ¹⁴	-5,12	-4,53	SeSn ¹⁴
Cu	-4,24 (<i>cfc</i>)	SbCu ₃ Se ₄ ¹⁵	-4,50	-4,21	CuSbSe ₂ ¹⁶

En ajoutant un troisième atome, l'équilibre thermodynamique se trouve au centre d'un diagramme de phase ternaire. Cette configuration implique que la phase riche en sélénium (ou en antimoine) peut ne pas être Sb₂Se₃ mais un composé à base de l'atome dopant. En terme de potentiels chimiques, plus l'écart entre les valeurs de potentiels chimiques d'un dopant pour les deux atmosphères (riche en Se et riche en Sb) sera grand et plus il sera difficile d'insérer ce dopant en grande quantité dans la maille. Cela signifie qu'un dopage au soufre sera plus difficile à insérer dans la structure ($\mu_{max}^{Sb} - \mu_{max}^{Se} = 0,29$) sans la déstabiliser que le brome ($\mu_{max}^{Sb} - \mu_{max}^{Se} = 0,23$) ou le chlore ($\mu_{max}^{Sb} - \mu_{max}^{Se} = 0,23$).

4.2.2.1.3. Énergies de formation

L'existence de défaut extrinsèque n'est possible que par l'ajout d'un élément chimique à la composition de base. Dans l'étude initiale, visant à faire croître des cristaux dans un verre de composition $40\text{GeSe}_2\text{-}40\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{CuI}$, les deux atomes dopants les plus probables sont l'iode et le cuivre. De par leur nature ionique, nous estimons que l'iode se substituera au sélénium et le cuivre à l'antimoine. Ces deux possibilités sont modélisées par la suite. Un autre cas étudié est l'ajout d'étain, après une recherche réalisée sur ce sujet¹⁷ montrant des résultats assez intéressants (cf. 4.1.2.2). D'autres alternatives, en cours de synthèse, sont envisagées parallèlement dans le but de comprendre le mécanisme lié à ces dopages.

Pour rappel, le but des dopages est de réaliser soit un semi-conducteur de type n, avec un niveau de transition proche de la BC ; soit un semi-conducteur p, avec un niveau de transition proche de la BV.

4.2.2.1.3.1. Dopages anioniques

Dans un premier temps, nous envisageons des dopages anioniques ayant lieu en position interstitielle (comme définie préalablement), ainsi que par substitution du sélénium, pour chaque site cristallographiquement inéquivalent. Étant donné que nous cherchons à obtenir un dopage de type n (ce qui peut être schématisé par « mettre le dopant dans une lacune de sélénium »), les conditions de synthèses les plus favorables seront donc une atmosphère pauvre en sélénium. Ainsi les Figure 4 - 16 et Figure 4 - 18 représentent les enthalpies de formation des défauts, uniquement sous cette condition.

4.2.2.1.3.1.1. L'iode

L'iode est un halogène de charge 0 ou -1 avec un rayon atomique de diamètre identique à celui du sélénium. L'insertion d'iode, Figure 4 - 16, est relativement difficile à obtenir et donc peu abondant car son enthalpie de formation est élevée (> 2 eV). De plus l'insertion crée un niveau de transition profond (0,38 eV) de type p, qui risque de créer des centres de recombinaison électrons/trous. Simultanément, la substitution de l'iode en site de sélénium montre une énergie de formation d'environ 1 eV (en fonction du site cristallographique examiné), et le niveau de transition $\varepsilon(+1/0)$ est aux alentours de 1,17 eV.

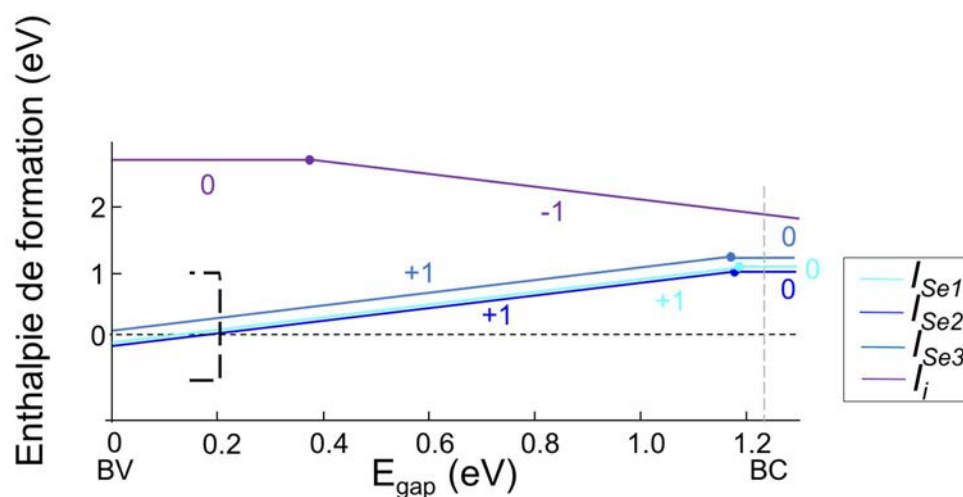


Figure 4 - 16 : Enthalpie de formation des défauts anioniques dans Sb_2Se_3 : substitution du sélénium par de l'iode, iode en position interstitielle. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

Si le niveau de Fermi est inférieur à 0,2 eV le défaut ne peut pas se former, et une autre phase (probablement $SbSeI$) va se former. Ainsi les défauts I_{Se} imposent une limite de dopabilité empêchant de créer un dopage de type p. Dans ces circonstances, ce dopage est favorablement donneur avec une prédominance des défauts de substitution.

4.2.2.1.3.1.2. Le soufre

Étant donné la nature similaire des couches de valence du sélénium ($4s^2 4p^4$) et du soufre ($3s^2 3p^4$), ce dernier semble être un substitut du sélénium cohérent. L'enthalpie de formation de la substitution S_{Se} , Figure 4 - 17, est trop favorable (< 0 eV) et une seconde phase cristalline se forme, telle que Sb_2S_3 ¹⁸ ou SeS_7 ¹⁹.

Si expérimentalement nous pouvons nous trouver en condition d'atmosphère plus éloignées de la limite de cristallisation de Sb, alors l'énergie de formation devrait devenir positive et ainsi nous pourrions avoir une seule phase de Sb_2Se_3 dopé S avec un bon comportement de SCn.

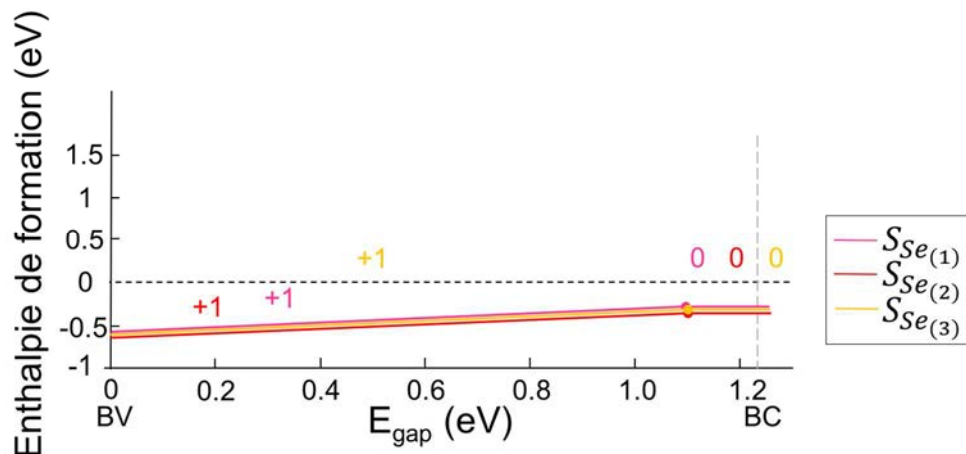


Figure 4 - 17 : Enthalpie de formation des défauts anioniques dans Sb_2Se_3 : substitution du sélénium par du soufre. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q).

4.2.2.1.3.1.3. Le brome

Le brome est également un halogène sur la ligne supérieure à l'iode dans le tableau périodique : il dispose d'un électron de plus que le sélénium. Par conséquent, la substitution du sélénium par de l'iode devrait donner un SC de type n. La Figure 4 - 18 nous informe sur l'impact de ce défaut. Dans ce cas, les substitutions possèdent des enthalpies faibles (≈ 1 eV), induisant une forte concentration de ce défaut, et sont

très proche de la bande conduction ($\varepsilon(+1/0) \approx 1,2$ eV). De plus le comportement est identique quel que soit le site cristallographique substitué. Simultanément le brome en position interstitielle est un défaut accepteur (énergie de formation ≈ 2 eV, $\varepsilon(0/-1) \approx 0,17$ eV) de faible conductivité ($\varepsilon(0/-1) > 0,1$ eV).

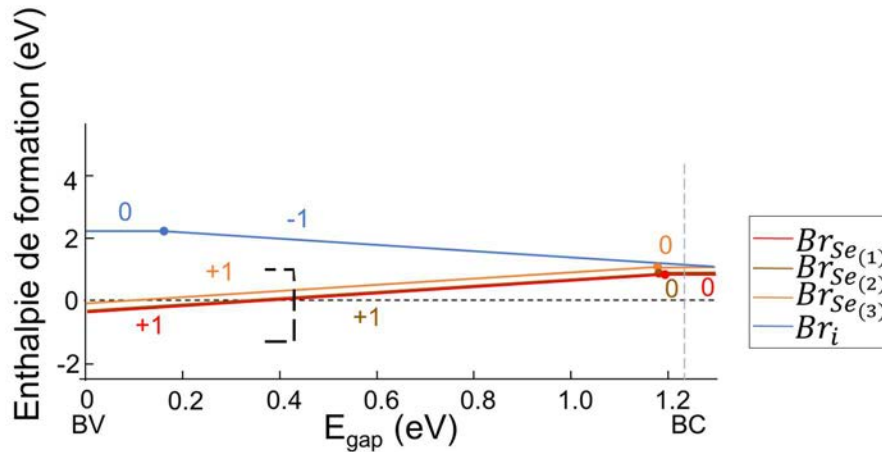


Figure 4 - 18 : Enthalpie de formation des défauts anioniques dans Sb_2Se_3 : substitution du sélénium par du brome, brome en position interstitielle. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

De plus, la limite de dopabilité à 0,42 eV de la BV bloquera l'apparition d'un dopage p simultané. Ainsi, le brome est un très bon dopant n à explorer pour la synthèse.

4.2.2.1.3.1.4. Le chlore

Le chlore en site de sélénium, représenté sur la Figure 4 - 19, est un autre halogène à considérer, avec un électron de plus que le soufre. Le chlore en site de sélénium devrait permettre d'obtenir un SCn. En effet, ce défaut est abondant, car l'enthalpie de formation de ce défaut est inférieure à 1 eV, avec le site cristallographique $Se_{(3)}$ légèrement moins favorable. Les niveaux de transition dûs à ce défaut sont distinguables de la même façon. En sites $Se_{(1)}$ et $Se_{(2)}$ les atomes de chlore donnent de bons types n ($\varepsilon(+1/0) \approx 1,01$ eV) alors qu'en site $Se_{(3)}$ celui-ci est proche de 1,20 eV. Néanmoins, s'il est en position interstitielle alors il permet d'obtenir facilement un semi-conducteur p mais avec une faible conductivité ($E_{\text{form}} > 1$ eV, $\varepsilon(0/-1) \approx 0,18$ eV).

