

I.1. Introduction

La structure diamant est l'un des arrangements les plus simples et les plus symétriques d'atomes connus dans la cristallographie. Seuls les deux éléments semi-conducteurs importants, le *Silicium* (Si) et le *Germanium* (Ge), cristallisent habituellement dans cette structure, et leur importance commerciale peut être remontée à ce fait [1].

Comme un produit des éléments du groupe IV, les composés III-V [2-4] et II-VI fournissent des nouvelles propriétés disponibles pour l'étude et l'exploitation.

Un large choix d'énergie de gap (*gap energy* « E_g ») et de la structure de bande électronique permet nous de réaliser des dispositifs en fonction de larges, grandes et parfois directes énergies de gaps (comme les diodes électroluminescentes « LEDs » et les lasers à hétérojonctions) et des mobilités élevées (comme l'effet *Hall* et les dispositifs magnétorésistance). Quand nous nous déplaçons vers les composés ternaires, le choix devient encore plus large et la baisse de la symétrie en raison de la formation de super-réseau ouvre la voie à des dispositifs non- linéaires et des propriétés optiques intéressantes [1].

Une extension naturelle dans la recherche de nouveaux semi-conducteurs, était d'examiner les composés ternaires présentant un analogue de la structure diamant ou de la coordination tétraédrique. *Goodman et Douglas* (1954) [5] ont discutés la possibilité de la semi-conductivité dans les composés I-III-VI₂ qui étaient synthétisés un an plus tôt par *Hahn et al* (1953) [6]. De son côté, *Goodman* (1957) [7] a montré en outre que la substitution des atomes ordonnés des groupes II et IV pour les atomes du groupe III dans les composés III-V peuvent préparer de nouveaux composés semi-conducteurs de type II-IV-V₂ [1].

La découverte du laser et l'intérêt particulier vers les matériaux électroluminescentes à la fin des années 1950 et au début des années 1960, ont stimulé et renouvelé les efforts de recherche concernant ces matériaux. Un intérêt particulier de chercheurs Russes. À cette époque, les études visant à comprendre la structure électronique et élucider les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux, avec l'espoir de produire un matériau, exige la présence de monocristaux de haute qualité. Beaucoup de ces matériaux sont difficiles à produire sous la forme de grands cristaux de haute qualité, et ils l'ont seulement été au cours des quelques dernières années grâce à l'effort de certains chercheurs [1]. Les chalcopyrites ternaires sont actuellement intéressantes technologiquement car ils sont prometteurs pour les applications des diodes électroluminescentes visibles et infrarouges, des détecteurs à infrarouge, des oscillateurs paramétriques optiques, des convertisseurs élévateurs de fréquence et pour la génération infrarouge lointaine [1].

Il a été découvert que la plupart des composés chalcopyrites ternaires peuvent être obtenus en type p et type n . En outre, il a été constaté que deux d'entre eux, le $CuGaS_2$ et le $CuAlS_2$, peuvent être élaborés de type- p avec un gap d'énergie direct couvrant respectivement le spectre visible et l'ultraviolet. Ils sont uniques dans ce secteur et ils ont générés une activité dans le domaine des hétérojonctions avec les composés $II-VI$ (par exemple le $CdSnP_2$ sur InP pour élaborer des diodes électroluminescences infrarouges par l'épitaxie) [1].

Ces composés sont également d'intérêt d'un point de vue fondamental, car la structure chalcopyrite est la plus simple est ternaire non cubique et similaire à la structure binaire zincblende bien compris. Alors que les bandes de valence de la plupart des cristaux zincblende sont composés par les orbitales s et p , les métaux nobles de niveau d dans les composés $I-III-VI_2$ hybrident avec les orbitaux contraires s et p , d'où tout cela conduit à plusieurs caractéristiques anormales de la structure de bande d'énergie [8-9].

Pour qu'un matériau ou bien un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite (E_g) doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux a été investigué dans les littératures. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($E_g > 2,5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayant de basses longueurs d'ondes, il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire [2]. Au début des années 1970, les premiers articles à propos de la compréhension des composés chalcopyrites ont été réalisés par *Wernicke et al* [1]. Mais des études plus récentes s'intéressent beaucoup plus à l'investigation des propriétés des chalcopyrites en couches minces, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque [10]. Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites qui représentent des candidats prometteurs. De plus, les chalcopyrites représentent des matériaux très importants dans les applications en optique non linéaire (tableau. I.1) [11].

Au début de l'année 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par *Goryunova et al* [12]. Ces derniers ont observés la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbés par les semi-conducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de

phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux différents : AgGaS₂ [13] à Bagnex (France), ZnGeP₂ [14] à Holmdel (U.S.A.) et CdGeAs₂ [15] à l'Université de Stanford (U.S.A.) [11].

Tableau.I.1. historique des débuts de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire [11].

Année	Evolution
1969	Première génération de second harmonique en réflexion.
1970-1971	Première génération de second harmonique à accord de phase.
1971-1972	Mesure des $\chi^{(2)}$ de 10 cristaux, élaboration de la théorie des $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$.
1972-1973	$\chi^{(2)}$ Mélange de fréquence accordable et Haute efficacité de conversion. $\chi^{(3)}$ Théorie élaborée. $\chi^{(3)}$ Mesure à l'accord de phase de la génération de troisième harmonique

I.2. Définition du mot chalcopyrite

Le mot "*chalcopyrite*" ou bien le "*cuivre jaune*" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « CuFeS₂ - sulfure de cuivre et de fer » (figure.I.4) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) et décrite par *Henckel* en 1725 [16-18]. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (*chalkos*) pour le cuivre et de pyrite [16].