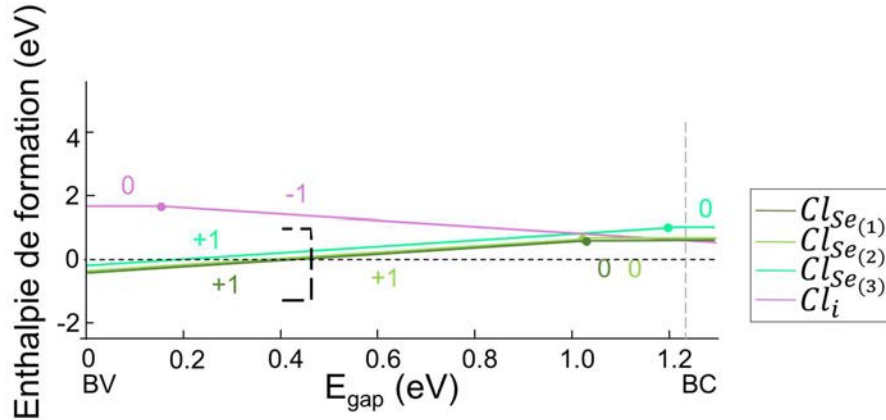


Figure 4 - 19 : Enthalpie de formation des défauts anioniques dans Sb_2Se_3 : substitution du sélénium par du chlore, chlore en position interstitielle. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet pointillé indique la limite de dopabilité.

Toutefois les substitutions, présentes en abondance, limitent la dopabilité pour un niveau de Fermi inférieur à 0,44 eV. Par conséquent, les chlores en positions interstitielles ne seront pas possibles avec ce dopage, le matériau sera uniquement un SCn.

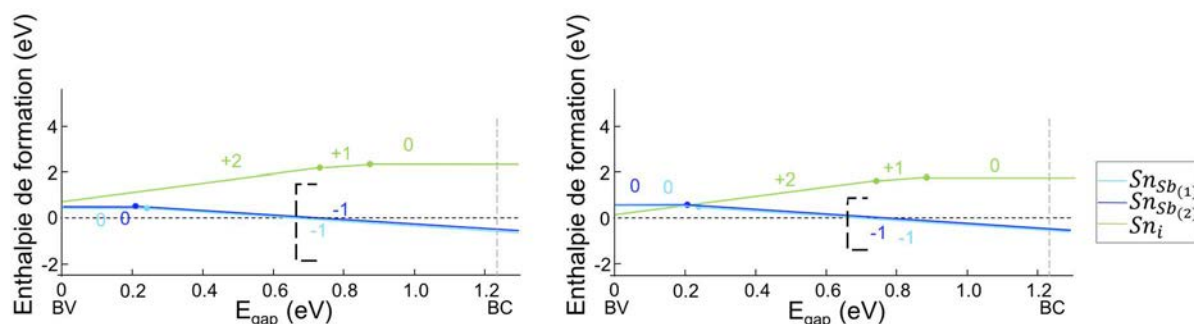
4.2.2.1.3.2. Dopages cationiques

La seconde étape pour obtenir une homojonction p-n est d'avoir un bon type p facilement synthétisable. Pour ce faire, nous envisageons des dopages cationiques en position interstitielle ou en site cristallographie d'antimoine. Deux cas sont envisagés : l'étain et le cuivre pour corrélérer avec les études antérieures¹⁷.

4.2.2.1.3.2.1. L'étain

Tout d'abord nous nous concentrons sur l'étain, ajouté à Sb_2Se_3 en substituant le sélénium ou en position interstitielle et représenté sur la Figure 4 - 20. L'étain est un bon dopant cationique, du fait qu'il possède un électron de moins que Sb dans sa couche de valence, créant ainsi des trous dans la maille.

Les défauts de substitutions sont facilités (enthalpie < 1eV) en condition de synthèse saturée en antimoine, ont un niveau de transition accepteur en bord de gap ($\varepsilon(0/-1) \approx 0,24$ eV pour $\text{Sn}_{\text{Sb}(1)}$ et $\varepsilon(0+1/0) \approx 0,21$ eV pour $\text{Sn}_{\text{Sb}(2)}$). Cela créera des trous proches de la BV et donc un très bon SCp avec une conductivité supérieure à celle du matériau Sb_2Se_3 seul.



L'insertion d'étain donne deux niveaux de transition donneurs successifs ($\varepsilon(+2/+1) \approx 0,72$ eV et $\varepsilon(+1/0) \approx 0,86$ eV) au milieu du gap qui induisent des centres de recombinaison. De plus, leurs enthalpies de formation élevées (> 2 eV) impliquent une faible concentration de ce type de défaut. Néanmoins, ils sont contrecarrés par la limite de dopabilité en milieu de gap, due aux substitutions, qui va empêcher la formation de défaut de type n dans le matériau.

4.2.2.1.3.2.2. Le cuivre

En un second temps, nous examinons le comportement du cuivre en tant que dopant, sur les deux schémas de la Figure 4 - 21. Le cuivre est un métal avantageux à utiliser comme dopant car il est peu coûteux et très abondant sur Terre.

Dans Sb_2Se_3 , l'état d'oxydation de l'antimoine est (+III), ainsi, l'état de charge de Cu_{Sb} varie entre 0 et -2, créant un défaut accepteur. Dans les deux conditions de synthèse, l'enthalpie de formation de $\text{Cu}_{\text{Sb}(1)}$ est inférieure de 0,39 eV à celle de $\text{Cu}_{\text{Sb}(2)}$

avec des niveaux de transition respectivement $\varepsilon(0/-1) \approx 0,25$ eV et $\varepsilon(+1/0) \approx 0,30$ eV. Ainsi chaque défaut Cu_{Sb} va générer un porteur de charge (trou) de faible conductivité, mais compensé par la concentration importante de ces défauts dans le matériau dopé. De plus, ces défauts vont susciter une limite de dopabilité entre 0,9 eV et 1 eV qui tend à empêcher d'obtenir un dopage n dans le même matériau. L'état d'oxydation du cuivre devrait être (+I) dans ce matériau, et ainsi créer, lorsqu'il est en site interstitiel, un niveau de transition donneur. Celui-ci est profond ($\varepsilon(+1/0) \approx 0,9$ eV) et va agir comme un centre de recombinaison. Néanmoins, son enthalpie de formation élevée ($> 1,5$ eV) fait qu'il va exister en faible concentration dans le matériau. De plus il va être contré par la limite de dopabilité de Cu_{Sb} .

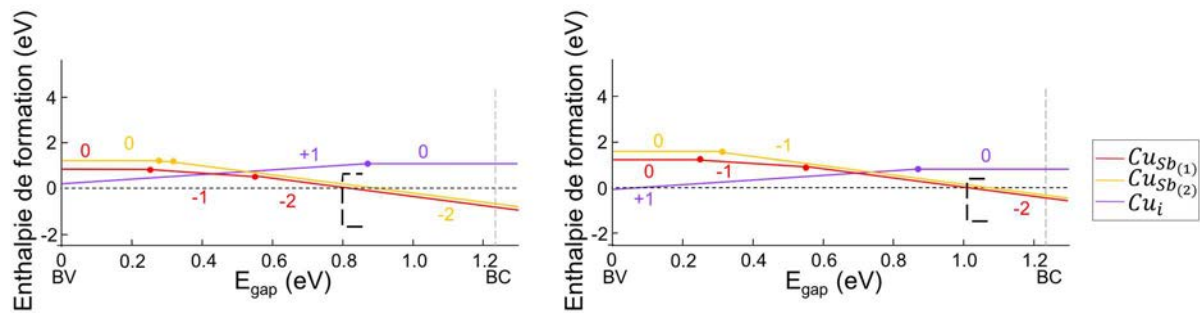


Figure 4 - 21: Enthalpie de formation des défauts cationiques dans Sb_2Se_3 : Cuivre en site d'antimoine et en position interstitielle. Pour l'atmosphère riche en sélénium (pauvre en antimoine) à gauche et pauvre en sélénium (riche en antimoine) à droite. Les nombres sur les courbes correspondent aux états de charge de la cellule (charge q), le crochet en pointillés indique la limite de dopabilité.

Ces résultats prouvent que le dopage au cuivre de Sb_2Se_3 par substitution est possible et qu'il améliorera considérablement sa conductivité de type p.

4.2.2.1.4. Résumé pour les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques, rappelés dans le Tableau 4 - 10, permettant d'obtenir un SCp avec une bonne conductivité doivent avoir un niveau de transition inférieur à 0,3 eV. De la même façon, pour un SCn le niveau de transition doit être supérieur à 1,07 eV (soit à 0,3 eV de la BC). Le critère pour considérer le défaut comme abondant, est une énergie de formation inférieure à 2 eV.

Toutes les valeurs des niveaux de transition et des enthalpies de formation correspondant pour chaque atmosphère sont disponibles en annexe F, pour tous les défauts extrinsèques et tous les sites cristallographiquement inéquivalents.

Tableau 4 - 10 : Résumé des types de semi-conducteurs, niveau de transition et concentration pour chaque défaut lié au dopage extrinsèque de Sb_2Se_3 .

Défaut	Cl _i	Br _i	Sn _{Sb}	Cu _{Sb}	I _i	Sn _i	Cu _i	S _{Se}	Br _{Se}	I _{Se}	Cl _{Se}
Type de semi-conducteur	p	p	p	p	p	n	n	n	n	n	n
Niveau de transition (eV)	0,16	0,17	0,24	0,32	0,38	0,72	0,86	1,1	1,19	1,19	1,20
Concentration	faible	faible	forte	forte	faible	faible	forte	forte	forte	faible	forte

Ainsi, les défauts d'insertion de chlore, brome et la substitution de l'antimoine par de l'étain devraient améliorer les propriétés de transport et de mobilité des porteurs de charges. Dans la suite de cette thèse, nous nous pencherons uniquement sur l'iode et le soufre en tant que dopants anioniques et sur l'étain en tant que dopants cationiques dans Sb_2Se_3 , ne disposant de résultats expérimentaux à comparer à la théorie que pour ces composés.

4.2.2.2. Propriétés électroniques

4.2.2.2.1. Structure de bandes

L'ajout d'un atome différent de la stœchiométrie du Sb_2Se_3 , peut également modifier la structure de bandes et induire une modification de la mobilité des porteurs de charges. Nous comparons l'impact des défauts sur la structure électronique et l'état de délocalisation associé.

4.2.2.2.1.1. Défauts anioniques

4.2.2.2.1.1.1. L'iode

Le défaut représenté sur la Figure 4 - 22 concerne le dopage par substitution de l'iode en site de sélénium. D'après les résultats obtenus via PyDEF, l'énergie de formation et la position du niveau de transition dans le gap de ce défaut induisent un comportement de type SCn. Ce dopage devrait également influencer plus fortement la BC que la BV par la formation d'électrons mobiles.

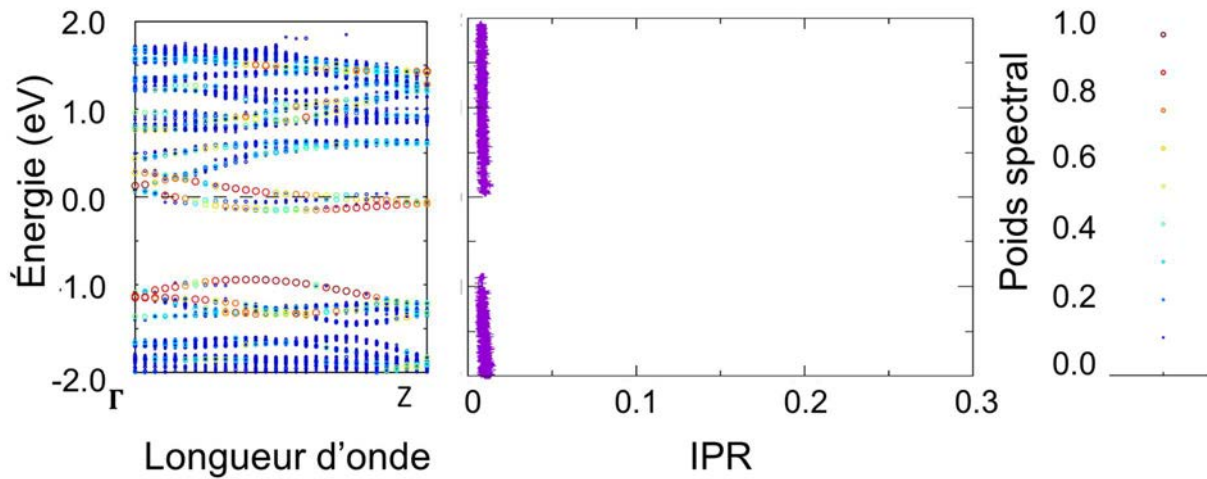


Figure 4 - 22 : Structures de bandes et IPR autour du gap pour un dopage par substitution du sélénium par de l'iode. NB : La distribution du poids spectral est rappelée à droite, le niveau de Fermi est rapporté à 0 eV.

Selon la structure de bandes entre Γ et Z, rapportées au poids spectral, les niveaux d'énergies inférieures à la BV et supérieures à la BC sont plus perturbés que dans le matériau « parfait » (poids spectral < 0,2). La distribution du poids spectral est grande au niveau de la BC (> 0,8), comme supposé pour un défaut de type n. Néanmoins c'est également le cas à la BV (poids spectral > 0,8), alors que nous nous attendions à un poids plus faible que celui de la BC. Ces deux résultats indiquent que les porteurs de charges du système sont fortement en interactions (comme dans la maille sans défaut). De plus, l'IPR indique que la fonction d'onde est délocalisée à ces énergies, favorisant ainsi le transport des porteurs de charges. Le calcul de la mobilité nous donnera des informations plus précises sur l'amélioration de ce transport.

4.2.2.2.1.1.2. Le soufre

En second lieu, nous examinons le défaut de type substitution du sélénium par du soufre, favorable uniquement en atmosphère riche en antimoine (cf. 4.2.2.1.3.1.2). Il possède une structure de bandes (Figure 4 - 23) extrêmement perturbée, avec une distribution du poids spectral majoritairement inférieur à 0,4. Sauf au niveau de la BV ($> 0,8$) qui ne subit aucune perturbation électronique. L'étude précédente a démontré que le défaut S_{Se} est un SCn qui devrait, de fait, impacter plus fortement la BC que la BV.

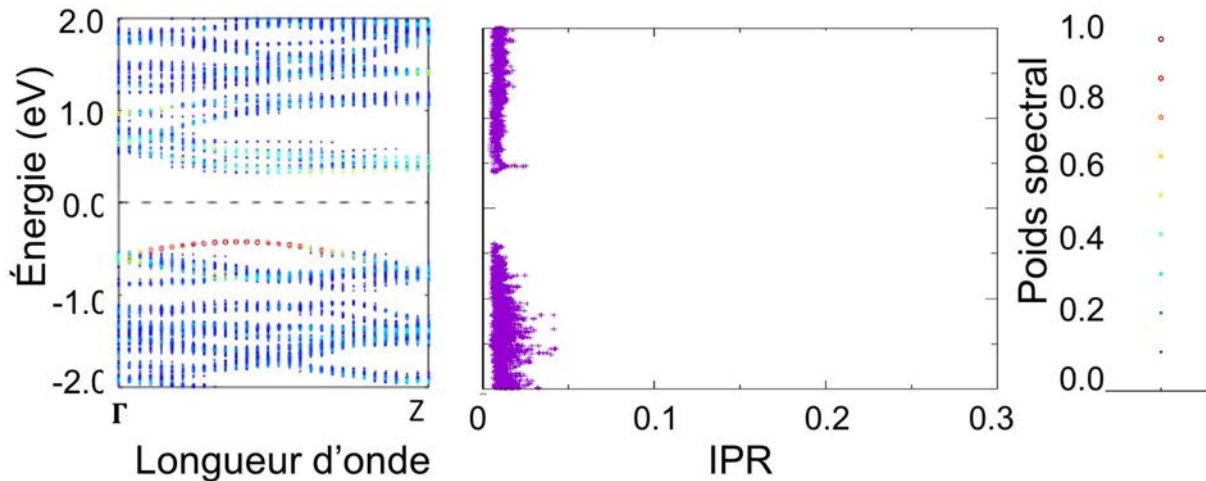


Figure 4 - 23 : Structures de bandes et IPR autour du gap pour un dopage par substitution du sélénium par du soufre. NB : La distribution du poids spectral est rappelée à droite, le niveau de Fermi est rapporté à 0 eV.

La forme de la structure de bandes est identique à celle de la cellule « parfaite ». Toutefois, les porteurs de charges sont délocalisés dans la maille et surtout au niveau de la BC, qui est améliorée par le défaut. Cependant, la représentation des états localisés a, en moyenne, des valeurs très supérieures à la celle du matériau sans défaut (0,05 pour S_{Se} contre 0,001 pour la maille non fautée) (Figure 3 - 16). Cela indique que les électrons sont plus localisés qu'à l'état initial, validant notre remarque précédente sur le peu d'interaction électronique dans le matériau. Nous remarquons néanmoins un niveau localisé de très faible intensité au niveau de la BC, relatif à la transition précédemment calculée via PyDEF. Par conséquent, les défauts de types

substitutions du sélénium par du soufre entraînent une perturbation de la BC qui devrait accueillir des électrons car le niveau de transition est proche de la BC. Ce niveau n'est cependant pas très localisé, ce qui montre que la concentration d'électrons à cet endroit est faible.

4.2.2.2.1.2. Défaut cationique : cas de l'étain

Enfin, pour terminer, la substitution anionique de l'antimoine par de l'étain montre une structure de bandes (Figure 4 - 24) très perturbée avec très peu d'interactions entre les électrons (poids spectral < 0,4). Ni la BV, ni la BC (qui devrait être influencées par la substitution) ne sont stabilisés par ce défaut, comme c'est le cas pour les exemples précédemment décrits.

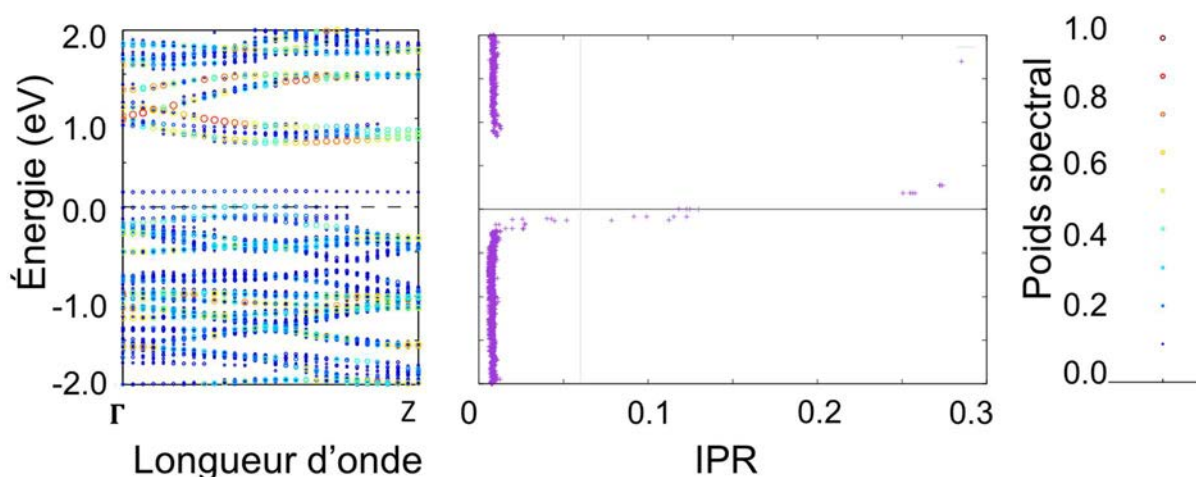


Figure 4 - 24 : Structures de bandes et IPR autour du gap pour un dopage par substitution de l'antimoine par de l'étain.
NB : La distribution du poids spectral est rappelée à droite, le niveau de Fermi est rapporté à 0 eV.

En outre, l'état localisé (IPR 20 fois supérieur à celui de Sb_2Se_3 « parfait ») de la BV et du niveau dans le gap supposent que des niveaux de transition sont extrêmement stables. Ainsi, ce défaut ne paraît pas intéressant pour améliorer la mobilité des porteurs de type trous au niveau de la bande de conduction.

4.2.2.2.2. Mobilité des porteurs de charges

Si les défauts peuvent se former dans le matériau, leurs impacts sur la structure électronique sont beaucoup moins évidents à interpréter. Ils ne semblent modifier que très peu les formes des BV et BC, tout en perturbant la structure électronique. Pour mieux interpréter leurs effets, un calcul de la masse effective et de la mobilité des porteurs de charges devrait nous procurer plus d'informations pertinentes et significatives.

Le dopage extrinsèque par ajout de dopants dans la structure modifie favorablement les mobilités des porteurs de charges, pour le type de dopage considéré. Les défauts de type donneur (en vert dans le Tableau 4 - 11) participent fortement à l'amélioration de la mobilité des électrons, tout en ayant une mobilité des trous plus faibles que dans Sb_2Se_3 « parfait ». A contrario du comportement remarqué dans le cas des lacunes, la mobilité des trous n'est pas impactée. Ainsi, il semble correct de considérer que ces matériaux auront une conductivité électronique élevée, faisant ainsi de très bon semi-conducteurs n.