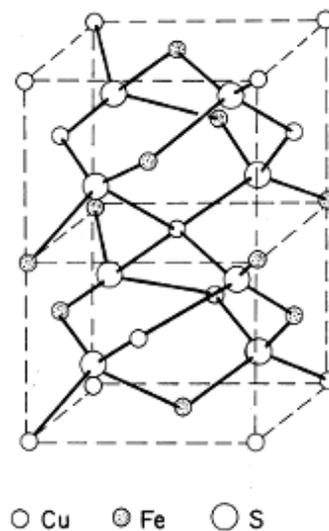


Figure.I.4. La structure cristalline du CuFeS₂ [16].

Les chalcopyrites intéressantes pour nous dans cette thèse, sont des composés semi-conducteurs ternaires avoir la même structure cristalline tétragonale et appartenant au même groupe d'espace ($I\bar{4}2d$) du CuFeS₂.

I.3. La structure chalcopyrite

I.3.1. Les chalcopyrites de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂

Tout récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ (N=3, 2). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zincblende de type $B^N C^{8-N}$ (N=3, 2) (tableau I.2). Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs [19].

Tableau.I.2. La formule chimique des composés ternaires de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂ et leurs analogues binaires.

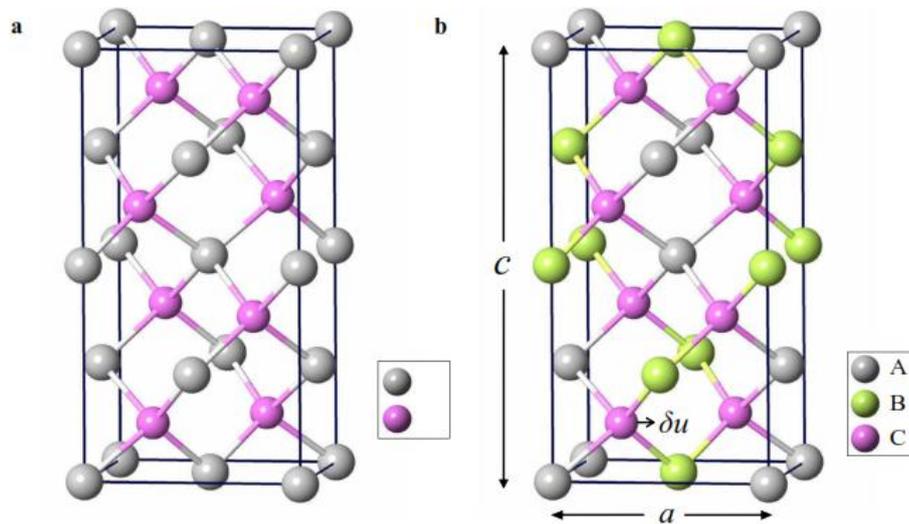
	Le composé $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$	L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$
N = 2	$A^I B^{III} C_2^{VI}$ (I-III-VI ₂)	$B^{II} C^{VI}$ (II-VI)
N = 3	$A^{II} B^{IV} C_2^V$ (II-IV-V ₂)	$B^{III} C^V$ (III-V)

Les composés chalcopyrites ABC_2 de la structure (I-III-VI₂ avec des anions de type *chalcogenide*) et (II-IV-V₂ avec des anions de type *pnictide*) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zincblende (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement (figure.I.6). Ils ont presque le même arrangement des atomes anions mais différent dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B) qui font que la cellule unité tétragonale a un *axe-c* avoisinant le double de l'*axe-a* de la cellule unité zincblende. On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique [11,20]. C'est le cas du ZnS qui est l'analogue binaire de CuGaS₂ ou bien le cas du GaP qui est l'analogue binaire de ZnGeP₂ (figure.I.6).

1 1.0079 H HYDROGÈNE																	18 4.0026 He HELIUM
2 6.941 Li LITHIUM	3 9.0122 Be BÉRYLLIUM											13 10.811 B BORE	14 12.011 C CARBONE	15 14.007 N AZOTE	16 15.999 O OXYGÈNE	17 18.998 F FLUOR	18 20.180 Ne NÉON
3 22.990 Na SODIUM	4 24.305 Mg MAGNÉSIE											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON
4 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON
5 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.96 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON
6 132.91 Cs CÉSIIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON
7 223 Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHÉRFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRNIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADTIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM	113 (..) Uut UNUNTRIUM	114 (287) Fl FLÉROVIUM	115 (..) Uup UNUNPENTIUM	116 (291) Lv LIVERMORIUM	117 (..) Uus UNUNSEPTIUM	118 (..) Uuo UNUNOCTIUM

LANTHANIDES														
57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASEODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTÉRIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
ACTINIDES														
89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM

Figure.I.5. le tableau périodique des éléments chimiques.



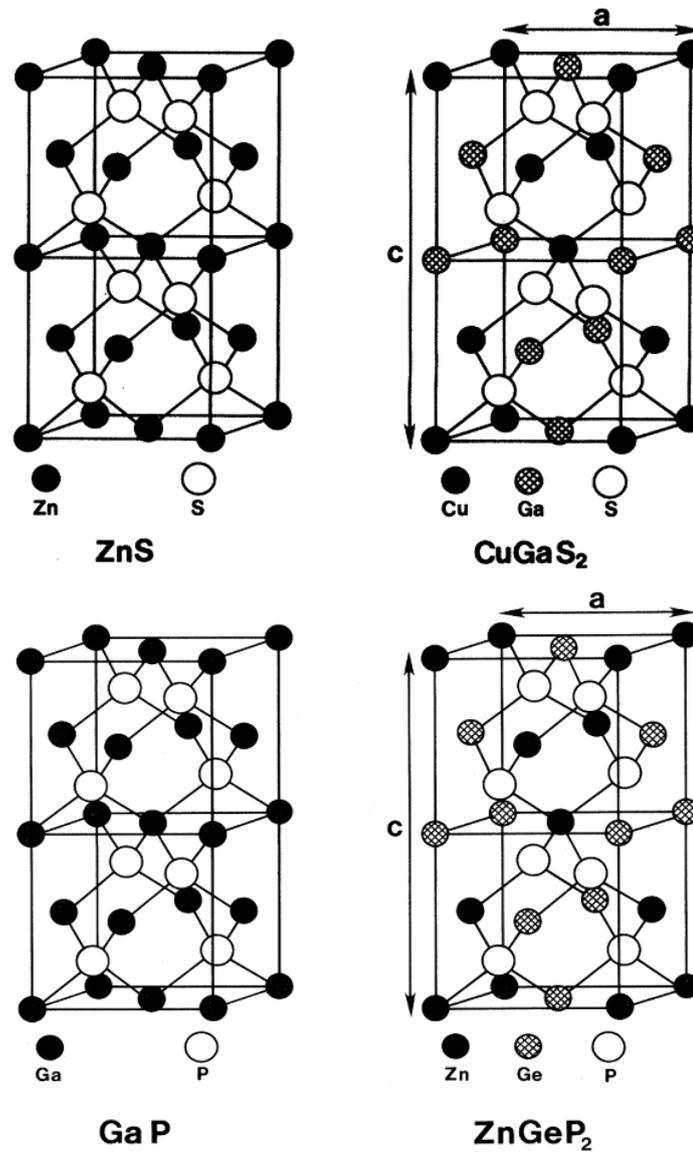


Figure.I.6. la structure zincblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [21-23].

Donc, ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de *Mendeleïev* (Figure.I.5). La substitution cationique des composés (II-VI) et (III-V) donne lieu à des familles de composés qui possèdent à nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figures.I.7) [11,24].

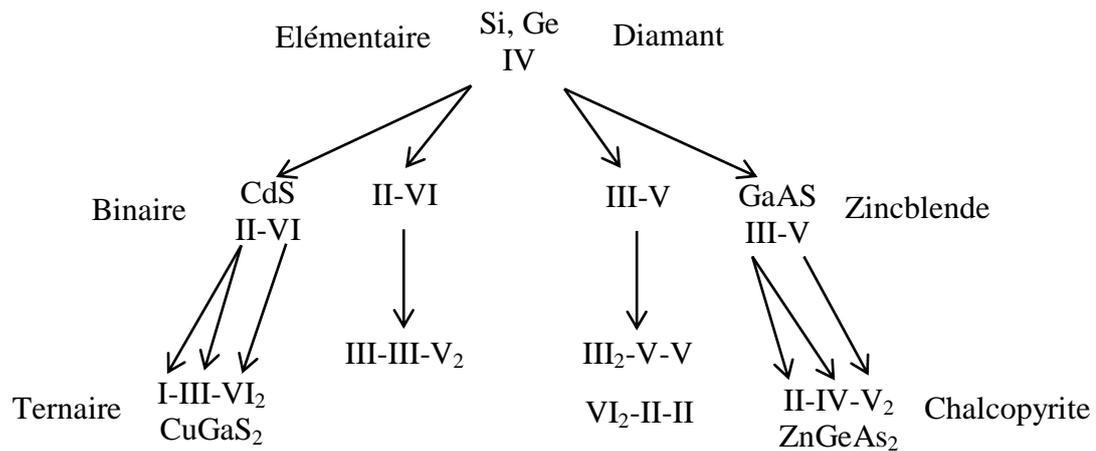


Figure.I.7. Illustration schématique de la formation de composés $I\text{-III-VI}_2$ et $II\text{-IV-V}_2$ à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique) [1, 25]

Les chalcopyrites ternaires ABC_2 cristallisent dans la structure tétragonale avec un groupe d'espace de type $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) (8 atomes par maille unitaire primitive) qui constitue une superstructure du réseau *Zincblende* $F43m$ (2 atomes par maille unitaire) [1]. Il est clair de voir que cette structure dérive de la structure cristalline *zincblende* par dédoublement de sa cellule cubique le long de l'axe $-z$ (qui devient par la même occasion l'axe $-c$ de la structure chalcopyrite) [20]. Comparée à la structure *zincblende*, la structure chalcopyrite est différente en ayant deux types d'atomes cations. En effet, dans le cristal chalcopyrite les deux cations ne sont pas aléatoirement distribués, mais ils sont arrangés périodiquement [20].

Les chalcopyrites sont des structures tétragonale (de coordination 4) ou chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Chaque anion (C) est lié à deux cations (A) et deux cations (B) alors que chaque cation est lié à quatre anions en formant le tétraèdre sus-indiqué [26,27].

La structure chalcopyrite est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes :

Tableau.I.3. Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite en fonction de a , c et u rapporté par Zunger [27]. Les vecteurs unitaires du réseau sont : $a_1 = a (1, 0, 0)$; $a_2 = a (0, 1, 0)$ et $a_3 = a (1/2, 1/2, c/2a)$ avec le volume de la maille est ($V=a^2.c/2$) [27].

Atomes	Les coordonnées (x, y, z)
A ₁	0, 0, 0
A ₂	0, a/2, c/4
B ₁	a/2, a/2, 0
B ₂	a/2, 0, c/4
C ₁	a (1/4+u), a/4, c/8
C ₂	a (3/4-u), 3a/4, c/8
C ₃	a/4, a (3/4+u), 3c/8
C ₄	3a/4, a (1/4-u), 3c/8

Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopyrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de zincblende comprimé le long de l'axe z, la zone de Brillouin de zincblende est quatre fois plus grande que celle de l'analogue de la chalcopyrite (figure I.8) [19].

Les cations sont considérés comme répartis de manière aléatoire parmi la position de cations dans l'analogue Zincblende. Ensuite, le composé possède la structure de zincblende, l'un des deux sites de la maille primitive est occupé par l'anion et l'autre par la moyenne des deux cations $\left(\frac{A^2 + B^2}{2}\right)$. Il est seulement de l'ordre des deux cations et leurs différents potentiels que réduit la zone de Brillouin [19].