Tableau 4 - 11 : Masse effective (m^*) et mobilité (μ), mesurées expérimentalement pour Sb_2Se_3 et calculées pour Sb_2Se_3 « parfait », ainsi que pour les défauts considérés. Défauts donneurs (vert) et défauts accepteurs (bleu).

	Sb_2Se_3 [exp] ¹¹	Sb_2Se_3 [calc]	I _{Se}	S _{Se}	Sn _{Sb}
$m_e^* (m_0)$	/	0,586	0,340	0,233	0,335
$\mu_e (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	> 16,9	22,9	39,62	57,86	40,17
$m_h^* (m_0)$	/	0,0071	0,0139	0,0078	0,0012
$\mu_h (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	2,2	2,87	1,46	2,61	16,86

Les concentrations en porteurs de charge majoritaires et la résistivité peuvent être calculée à partir des mobilités et masses effectives. La substitution du sélénium par de l'iode induit une très forte augmentation de la concentration en porteurs de charge (ici des électrons). Ainsi la résistivité est très faible.

En considérant le dopage à l'étain en site d'antimoine, la concentration en trous est supérieur à celle obtenue par voie intrinsèque.

Tableau 4 - 12 : Type de semi-conducteur, concentration en porteurs de charge majoritaire et résistivité calculées pour les défauts extrinsèques à 1 %at.

	SC	Concentration en porteurs (cm ⁻³)	ρ (Ω .cm)
Sb₂Se₃ [calc]	/	5,2.10 ⁹	8.10 ¹⁰
l_{Se}	n	1,5.10 ¹⁸	1.10 ⁻¹
Sn_{Sb}	p	9,8.10 ¹²	4.10 ⁴

4.3. Conclusion

Dans Sb_2Se_3 , les défauts ont un impact significatif sur le comportement électronique du matériau. Pour comprendre comment améliorer ses capacités en tant que semi-conducteur p ou n dans une cellule solaire, il faut rationaliser l'influence des défauts.

Les défauts dans Sb_2Se_3 sont tout d'abord intrinsèques. En effet lors de la synthèse de la structure cristalline des défauts se feront spontanément. En ajoutant des éléments lors de la synthèse ou des atomes dans le modèle nous créons des défauts extrinsèques.

Notre première remarque, valable pour les deux grands types de défauts, concerne le site cristallographique qui sera le plus favorable aux défauts de lacune ou de substitution. En effet, les énergies de formation des défauts en site (1) sont toujours inférieures par rapport aux autres sites pour un même défaut. Le Se en site (1), en bout de ruban, n'est que bi-coordonné ce qui en fait un meilleur candidat à l'arrachement d'un atome qu'en position 2 ou 3, où il est tri-coordonné. L'antimoine en site (1) est également l'atome de Sb possédant le moins de voisins. Par conséquent, enlever un atome en site de moindre coordinence demande moins d'énergie.

Cependant expérimentalement, il est très difficile avec des analyses de routines de confirmer cette remarque. Il faudrait envisager de réaliser une étude structurale à l'aide de sondes locales telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou l'XPS (cf. Chapitre 2).

La seconde remarque importante traite des défauts intrinsèques. Grâce à la nature binaire du composé, ces derniers ont tous un effet. De plus, cette thèse montre qu'il est impossible d'obtenir un défaut de type n avec uniquement des défauts intrinsèques. La nature p du semi-conducteur est expliquée par la présence de lacunes d'antimoine : si elles ont une énergie de formation élevée, elles amènent néanmoins une mobilité des trous supérieure à celle de Sb_2Se_3 « parfait » ; et surtout par la présence de défauts de substitution du sélénium par l'antimoine, pour lesquels nous

envisageons de calculer les mobilités. Toutefois, si certains défauts sont plus favorables que d'autres ou induisent une conductivité, ils sont tous en compétition lors de la synthèse. Les concentrations calculées en fonction de l'atmosphère nous donnent une première estimation du comportement du cristal. Néanmoins, il faudrait réaliser une modélisation dynamique de la structure de maille contenant plusieurs défauts pour visualiser leurs comportements structuraux et l'impact de l'addition des défauts sur la résistivité.

Enfin, la dernière conclusion de ce manuscrit concerne les défauts extrinsèques. Pour obtenir un Sb_2Se_3 semi-conducteur accepteur, un dopage cationique d'étain va être spontanément intégré dans la maille en site de d'antimoine, mais montrera une conductivité faible. L'ajout de cet élément fournira une mobilité des trous beaucoup plus élevée que dans le cristal « parfait » mais il améliorera aussi la mobilité des électrons aboutissant à un matériau de faible conductivité. De plus ce défaut limite la dopabilité dans le gap, compliquant la synthèse. Des études complémentaires sont à envisager pour réaliser un autre dopage cationique plus performant. L'unique façon d'avoir un Sb_2Se_3 de type n, est d'ajouter un élément dans la maille. La substitution de Se par de l'iode est peu favorable, mais elle induit une conductivité élevée et augmente la mobilité des électrons comme désiré. Les dopants anioniques de chlore ou de brome, considérés en sites de sélénium, sont des choix judicieux pour obtenir expérimentalement un très bon semi-conducteur donneur. En effet, en atmosphère pauvre en sélénium, ils ne déstabilisent pas le matériau en formant une seconde phase (comme le fait le soufre). De plus, ils induisent une conductivité élevée et possèdent une mobilité des électrons très intéressante en vue de notre application PV.

Bibliographie

- ¹I. Korolkov, « Propriétés photoélectriques de vitrocéramiques et cristaux de chalcogénures » Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, sous la direction de Jean-Luc Adam et Xianghua Zhang, Rennes 1, 2017
- ²Y. Xu, B. Fan, X. Zhang, Q. Shen, M. Wang, H. Ma, 'Crystallization optimization of the 40GeSe₂–40Sb₂Se₃–20CuI glass for improvement of photoelectric properties' *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431, p61–67 ; DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.024
- ³S. Chen, X. Qiao, Z. Zheng, M. Cathelinaud, H. Ma, X. Fan, X. Zhang, 'Enhanced electrical conductivity and photoconductive properties of Sn-doped Sb Se crystals' *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6, p6465-6470 ; DOI: 10.1039/c8tc01683f
- ⁴S. Culp, J. Simonson, S. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T. Tritt, '(Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature (>700°C) p-type thermoelectric materials' *Applied Physics Letters*, 2008, 93, p022105 ; DOI: 10.1063/1.2959103
- ⁵G. Gosh, 'The Sb-Se (antimony-selenium) system' *Journal of Phase Equilibria*, 1993, 14 (6), p753-763 ; DOI: 10.1007/BF02667889
- ⁶O. Foss, V. Janickis, 'Crystal structure of gamma-monoclinic selenium' *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1980, 4, p1624-627 ; DOI: 10.1039/DT9800000624
- ⁷N. Greenwood, A. Earnshaw, '13- Arsenic, Antimony and Bismuth' *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, 1997, p547-599 ; DOI: 10.1016/B978-0-7506-3365-9.50019-5
- ⁸K. Yang, B. Li, J. Zhang, W. Li, L. Wu, G. Zeng, W. Wang, C. Liu, L-H. Feng, 'Structural, optical and electrical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition using aluminum-antimony alloying target' *Superlattices and Microstructures* 2017, 102, p1-6 ; DOI: 10.1016/j.spmi.2016.12.033
- ⁹ a/ Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R. Schropp, Y. Mai, '9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells' *Nature Communications*, 2019, 10 (125) ; DOI: 10.1038/s41467-018-07903-6
b/ C. Chen, K. Li, S. Chen, L. Wang, S. Lu, Y. Liu, D. Li, H. Song, J. Tang, 'Efficiency improvement of Sb₂Se₃ solar cells via grain boundary inversion' *ACS Energy Letter*. 2018, 3 (10), p2335–2341 ; DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b01456
c/ C. Yuan, L. Zhang, W. Liu, C. Zhu, 'Rapid thermal process to fabricate Sb₂Se₃ thin film for solar cell application' *Solar Energy*, 2016, 137, p256–260 ; DOI : 10.1016/j.solener.2016.08.020
- ¹⁰P. Fahey, P. Griffin, J. Plummer, 'Point defects and dopant diffusion in silicon' *Reviews of Modern Physics*, 1989, 61 (2), p289-394 ; DOI: 10.1103 / RevModPhys.61.289
- ¹¹C. Chen, D. Bobela, Y. Yang, S. Lu, K. Zeng, C. Ge, B. Yang, L. Gao, Y. Zhao, M. Beard, J. Tang, 'Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics' *Frontiers of Optoelectronics*, 2017, 10, p18-30 ; DOI: 10.1007/s12200-017-0702-z
- ¹²v.E. Dönges, 'Über chalcogenohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts. II. Über selenohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts und über antimon(III)-selenid mit 2 abbildungen' *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1950, 263, p280-291 ; DOI: 10.1002/zaac.19502630508

-
- ¹³A. Lika, 'An X-ray structure redetermination of antimony trichloride' *Acta Crystallographica Section B*, 1979, 35 (12), p3020-3022 ; DOI : 10.1107/S0567740879011201
- ¹⁴L. Huilfang, L. Chang, 'Phase relations in systems of tin chalcogenides' *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 185 (1), p183-190, DOI : 10.1016/0925-8388(92)90566-R
- ¹⁵A. Pfitzner, 'Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate(V) Cu_3SbSe_4 ' *Zeitschrift fuer Kristallographie* 1994, 209, p685-685
- ¹⁶R. Imamov, Z. Pinsker, A. Ivchenko, 'Determination of the crystal structure of Cu-Sb-Se' *Kristallografiya*, 1964, 9, p853-856
- ¹⁷S. Chen, « Préparation et caractérisation de semiconducteurs à base de séléniures pour applications photoélectriques » Thèse de doctorat en physique, sous la direction de Xianghua Zhang et de Xianping Fan, Rennes 1, co-tutelle Sciences chimiques de Rennes et Zhejiang University, 2018
- ¹⁸W. Hofmann, 'Die struktur der minerale der animonitgruppe' *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1933, 86, p225-245
- ¹⁹R. Laitinen, L. Niinisto, R. Steudel, 'Structural studies on the sulfur-selenium binary system *Acta Chemica Scandinavica, Series A*' 1979, 33, p737-747

Conclusion Générale

Ce travail, majoritairement théorique, mais prenant en compte les différents résultats expérimentaux, est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée aux défauts dans une structure cristalline. Nous avons tenté de comprendre et d'améliorer les propriétés de transport du semi-conducteur Sb_2Se_3 pour l'utiliser dans le domaine du photovoltaïque.

En premier lieu nous avons détaillé rapidement l'histoire du photovoltaïque et l'état de l'art concernant les cellules solaires à base de Sb_2Se_3 . Les technologies solaires sont en développement constant et les dispositifs sont de plus en plus performants. Avec Sb_2Se_3 , s'ils ne sont pas encore compétitifs, les cellules solaires se rapprochent rapidement d'un rendement de 10 %.