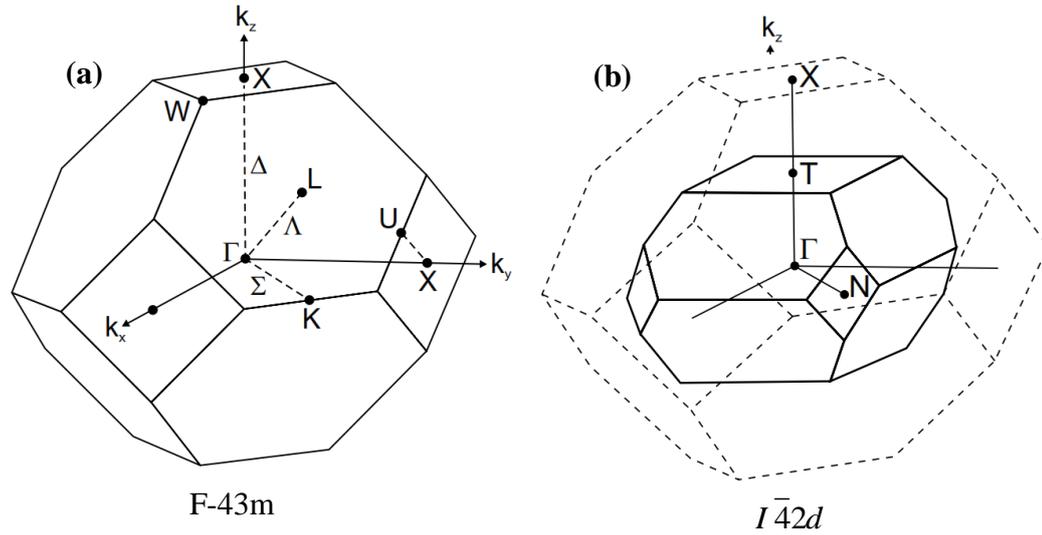


Figure.I.8. la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite [28].

Généralement, un ternaire chalcopyrite, est composé de mélange entre deux structures Zincblende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [1], or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a [11]. Le paramètre interne u n'influe que sur les distances entre le premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [11]:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (I.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (I.2)$$

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (I.3)$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ [1]. Les deux atomes A et B sont coordonnées par un tétraèdre d'atomes X . Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [11]:

$$d_{AX} = \sqrt{a^2u^2 + \frac{4a^2+c^2}{64}} \tag{I.4}$$

$$d_{BX} = \sqrt{a^2(u^2 - 1/2)^2 + \frac{4a^2+c^2}{64}} \tag{I.5}$$

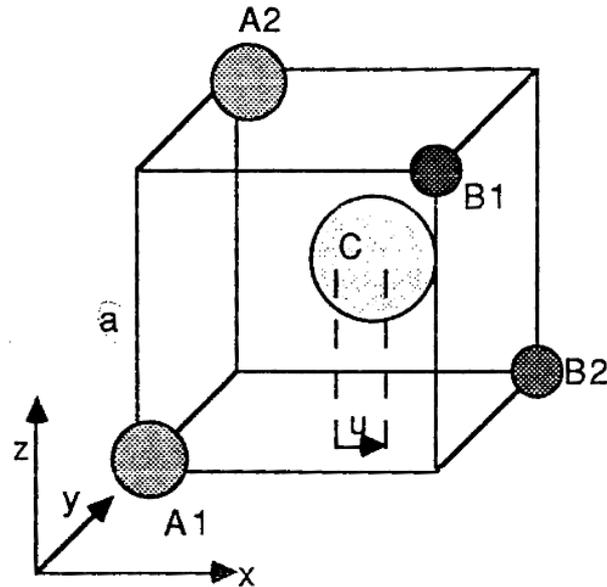


Figure.I.9. Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 [24, 26].

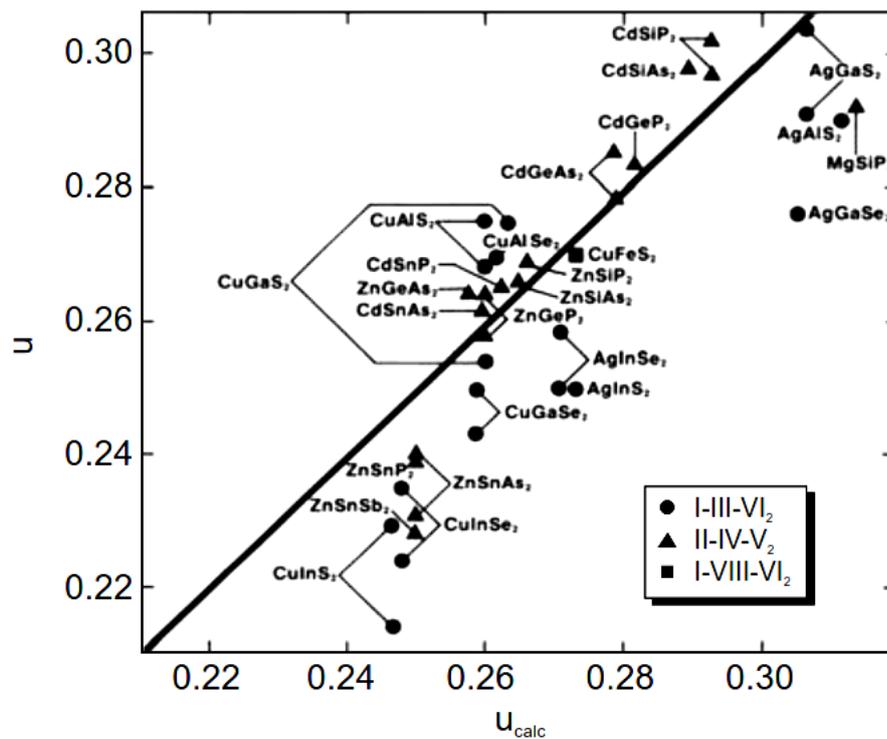


Figure.I.10. les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon [22] pour quelques chalcopyrites [28].

Tableau.I.4. les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures [29].