Le second chapitre, détaillait la méthodologie expérimentale et théorique utilisée dans cette thèse. Nous y mettions en avant les techniques de caractérisations et les logiciels PyDEF développés autour de l'étude des défauts ainsi que le code TranSiesta et le post-traitement Fold2Bloch pour le calcul des propriétés de transport.

Dans le troisième chapitre consacré à l'étude de Sb_2Se_3 , nous avons indiqué que la fonctionnelle PBE était la plus adéquate pour ce matériau, avec l'ajout de termes correctifs de van der Waals avec la méthode de Grimme D3. De plus nous avons mis en évidence que la structure de Sb_2Se_3 peut être décrite en motif ruban $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ avec des interactions fortes dans le ruban et faibles, de types van der Waals, entre les rubans. Le paramétrage des méthodes de calculs, en se basant sur les éléments connus expérimentalement, nous confère par la suite la possibilité d'enquêter sur des propriétés non-observables de manière expérimentale. Cependant, ni le gap électronique légèrement indirect de 0,77 eV, ni les calculs de transport ne permettent

déceler l'origine de la nature de semi-conducteur p du matériau. Le calcul de la résistivité du matériau massif n'est pas comparable à celle obtenue expérimentalement en couche-minces, il nous a néanmoins permis d'accéder à la concentration en porteurs de charges et nous a donné des résultats similaires à ceux d'un semi-conducteur avec une faible conductivité, comme attendu.

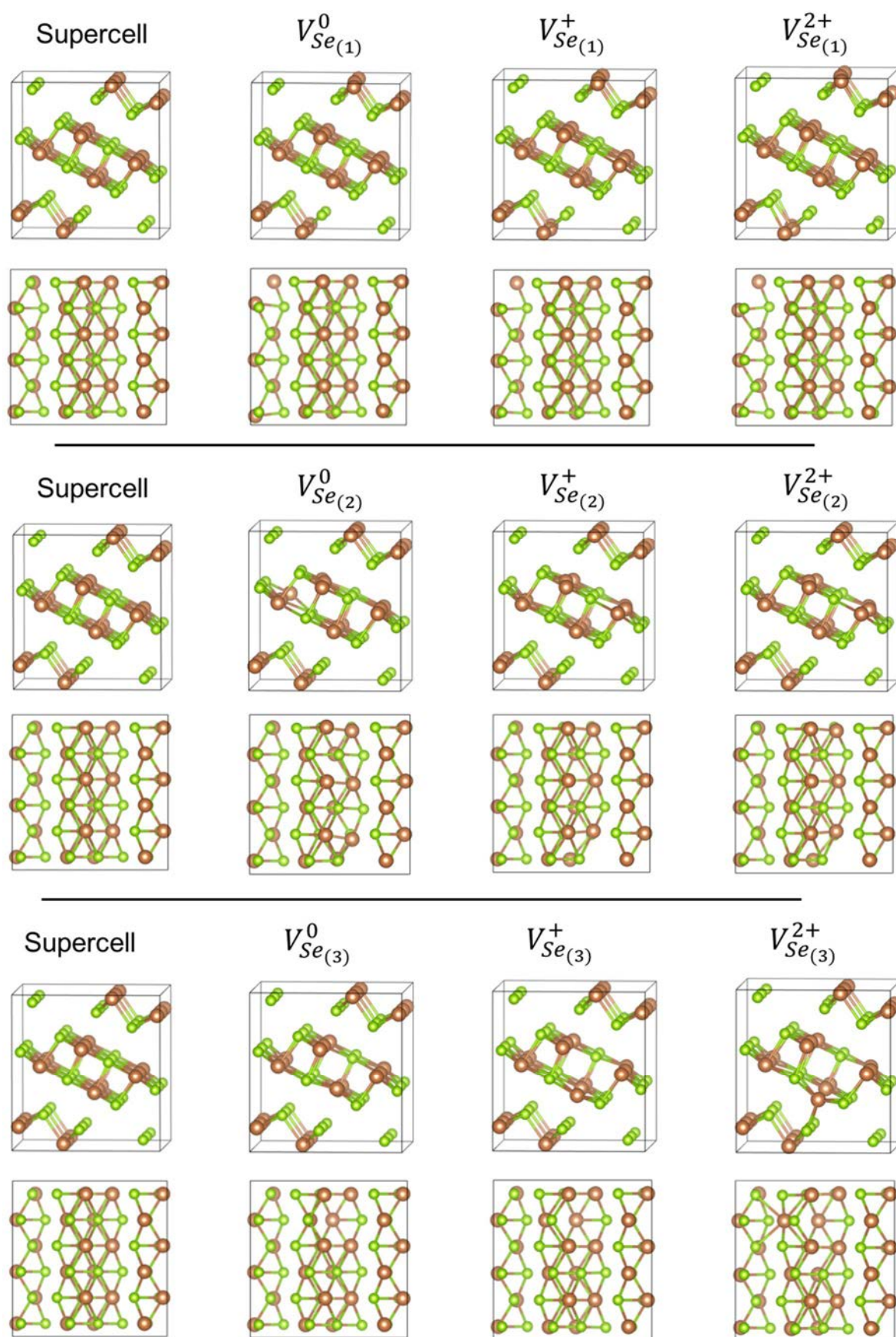
C'est pour cela que le quatrième chapitre s'est concentré sur l'impact des défauts intrinsèques possibles dans le cristal Sb_2Se_3 . La première remarque concerne la structure : en effet les défauts, qu'ils soient des lacunes, des antisites ou des insertions d'atomes, ne modifient pas la structure en rubans. La seconde conclusion de ce chapitre porte sur le défaut induisant le type p. Il est provoqué par les atomes de sélénium substitué par des antimoine qui contribuent fortement à la nature p du cristal, en particulier si la substitution a lieu sur le sélénium au bout du motif en ruban. Ce défaut étant nettement plus concentré en cas de synthèse avec de l'antimoine en excès, il peut expliquer, dans ce cas, l'augmentation des propriétés de transport. Cependant, l'excès de sélénium ne conduit pas à une amélioration des propriétés, ni théoriquement, ni expérimentalement. Et surtout aucun des défauts intrinsèques ne peut conduire à un semi-conducteur de type n. Ce chapitre a aussi permis de mettre en avant l'importance de l'arrangement entre les défauts qui ne conduisent pas à des effets identiques, s'ils sont sur des couches de rubans proches ou dispersés dans la maille. Enfin l'étude des défauts extrinsèques nous a démontré que la substitution cationique d'un antimoine par un étain est difficilement synthétisable à cause de la limite de dopabilité induite et, de plus, ce dopage ne fournira pas au matériau une meilleure conductivité. Ainsi pour obtenir un dopage p extrinsèque dans Sb_2Se_3 il nous faut encore investiguer avec d'autres atomes tant théoriquement qu'expérimentalement. Parallèlement, pour réaliser un semi-conducteur de type n, impossible en intrinsèque, nous avons constaté que la substitution d'un sélénium par un halogène est favorable et conduit à une bonne conductivité des électrons sur la bande de conduction.

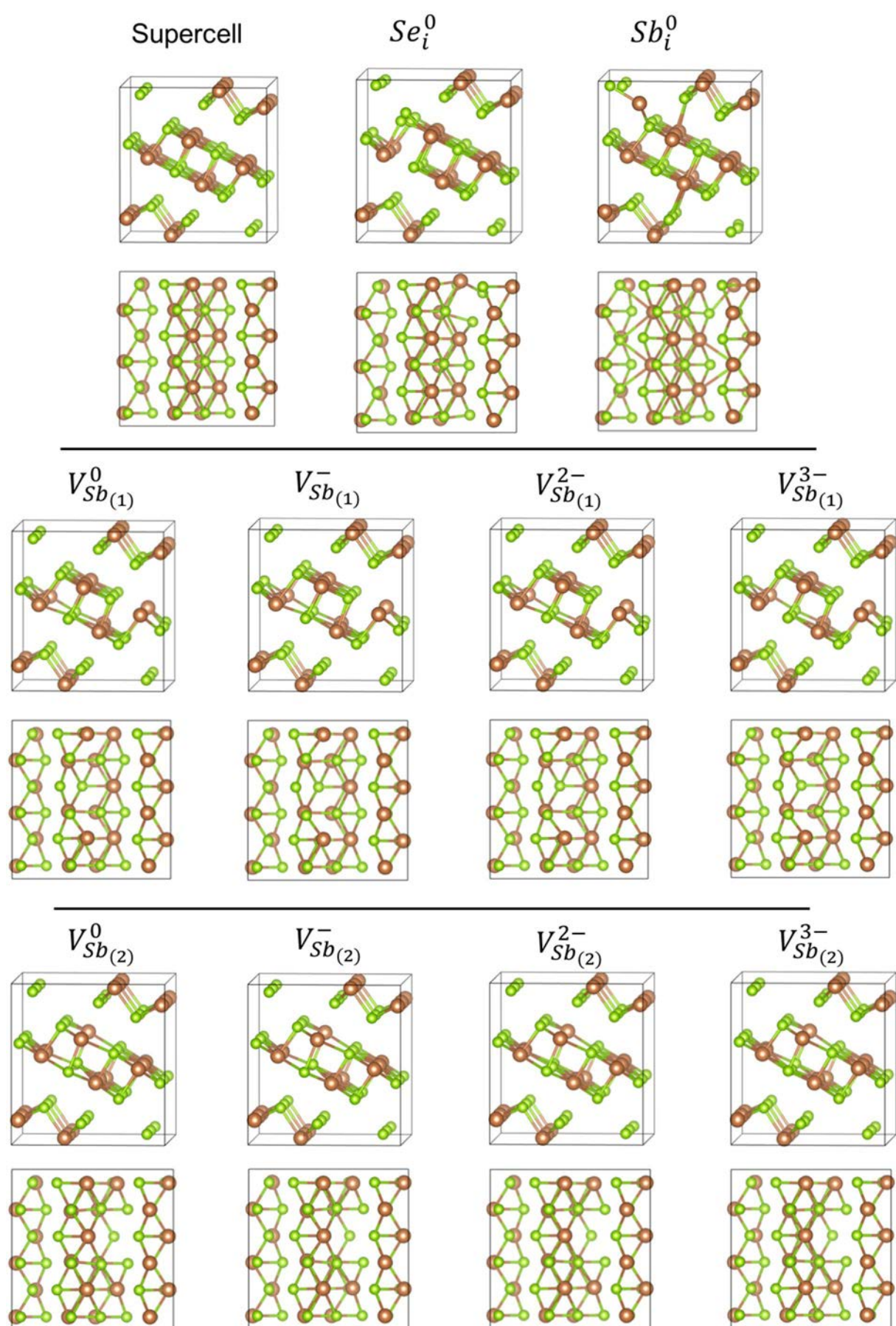
Pour poursuivre cette recherche, de nombreuses pistes restent à explorer. Il faudrait vérifier notre hypothèse concernant le site cristallographique ayant préférentiellement les défauts, ainsi que celle du défaut Sb_{Se} en forte concentration dans la maille. Pour cela, et d'un point de vue théorique, il peut être envisageable de

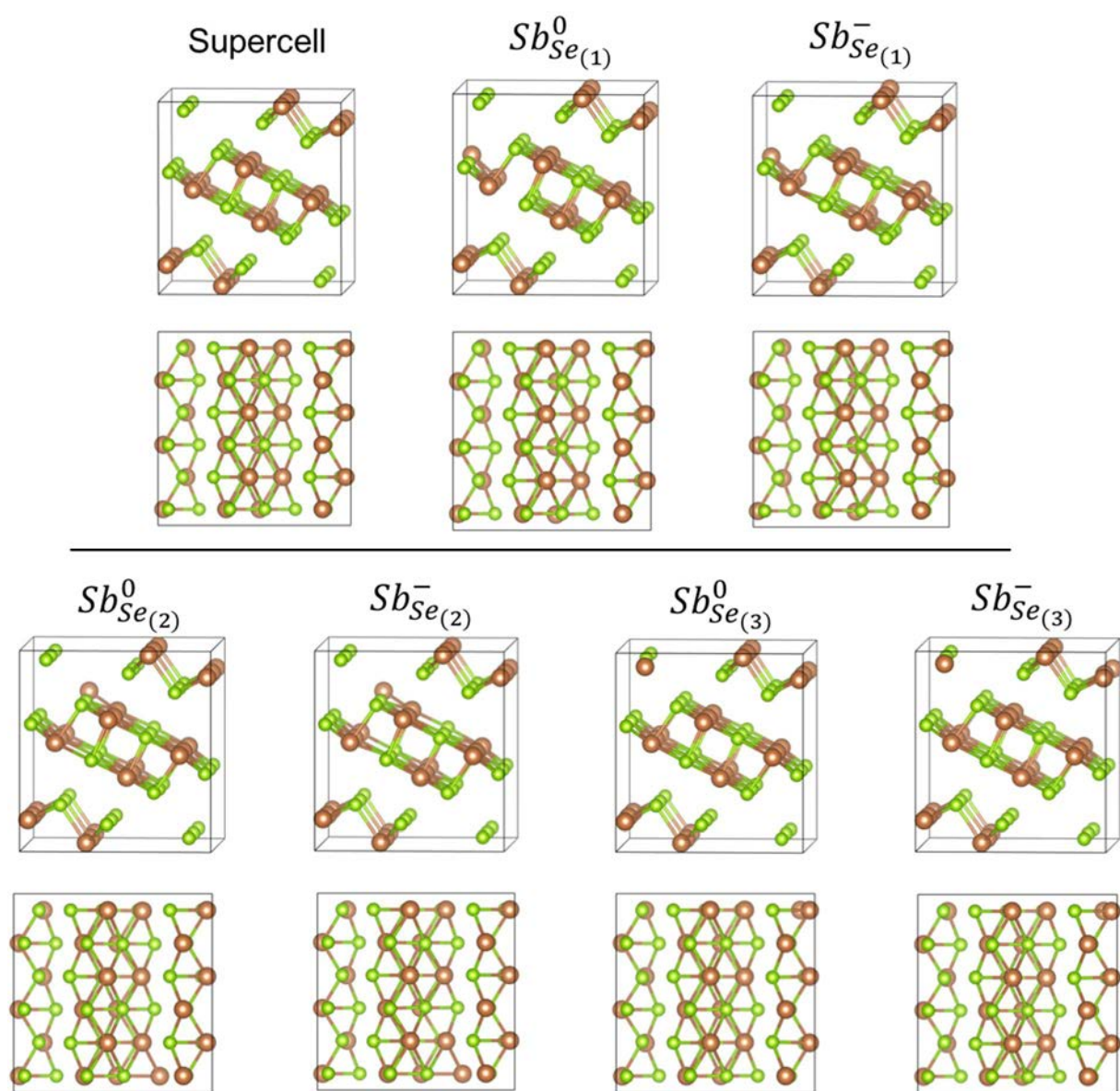
réaliser une dynamique moléculaire de Sb_2Se_3 en excès d'antimoine par exemple. D'un point de vue expérimental, le plus simple pourrait être de réaliser une étude structurale locale avec des techniques telles que la RMN, l'XPS ou la diffraction de neutrons.

S'il est pour le moment compliqué de synthétiser un cristal fauté avec un seul type de défaut intrinsèque sur un seul site cristallin il est toujours possible d'améliorer les propriétés de conductivité par dopage extrinsèque. Par conséquent, il reste encore à définir le bon dopant pour obtenir un type p extrinsèque. Il est également utile de poursuivre les études du type n pour caractériser l'impact du défaut préférentiel. Au final, après avoir défini théoriquement le bon dopage p et le bon dopage n, il sera nécessaire de vérifier le dispositif à homojonction p-n en couches-minces pour démontrer l'intérêt des homojonctions à base de Sb_2Se_3 pour applications photovoltaïques.

Annexe A







Annexe A : Supermailles (multipliée par 3 selon b par rapport à la maille primitive) après optimisation des positions atomiques, pour les lacunes d'antimoine, lacunes de sélénium, défauts en position interstitielle, et substitution des sélénium par des antimoine, pour les états de charge d'intérêt dans Sb_2Se_3 .

Annexe B

L'annexe B détaille la lecture d'un graphique d'enthalpie de formation du défaut dans la bande interdite pour un matériau donné.

Pour comprendre le graphique de l'enthalpie de formation dans le gap, il faut considérer que l'axe des ordonnées correspond à la largeur du gap du matériau avec la bande valence à 0 eV et la bande de conduction au gap corrigé, ici de 1,27 eV. L'axe des abscisses correspond à l'enthalpie de formation du défaut. Plus il est proche de zéro et plus il est formé spontanément et donc abondant dans le matériau. Le critère de choix, pour une forte abondance est une enthalpie inférieure à 1,5 eV. Une enthalpie de formation négative indique que le matériau n'est pas stable avec ce défaut, une autre phase peut apparaître. Par conséquent ce défaut ne permet pas le dopage du matériau et la zone d'enthalpie négative est appelée « limite de dopabilité ». (Figure Annexe B - 1)

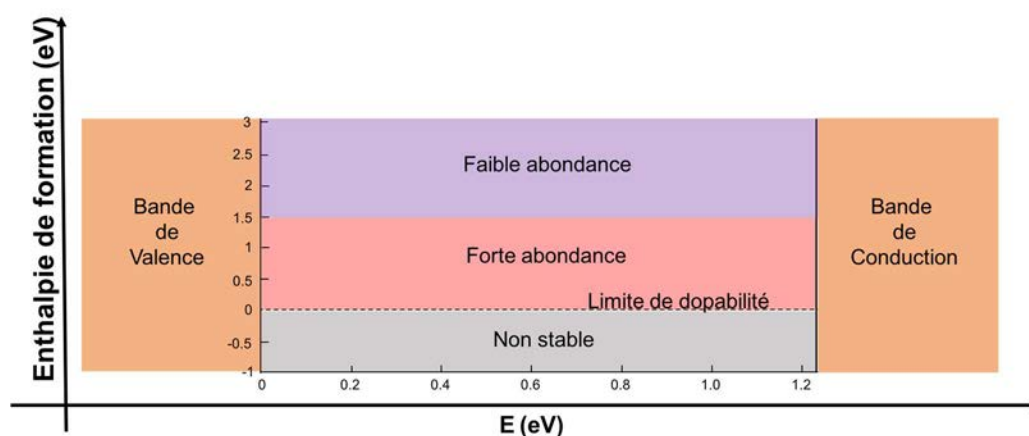


Figure Annexe B - 1 : Schématisation des significations des axes et limites des zones d'enthalpies

Pour un défaut, tous les états de charge sont représentés sur un même graphique. Prenons l'exemple de la lacune de sélénium. Pour modéliser le départ d'un atome de sélénium il faut prendre en compte chaque état de charge possible associé à l'atome, soit :

Tableau Annexe B - 1 : Nature des états de charge pour un défaut de type lacune d'antimoine et notations

Départ de	Sb^0	Sb^+	Sb^{2+}	Sb^{3+}
Charge du défaut	V_{Sb}^0	V_{Sb}^-	V_{Sb}^{2-}	V_{Sb}^{3-}
Notation	0	-1	-2	-3

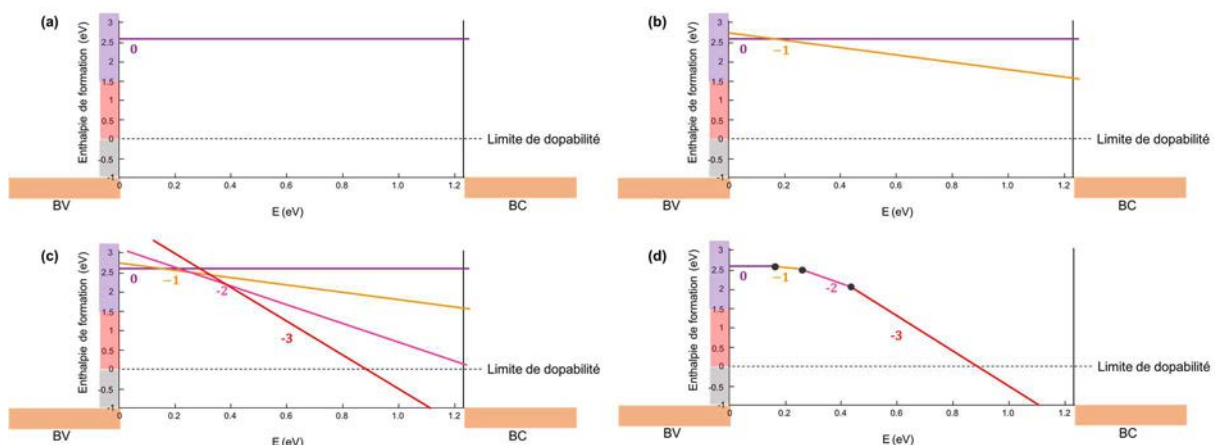


Figure Annexe B - 2 : Graphique pour le(s) défaut de type lacune d'antimoine (a) atomique, (b) atomique et Sb^+ , (c) pour tous les états de charge, et (d) simplifié en gardant les enthalpies thermodynamiquement stables.

L'état de charge neutre (0), correspondant à une lacune de Sb atomique, a une enthalpie de formation qui ne varie pas (Figure Annexe B – 2 a). Dès que le défaut est chargé l'enthalpie de formation évolue (Figure Annexe B – 2 b), et la pente augmente avec la charge (Figure Annexe B – 2 c). Pour simplifier le graphique, ne sont gardé que les enthalpies de formation de plus faibles énergies et donc les plus thermodynamiquement stables. Quatre segments de droites sont obtenus (Figure Annexe B – 2 d) qui se croisent en des points définissant les 3 niveaux de transition de ce défaut qui passe d'un état de charge 0 à -1, puis -1 à -2 et -2 à -3.

Trois informations sont primordiales pour connaître l'impact du défaut : sa nature, sa position et son abondance.