II-IV-V ₂			I-III-VI ₂	
MgSiP ₂	ZnSiP ₂	CdSiP ₂	CuAlS ₂	AgAlS ₂
	ZnSiAs ₂	CdSiAs ₂	CuAlSe ₂	AgAlSe ₂
	ZnGeP ₂	CdGeP ₂	CuAlTe ₂	AgAlTe ₂
	ZnGeAs ₂	CdGeAs ₂	CuGaS ₂	AgGaS ₂
	ZnSnP ₂	CdSnP ₂	CuGaSe ₂	AgGaSe ₂
	ZnSnAs ₂	CdSnAs ₂	CuGaTe ₂	AgGaTe ₂
	ZnSnSb ₂		CuInS ₂	AgInS ₂
			CuInSe ₂	AgInSe ₂
			CuInTe ₂	AgInTe ₂
			CuTIS ₂	
			CuTISe ₂	

Tableau.I.5. Paramètre de croissance CVD, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type I-III-VI₂ [26].

Composé	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Température en °C	Temps de croissance	Cristaux obtenus
CuAlS ₂	15	15	800-700	Quelques jours	Cristaux en forme d'aiguilles verts foncé ou noirs
CuGaS ₂	18	20	800-700 850-750	3 jours	Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air
CuAlTe ₂	18	20	780-650	5 jours	Rendement faible, cristaux transparents jaunes
AgGaS ₂	18	20	840-740	2 semaines	Rendement moyen, cristaux transparents jaunes
AgAlS ₂	15	14	800-600	3 semaines	Cristaux colorés très instables
AgAlSe ₂	18	20	750-630	3 mois	Rendement faible, cristaux jaunes blanchâtres
AgAlTe ₂	18	20	830-630	2 semaines	Ce n'est pas un cristal

Tableau.I.6. Les paramètres cristallines a , c , u et le point de fusion et le gap d'énergie E_g pour quelques ternaires chalcopyrites de type $I\text{-III-VI}_2$ qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites type I-III-VI ₂							
Le composé	a (Å°)	c (Å°)	c/a	μ	point de fusion (K)	E _g (eV)	Ref
LiBO ₂	4.196	6.511	1.55	-	-	-	[30]
CuBSe ₂	5.539	10.734	-	-	-	-	[30]
CuAlS ₂	5.322	10.44	1.96	-	-	3.35	[30]
	5.31	10.42	1.961	0.27	-	3.49	[6, 22]
CuAlSe ₂	5.617	10.92	1.94	-	1270	2.50	[30]
	5.606	10.90	1.945	0.26	-	2.67	[6, 22]
CuAlTe ₂	5.976	11.80	1.97	-	1160	2.06	[30]
	5.964	11.78	1.975	0.25	-	2.06	[6, 22]
CuGaS ₂	5.359	10.49	1.96	-	1513	2.43	[30]
	5.368	10.601	1.975	0.251	-	1.41	[31]
	5.349	10.47	1.958	0.25	-	2.43	[6, 22]
CuGaSe ₂	5.596	11.004	1.96	-	1310	1.71	[30]
	5.665	11.232	1.983	0.247	-	0.82	[31]
	5.607	10.99	1.96	0.25	-	1.68	[6, 22]
CuGaTe ₂	6.006	11.93	1.99	-	-	1.24	[30]
	5.994	11.91	1.987	0.25	-	1.23	[6, 22]
CuInS ₂	5.528	11.08	2	-	1300	1.54	[30]
	5.576	11.251	2.018	0.223	-	0.54	[31]
	5.517	11.06	2.005	0.20	-	1.53	[6, 22]
CuInSe ₂	5.782	11.62	2.01	-	1259	0.95	[30]
	5.862	11.792	2.012	0.22	-	0.31	[31]
	5.773	11.55	2.001	0.22	-	1.04	[6, 22]
CuInTe ₂	6.161	12.360	2	-	970	0.96	[30]
	6.167	12.34	2	0.225	-	1.06	[6, 22]
CuTlS ₂	5.591	11.19	2	-	-	-	[30]
	5.580	11.17	2.001	0.19	-	-	[6, 22]
CuTlSe ₂	5.844	11.65	1.99	-	680	1.07	[30]
	5.832	11.63	1.995	0.23	-	-	[6, 22]
CuTlTe ₂	6.299	-	2.068	0.233	650	0.9	[22,30]
CuFeS ₂	5.25	10.32	1.91	0.27	1150	0.53	[30]
CuFeSe ₂	-	-	-	-	850	0.16	[30]
CuFeTe ₂	-	-	-	-	1010	-	[30]
CuLaS ₂	5.25	10.86	1.93	-	-	-	[30]
AgAlS ₂	5.706	10.28	1.80	-	1323	3.13	[30]
	5.695	10.26	1.802	0.30	-	3.13	[6, 22]
AgAlSe ₂	5.968	10.77	1.80	-	1220	1.66	[30]
	5.956	10.75	1.805	0.27	-	2.55	[6, 22]
AgAlTe ₂	6.309	11.85	1.88	-	1000	0.56	[30]
	6.296	11.83	1.878	0.26	-	2.27	[6, 22]
AgGaS ₂	5.755	10.28	1.78	-	-	2.55	[30]
	5.743	10.26	1.786	0.28	-	2.73	[6, 22]
AgGaSe ₂	5.985	10.90	1.82	-	1120	1.8	[30]
	5.973	10.88	1.823	0.27	-	1.83	[6, 22]
AgGaTe ₂	6.301	11.96	1.90	-	990	1.1	[30]
	6.283	11.94	1.897	0.26	-	1.32	[6, 22]

AgInS ₂	5.828	11.19	1.92	-	-	1.9	[30]
	5.816	11.17	1.92	0.25	-	1.87	[6, 22]
AgInSe ₂	6.102	11.69	1.91	-	1053	1.2	[30]
	6.090	11.67	1.916	0.25	-	1.24	[6, 22]
AgInTe ₂	6.406	12.560	1.96	-	965	0.96	[30]
	6.406	12.560	1.962	0.25	-	1.04	[6, 22]
AgTlS ₂	6.299	-	1.972	0.257	-	1.1	[22]
AgTlSe ₂	6.113	-	1.972	0.257	-	0.72	[22,30]
AgTlTe ₂	6.529	-	1.974	0.257	-	0.6	[22]
AgFeS ₂	5.67	10.32	1.82	-	-	-	[30]
AgFeSe ₂	-	-	-	-	1010	-	[30]
AgFeTe ₂	-	-	-	-	953	-	[30]

Tableau.I.7. les paramètres cristallines a , c , u , le point de fusion et le gap d'énergie E_g pour quelques ternaires chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites type II-IV-V ₂							
Le composé	a (Å)	c (Å)	c/a	μ	point de fusion (K)	E _g (eV)	Ref
ZnSiP ₂	5.407	10.451	1.93	-	-	2.3	[30]
	5.399	10.435	1.932	0.269	-	2.96	[22, 23,32]
ZnSiAs ₂	5.425	10.552	1.945	0.269	-	1.98	[31]
	5.606	10.890	1.940	-	1357	2.12	[23,30]
ZnGeP ₂	5.666	11.051	1.951	0.264	-	-	[31]
	5.611	10.885	1.940	0.269	-	-	[22]
	5.466	10.722	1.961	-	1295	2.34	[23,30]
ZnGeAs ₂	5.502	10.850	1.972	0.254	-	1.82	[31]
	5.460	10.71	1.960	0.258	-	-	[22]
	5.672	11.153	1.970	-	1150	0.85	[30]
ZnSnP ₂	5.742	11.398	1.985	0.251	-	0.84	[31]
	5.672	11.151	1.966	0.250	-	-	[22,32]
	5.651	11.303	2.000	0.239	-	1.66	[22, 23,30]
ZnSnAs ₂	5.695	11.476	2.015	0.229	-	1.48	[31]
	5.852	11.703	2.000	-	910	0.65	[30]
	5.920	12.043	2.034	0.227	-	0.58	[31]
ZnSnSb ₂	5.851	11.702	2.000	0.231	-	-	[22]
	6.28	12.56	2.000	-	-	-	[30]
ZnSiSb ₂	6.273	12.546	2.000	0.228	-	-	[22]
	6.077	-	1.922	0.270	-	0.9	[22]
ZnGeSb ₂	6.111	-	1.95	0.263	-	0.5	[22]
	5.671	10.423	1.838	-	1470	2.20	[30]
CdSiP ₂	5.731	10.554	1.842	0.297	-	2.05	[31]
	5.678	10.430	1.837	0.302	-	-	[22]
	5.884	10.882	1.85	-	-	1.55	[30]
CdSiAs ₂	5.977	11.077	1.853	0.290	-	1.31	[31]
	5.885	10.881	1.849	0.298	-	-	[22]
	5.741	10.775	1.880	-	1060	1.80	[30]
CdGeP ₂	5.811	10.976	1.889	0.283	-	1.49	[31]
	5.740	10.775	1.877	0.283	-	-	[22]
	5.943	11.216	1.890	-	942	0.53	[30]

	6.055	11.483	1.897	0.278	-	0.33	[31]
	5.945	11.212	1.886	0.280	-	-	[22]
CdSnP ₂	5.900	11.518	1.960	-	-	1.17	[30]
	5.986	11.714	1.957	0.257	-	1.05	[31]
	5.901	11.513	1.951	0.265	-	-	[22]
CdSnAs ₂	6.093	11.936	1.960	-	880	0.26	[30]
	6.212	12.182	1.961	0.254	-	0.17	[31]
	6.094	11.920	1.965	0.262	-	-	[22]
CdSiSb ₂	6.344	-	1.842	0.291	-	0.8	[22]
CdGeSb ₂	6.383	-	1.866	0.285	-	0.2	[22]
MgSiP ₂	-	-	-	-	-	2.40	[23]
	5.720	10.120	1.769	0.292	-	2.08	[31]
MgSiAs ₂	5.804	-	1.870	0.284	-	2	[22]
	5.954	10.800	1.814	0.286	-	1.95	[31]
MgGeP ₂	5.656	-	1.894	0.277	-	2.10	[22]
	5.787	10.740	1.856	0.278	-	2.15	[31]
MgSnP ₂	5.774	-	2.000	0.250	-	1.8	[22]
	5.923	11.586	1.956	0.251	-	2.00	[31]
MgGeAs ₂	5.841	-	1.898	0.276	-	1.60	[22]
	6.009	11.270	1.876	0.273	-	1.39	[31]
MgSnAs ₂	5.958	-	2.000	0.250	-	1.20	[22]
	6.138	12.057	1.964	0.249	-	1.18	[31]
MgSiSb ₂	6.221	-	1.878	0.281	-	1.4	[22]
MgSnSb ₂	6.374	-	2.000	0.250	-	0.6	[22]
HgSiP ₂	5.740	-	1.826	0.296	-	1.6	[22]
HgGeP ₂	5.780	-	1.854	0.288	-	1.2	[22]
HgSnP ₂	5.909	-	1.954	0.262	-	0.8	[22]
HgSiAs ₂	5.926	-	1.832	0.294	-	0.7	[22]
HgGeAs ₂	5.966	-	1.858	0.287	-	0.2	[22]