1/ Nature de la transition : La nature de la transition entre deux états de charge q vers q' définit le type de porteurs de charge créée :

- Si $q < q'$ alors il y a création d'un électron.
- Si $q > q'$ alors il y a création d'un trou.

2/ Position du niveau de transition : La position du niveau de transition du défaut dans le gap va permettre de conclure sur le type de conduction induit :

- Si un trou (transition q/q' avec $q > q'$) est proche de la bande de valence, c'est un défaut semi-conducteur de type p.

- Si un électron (transition q/q' avec $q < q'$) est proche de la bande de conduction alors c'est un défaut semi-conducteur de type n.

A l'inverse si le trou est éloigné de la bande de valence ou l'électron de la bande de conduction, ce sont des défauts profonds qui n'induisent pas de conduction.

Le critère de distance dans le gap est défini à 0,4 eV. (Figure Annexe B - 3)

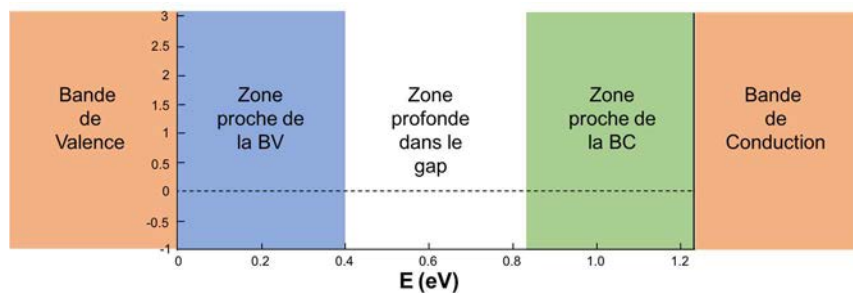


Figure Annexe B - 3 : Zone de dopabilité dans le gap

3/ Abondance du défaut : L'abondance traduit la facilité de formation du défaut et conduit à sa concentration :

Le critère de choix est fixé à une enthalpie de formation inférieure à 1,5 eV.

Résumé pour la lacune d'antimoine dans Sb_2Se_3 :

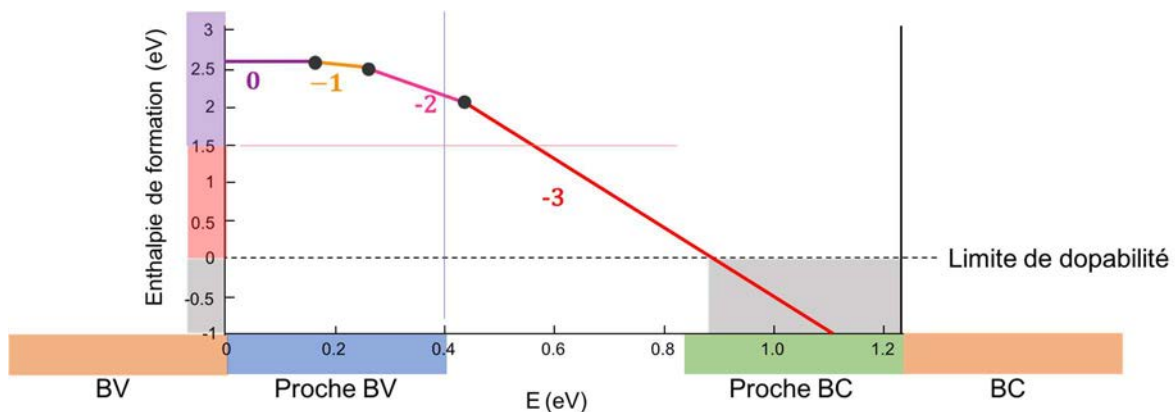


Figure Annexe B - 4 : Graphique de l'enthalpie de formation de la lacune d'antimoine, en fonction des états de charges et schématisation des zones d'abondances et de dopabilité

Les niveaux 0/-1 et -1/-2, créant des trous, sont proche de la bande de valence et induisent une semi-conduction de type p, contrairement au niveau -2/-3 qui est profond dans le gap. Cependant les niveaux de transition sont haut en enthalpie et donc peu abondant. De plus, à partir de 0,9 eV, il existe une limite de dopabilité qui peut induire une seconde phase dans le matériau dopé.

Annexe C

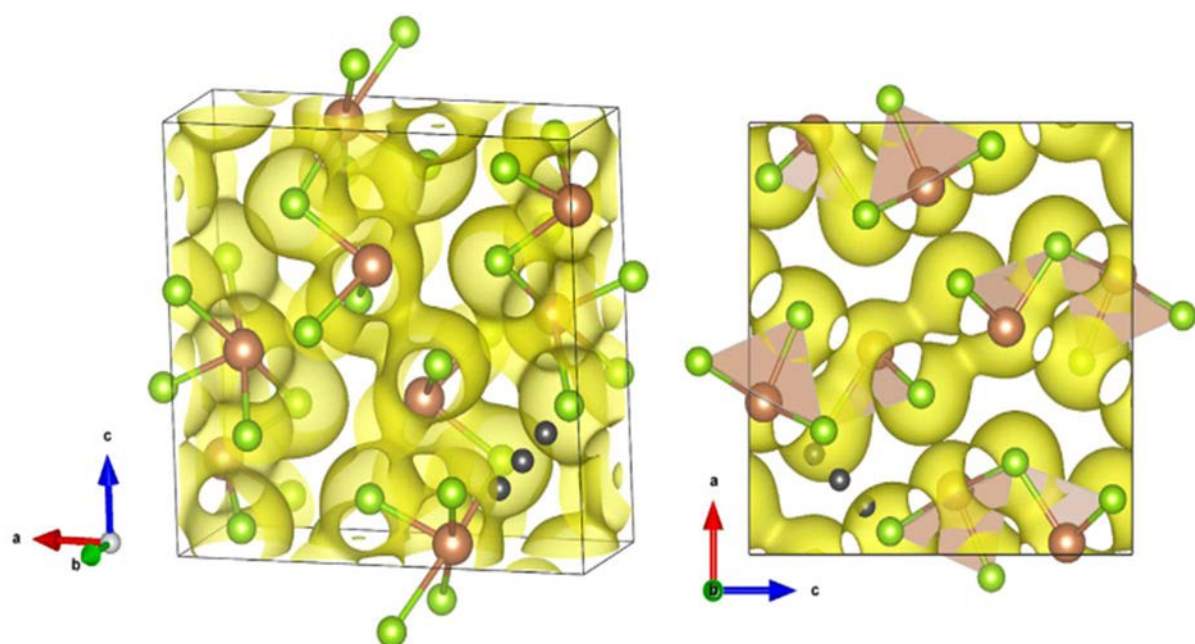


Figure Annexe C : Isosurfaces de densités de charge (jaune) autour des atomes de sélénium (vert) et antimoine (marron), atomes position interstitielle en noir. Le site choisis pour le défaut en position interstitielle celui du centre.

Annexe D

Tableau Annexe D: Transition $\varepsilon(q/q')$, type de semi-conducteur induit, position dans le gap et enthalpie de formation dans chaque atmosphère. Pour chaque défaut lié à la non-stœchiométrie de Sb_2Se_3 sur chaque site cristallographique.

Défaut	Transition ε	Type de SC	Egap (eV)	$E_{form}^{Se\ riche}$ (eV)	$E_{form}^{Sb\ riche}$ (eV)
$V_{Se(1)}$	+2/0	n	0,54	1,60	1,15
$V_{Se(2)}$	+2/0		0,54	1,50	1,05
$V_{Se(3)}$	+2/0		0,37	1,61	1,16
$V_{Sb(1)}$	0/-1	p	0,17	1,90	2,60
	-1/-2		0,28	1,80	2,50
	-2/-3		0,30	1,75	2,45
$V_{Sb(2)}$	0/-1		0,17	2,00	2,70
	-1/-2		0,30	1,90	2,50
	-2/3		0,44	1,60	2,25
Sb_i	+3/+2	n	0,39	2,10	1,40
	+2/+1		0,55	2,40	1,70
	+1/0		0,76	2,65	1,95
Se_i	0/-2	p	0,88	1,05	1,50
$Sb_{Se(1)}$	0/-1	p	0,21	1,70	0,98
$Sb_{Se(2)}$	0/-1		0,33	1,61	0,90
$Sb_{Se(3)}$	0/-1		0,40	1,56	0,85
$Se_{Sb(1)}$	+1/0	n	0,44	0,85	1,95
$Se_{Sb(2)}$	+1/0		0,57	0,95	2,05

Annexe E

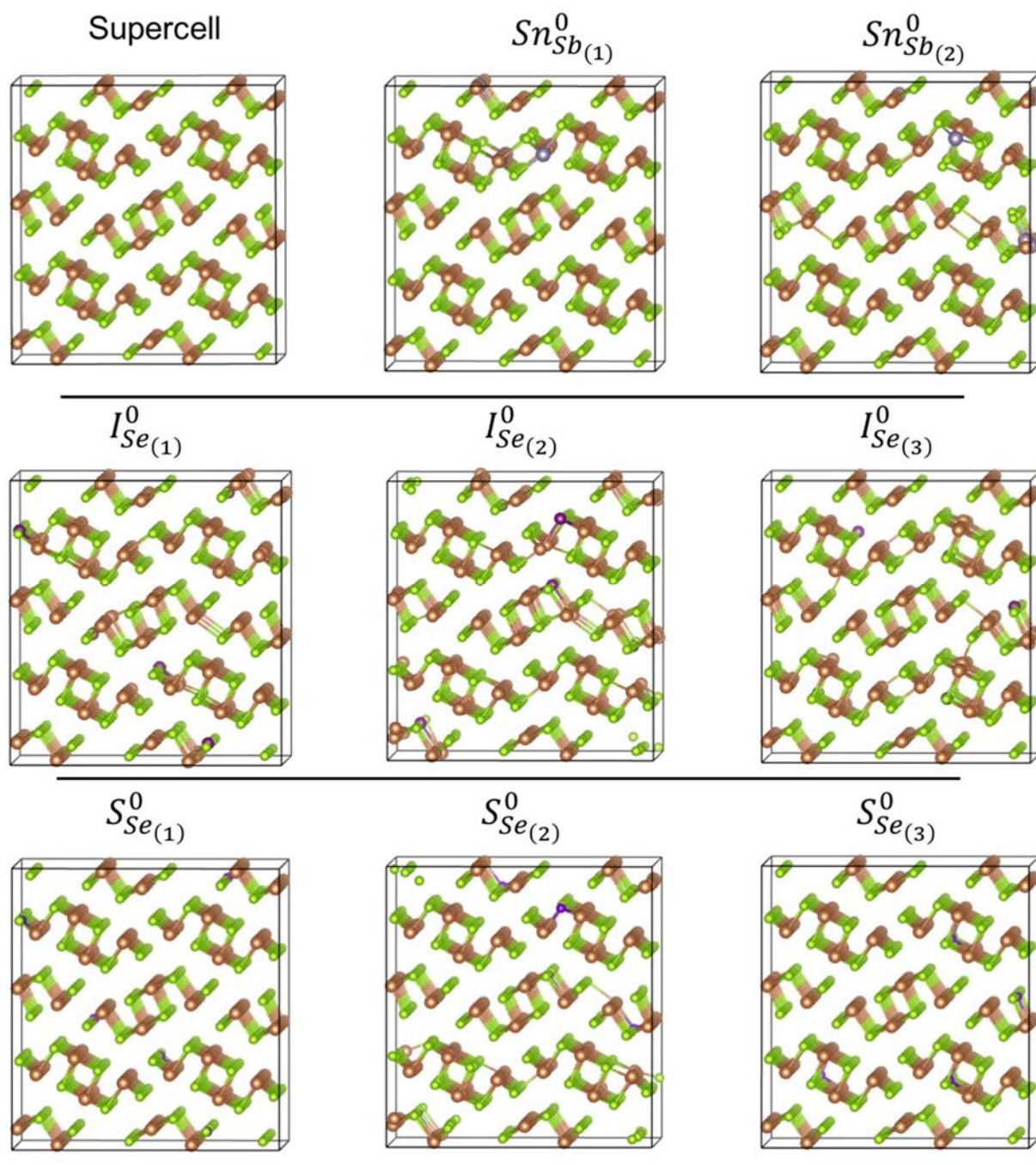


Figure Annexe E : Structure des supermailles (multipliées par 2 selon a, par 6 selon b et par 2 selon c par rapport à la maille primitive) après optimisation des positions atomiques pour 1 % atomique de défauts extrinsèques dans Sb_2Se_3 .