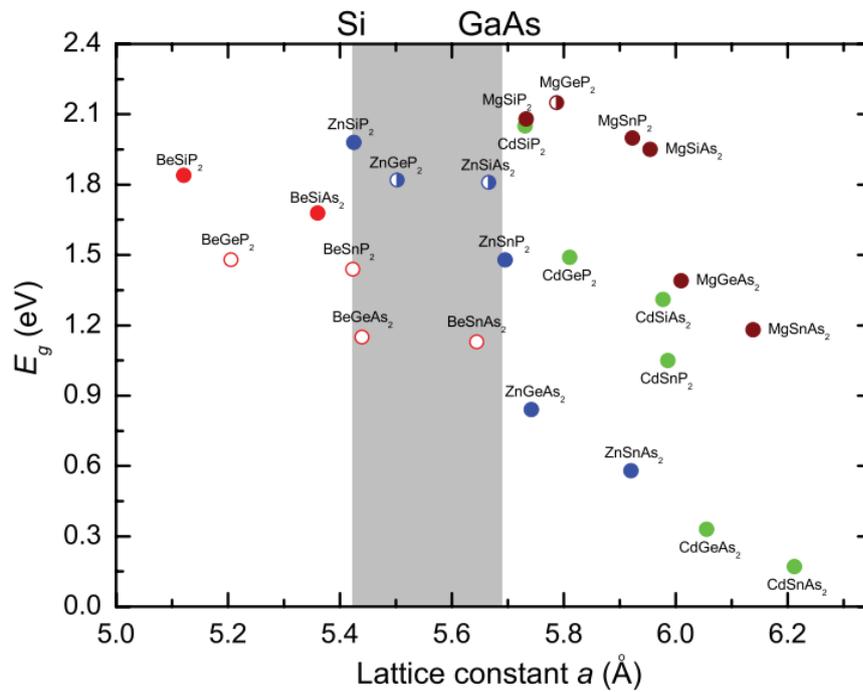


Figure.I.11. l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type *II-IV-V₂* [31].

I.3.2. Les chalcopyrites de type III-III-V₂ et III₂-V-V

En plus de ces deux familles (*I-III-VI₂*) et (*II-IV-V₂*) [10], il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs, comme les alliages ternaires ordonnés *II-IV* dits chalcopyrites de type (*III-III-V₂*) (figure I.12), théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et ses co-auteurs [22, 33]. Ainsi que les alliages ternaires ordonnés *III-V* appelés chalcopyrites de type (*III₂-V-V*) et (*VI₂-II-II*) étudiés aussi par Zunger [22] et Teng et al [34], [11].

Le tableau I.8 présente une partie des chalcopyrites ternaires ordonnées de type *III-III-V₂* et *III₂-V-V* citées et étudiées dans les littératures avec ces méthodes de croissance.

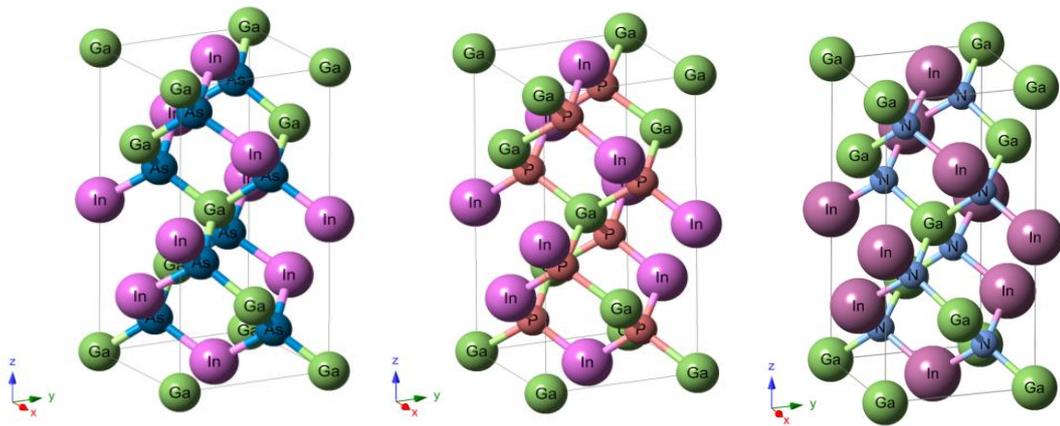


Figure.I.12. Représentation schématique des structures (de gauche à droite) du GaInAs₂, GaInP₂, GaInN₂.

Tableau.I.8. Quelques Ternaires de type *III-III-V₂* ou *III₂-V-V* avec ces méthodes de croissance qui existe dans les littératures.

Le composé	structure	Méthode de croissance	substrat	Température °C	Ref
AlGaAs ₂	CA	MOCVD et	GaAs(100) et	600-800	[35, 36]
		MBE	GaAs(110)		
AlInP ₂	CP	MOCVD	GaAs(001)	650-700	[35, 37]
AlInAs ₂	CP	MOCVD	InP(001)	600	[35, 38]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	650	[35, 39]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	640	[35, 40]
GaInP ₂	CP	MOCVD	GaAs(001)	650-700	[35, 37]
	CP	MOCVD	GaAs(001)	600-630	[35, 41]

	CP	MOCVD	GaAs(001)	600-700	[35, 42]
	-	LPE	InP(110)	630	[35, 43]
	-	MBE	InP(001)	400	[35, 44]
GaInAs ₂	CA	MBE	InP(110)	500	[35, 45]
	CP	VLE	InP(001)	650-660	[35, 46]
Ga ₂ AsSb	CA	MOCVD	InP(100)	550-680	[35, 47]
	CH	MOCVD	InP(100)	600	[35, 47]
	CP	MBE	-	540	[35, 48]

Tableau.I.9. Le paramètre de maille a pour quelques ternaires chalcopyrites de type $III-III-V_2$ ou III_2-V-V [11, 35].

ABC_2	a (Å)	ABC_2	a (Å)
AlGaAs ₂	5.656	AlGaP ₂	5.459
InGaSb ₂	6.298	InAlAs ₂	5.870
InGaAs ₂	5.866	InGaP ₂	5.672
InAlP ₂	5.674	AsPGa ₂	5.552
SbAsGa ₂	5.884	SbPGa ₂	5.787

Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (I.10) [11]. Dans notre étude on s'est basé sur des chalcopyrites de type $A^{III}-B^{III}-X^V_2$ qui sont: le GaInP₂, GaInAs₂ et GaInN₂ pour examiner leurs propriétés optoélectroniques et voir si elles sont capables de les utiliser dans des cellules solaires photovoltaïques.

Tableau.I.10. les positions de *Wyckoff* des structures chalcopyrites [11].

	x	y	z
	0	0	0
$(I\bar{4}2d)$	0	0	1/4c
	u	1/4a	1/8c

I.3.3. Les chalcopyrites effectives (*Defect chalcopyrites*)

Tableau.I.11. Quelques Chalcopyrites ternaires effectives connues [49].

Phase N°	La phase ternaire	Les composés binaires
1	$A_2^I B^II C_4^{VII}$ (Ag_2HgI_4)	$2A^I C^{VII} + B^II C_2^{VII}$ ($2AgI + HgI_2$)
2	$A^II B_2^III C_4^{VI}$ ($ZnGa_2S_4$)	$A^II C^{VI} + B_2^III C_3^{VI}$ ($ZnS + Ga_2S_3$)
3	$A_2^II B^IV C_4^{VI}$ (Zn_2GeS_4)	$2A^II C^{VI} + B^IV C_2^{VI}$ ($2ZnS + GeS_2$)
4	$A^II B^IV C_3^{VI}$ ($ZnGeS_3$)	$A^II C^{VI} + B^IV C_2^{VI}$ ($ZnS + GeS_2$)
5	$A_3^III B^V C_3^{VI}$ (Ga_3PSe_3)	$A^III B^V + A_2^III C_3^{VI}$ ($GaP + Ga_2Se_3$)
6	$A^III B^V C_4^{VI}$	$A_2^III C_3^{VI} + B_2^V C_5^{VI}$

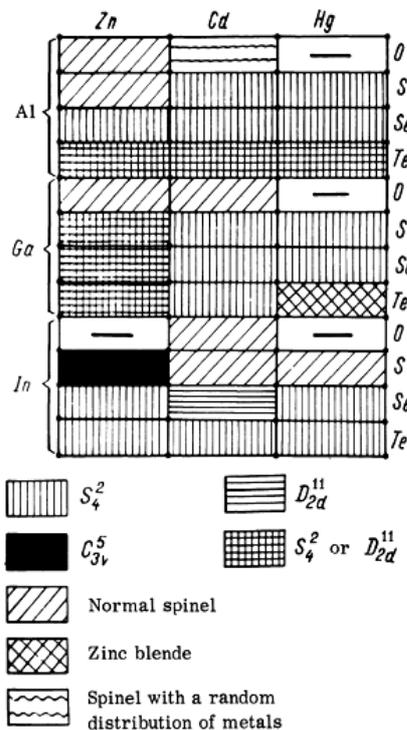


Figure.I.13. Les groupes d'espace qui correspondent aux composés $A^II B_2^III C_4^{VI}$ [49].

Les chalcopyrites effectives (*defect chalcopyrites*) de type $II-III_2-VI_4$ ont été synthétisées pour la première fois par *Hahn et Klinigler* (1950) [50]. On peut classer ces composés comme des dérivés de composés binaires $A^II B^VI$ avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois [51]. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure Zincblende. En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^II par A^I et A^III , on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule et si on remplace quatre atomes A^I par deux A^II , on obtient la maille $A^II B_2^III C_4^{VI}$. De cette façon, elle diffère de celle de

la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [49]. Selon *Hahn*, la structure *thologallate* avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à 1, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures. L'existence de $I\bar{4} (D_{2d}^{11})$ (par rapport à $(I\bar{4}2m)$) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui du Zinblende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x , y et z (figure. I.14) [11].

Tableau.I.12. Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff [11].

	x	y	z
$(I\bar{4}(S_4^2))$	0	0	0
	0	0	1/2a
	0	1/2a	1/4a
	1/2a	1/2a	0
	xa	ya	za

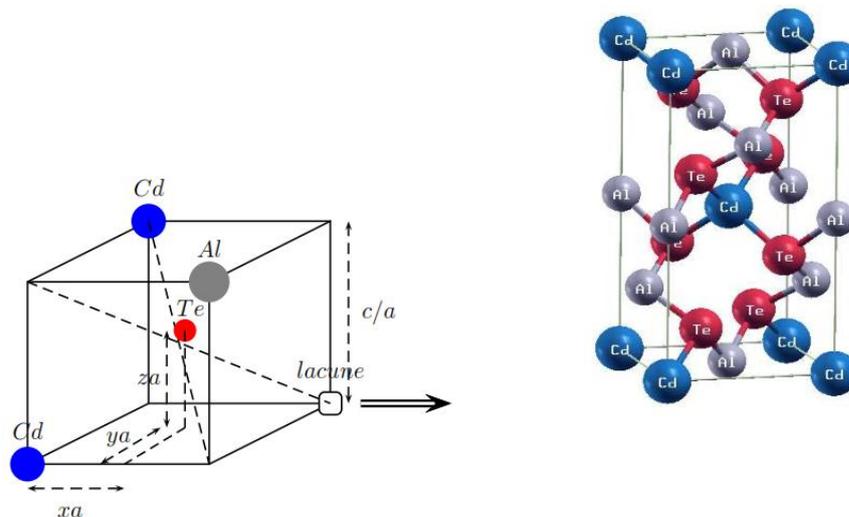


Figure.I.14. Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x , y et z selon la direction des axes x , y , z [11].

I.4. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, soit dans les cellules solaires à base des couches minces (*Thin film Solar cells*) comme le cas de Cu-III-VI₂, ou bien comme des matériaux absorbeurs dans des cellules solaires multijonction (*MJ solar cells*) concernant la famille de III-III-V₂.

Dans cette étude on va essayer de calculer les propriétés optoélectroniques des ternaires chalcopyrites de la forme GaInX₂ ou (X=As, P, N) avec la méthode FP-LAPW qui est basée sur la DFT, puis on va essayer d'exploiter ces propriétés dans des cellules solaires à multijonction.