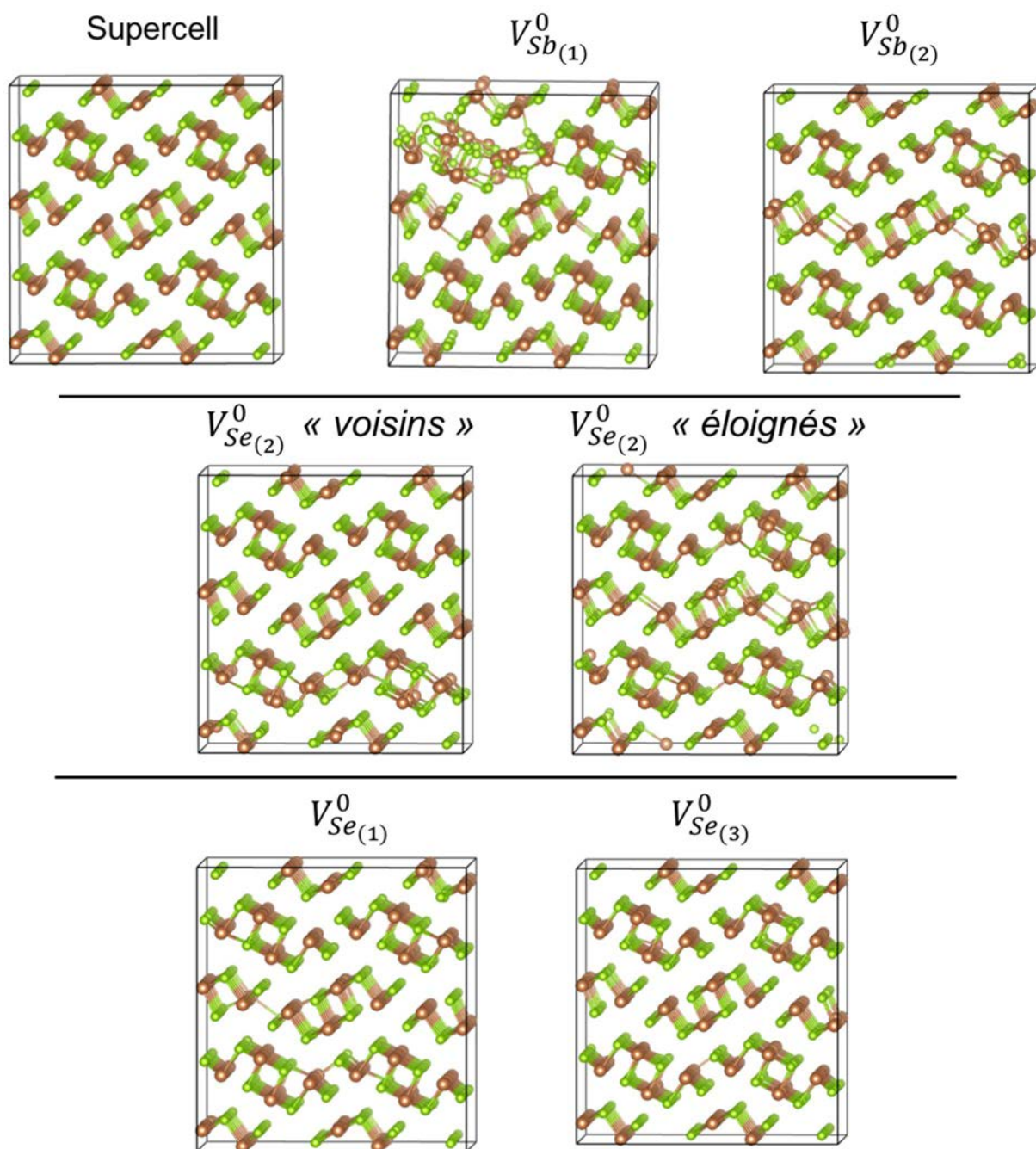


Figure Annexe E : Structure des supermailles (multipliées par 2 selon a , par 6 selon b et par 2 selon c par rapport à la maille primitive) pour 1 % atomique de défauts extrinsèques dans Sb_2Se_3 .

Annexe F

Tableau Annexe F : Transition $\varepsilon(q/q')$, type de semi-conducteur induit, position dans le gap et enthalpie de formation dans chaque atmosphère. Pour chaque défaut lié au dopage de Sb_2Se_3 sur chaque site cristallographique.

Défaut	Transition ε	Type de SC	E_{gap} (eV)	$E_{\text{form}}^{\text{Se riche}}$ (eV)	$E_{\text{form}}^{\text{Sb riche}}$ (eV)
$I_{\text{Se}(1)}$	+1/0	n	1,19	2,10	1,05
$I_{\text{Se}(2)}$	+1/0		1,17	2,20	1,20
$I_{\text{Se}(3)}$	+1/0		1,18	2,00	1,00
I_i	0/-1	p	0,38	2,80	2,80
$S_{\text{Se}(1)}$	+1/0	n	1,10	0,25	-0,25
$S_{\text{Se}(2)}$	+1/0		1,10	0,24	-0,26
$S_{\text{Se}(3)}$	+1/0		1,10	0,23	-0,27
$Br_{\text{Se}(1)}$	+1/0	n	1,19	0,10	0,90
$Br_{\text{Se}(2)}$	+1/0		1,18	0,10	0,90
$Br_{\text{Se}(3)}$	+1/0		1,18	0,20	1,00
Br_i	0/-1	p	0,17	2,20	2,20
$Cl_{\text{Se}(1)}$	+1/0	n	1,02	-0,20	0,21
$Cl_{\text{Se}(2)}$	+1/0		1,02	-0,21	0,22
$Cl_{\text{Se}(3)}$	+1/0		1,20	0,00	1,00
Cl_i	0/-1	p	0,16	1,80	1,80
$Sn_{\text{Sb}(1)}$	0/-1	p	0,24	0,50	0,60
$Sn_{\text{Sb}(2)}$	0/-1		0,21	0,51	0,61
Sn_i	+2/+1 +1/0	n	0,72 0,86	2,10 2,20	1,80 1,90
$Cu_{\text{Sb}(1)}$	0/-1	p	0,25	1,00	1,30
$Cu_{\text{Sb}(2)}$	0/-1		0,32	1,20	1,70
Cu_i	+1/0	n	0,86	1,20	1,00

Titre : Modélisation des défauts et des propriétés de transport au sein de semi-conducteurs à base de Sb_2Se_3 pour le photovoltaïque

Mots clés : Défauts, Semi-conducteur, DFT, Transport, Photovoltaïque

Résumé : Dans un contexte de problèmes écologiques, les énergies renouvelables tirées de la lumière du soleil sont une solution attractive et prometteuse. Les technologies pour exploiter cette énergie sont en constantes progression notamment depuis deux décennies. Il reste cependant encore du chemin à parcourir pour concurrencer les énergies fossiles.

De nouveaux absorbeurs sont nécessaires, particulièrement pour développer des cellules solaires flexibles en couches minces.

Cette thèse est consacrée à l'étude et la rationalisation des défauts au sein de semi-conducteurs absorbeurs à base de Sb_2Se_3 . L'étude théorique, via la théorie de la fonctionnelle de la densité, vise à améliorer la compréhension du matériau. En effet, si Sb_2Se_3 présente une faible conductivité de type p, il est peut-être dopé pour obtenir un type n. Ce dopage mérite d'être mieux compris pour être mieux maîtrisé.

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit se concentrent sur l'étude des défauts intrinsèques probables dans Sb_2Se_3 . La conductivité mesurée expérimentalement découle de l'addition de tous les défauts. La substitution d'un sélénium par un antimoine explique le caractère accepteur du matériau. Il a démontré que le site cristallographique le plus favorable à la formation de défauts est celui de moindre coordinence, présents en bout du ruban $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$.

D'un autre côté, le dopage extrinsèque est envisagé pour accéder à un semi-conducteur accepteur ou donneur avec l'objectif de former une homo-jonction. L'étain en tant que dopant accepteur et le chlore ou le brome en tant que donneur se substituent favorablement à l'antimoine et au sélénium en augmentant la mobilité de trous ou d'électrons respectivement.

Title: Modeling defects and transport properties in semiconductor Sb_2Se_3 based for photovoltaics applications

Keywords: Defects, Semiconductor, DFT, Transport, Photovoltaic

Abstract: In a context of global ecological concerns, renewable solar energies are an attractive and promising solution. Technologies to exploit this energy are in constant progress, particularly since two decades. However, there is still way to go for this clean energy to be competitive with fossils fuels. New absorbers are required, especially for developing flexibles thin-films solar cells.

This thesis is dedicated to the study and rationalization of defects within the promising Sb_2Se_3 -based materials for photovoltaic absorption.

Theoretical study, via density functional theory, has been performed to improve the understanding of the material. Indeed, Sb_2Se_3 shows a low p-type conductivity and it can be doped to obtain a n-type semiconductor. The doping mechanism should be better understood for a better control

The Sb_2Se_3 intrinsic defects have been studied in detail. Experimentally measured conductivity arises from the addition of all defects. It has been demonstrated that selenium substituted by antimony will lead to an electron-donor material. The results indicate that the most favorable crystallographic site for creating defects is at the end of the $(\text{Se}_4\text{Seb}_6)_n$ ribbon, with the lowest coordination.

On the other hand, extrinsic doping has also being considered for achieving electron donor or acceptor semiconductor, in order to have design a homo-junction. Simulation and experimental results show that Tin doping for p-type semiconductor, chloride or bromide doping e^- for n-type semiconductor can increase greatly the charge carrier's mobility and concentration.