

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Energie renouvelables

Thème

**Etude théorique des composée ternaires CuInSe_2 et CuInTe_2 à l'aide de
code Wien2K : Application photovoltaïque**

Présentée par :

Sadok SLIMANI

Encadré par :

Dr. Yousra MEGDOUD

Jury de soutenance:

Miloudi Khaled	Pésident	MAA	Université Echahid Hamma Lakhder El-Oued
Megdoud Yousra	Encadreur	MAA	Université Echahid Hamma Lakhder El-Oued
Menaceur Redha	Co-encadreur	MCA	Université Echahid Hamma Lakhder El-Oued
Aouen Yassine	Examineur	MCA	Université Echahid Hamma Lakhder El-Oued

Année universitaires : 2020/2021

Remerciements

Avant tout, louange et gratitude à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé, la Force et la patience qu'il nous a donné pour l'accomplissement de ce travail et l'atteinte de cet objectif.

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire (**Laboratoire 12**) du département de génie Mécanique de l'université **Echahid Hamma Lakhder (El Oued)**. Mes premiers remerciements vont à Monsieur le Directeur Monsieur **Menaceur** Redha, **Docteur** à l'Université Echahid Hamma Lakhder - El Oued- pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Madame Megdoud Yousra **Docteur** à l'Université El Oued .Je lui adresse mes vifs remerciements pour m'avoir constamment guidé tout au long de mon projet et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Miloudi Khaled, **Docteur** à l'université Echahid Hamma Lakhder (El Oued) qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Aoun Yassine, **Docteur** à l'Université Echahid Hamma Lakhder - El Oued- pour sa participation à mon jury de mémoire. Je tiens également à remercier aussi toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce mémoire

Dédicace

Je dédie mon travail à l'âme de mon cher père (allah yarahmou) à qui je souhaite le paradis ; et ma chère mère à la quelle je souhaite la longue vie ; à notre chère mariée et je dit merci pour ta soutiene et mon yeux mes enfants abdélkarim et Taki-eddine ; à mes frères : idris , bachir, larbi , djamel avec toutes ses familles et à mes sœurs fadhila , latra et ses familles ; à les étudiants de 2 ème année master énergie renouvelable ; à tous les collègues de travail dans CFPA hassani abdelkarim et tous les amis.

et à tout les aimes approches et loin.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons les résultats des propriétés structurales, électroniques, optiques des semi-conducteurs ternaires CuInSe_2 et CuInTe_2 en utilisant la méthode FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans le cadre de l'approximation GGA. Les constantes du réseau à l'équilibre et le module de compressibilité pour les composés ternaires ont été calculés. Les paramètres structuraux d'équilibre optimisés (a, c) sont en bon accord avec les résultats disponibles. Les calculs des propriétés électroniques montrent que les composés ternaires sont des semi-conducteurs à bande interdite directe.

La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité des composés ternaires CuInSe_2 et CuInTe_2 en fonction de l'énergie E ont été effectués. Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Mots clés : FP-LAPW, DFT, WC-GGA, mBJ, photovoltaïque et semi-conducteurs.

Abstract

In this work, we present the results of the structural, electronic, optical properties of CuInSe_2 and CuInTe_2 ternary semiconductors using the FP-LAPW method, based on density functional theory (DFT), in the framework of the GGA approximation. The equilibrium lattice constants and the compressibility modulus for ternary compounds were calculated. The optimized structural equilibrium parameters (a, c) are in good agreement with the available results. Calculations of electronic properties show that ternary compounds are direct bandgap semiconductors.

The dielectric function, the refractive index, the absorption coefficient and the reflectivity of the ternary compounds CuInSe_2 and CuInTe_2 as a function of the energy E in summer perform. the results obtained are in good agreement with other theoretical and experimental work available in the literature.

Keywords : FP-LAPW, DFT, WC-GGA, mBJ, photovoltaic, semiconductors.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite.	14
Tableau I.2	. Valeurs du gap et des transitions obtenues pour des composés ternaires.	16
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Paramètres de maille (a, c) (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	57
Tableau IV.2	Valeurs des énergies de gap (E_g) des composés CuInSe₂ et CuInTe₂	61
Tableau IV.3	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0) calculés pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	69

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Evolution des rendement record de la boratoire pour des différents types de photopiles.	6
Figure I.2	Schémas simplifié représente la structure d'une cellule solaire en couches minces	7
Figure I.3	Les différentes types de cellules solaires : (a) à base de Si monocristallin ,(b) à base de Si poly cristallin ,c) à base de Si amorphe , (d) à base de CdTe , (e) à base de CuInSe₂, (f) multi jonctions.	12
Figure I.4	a) structure sphalérite ZnS, b) structure chalcopyrite	13
Figure I.a.5	Structure électronique du composé	15
Figure I.b.5	Niveaux d'énergies des atomes	15
Figure I.6	Construction de Wigner-Seitz a deux dimensions	17
Figure I.7	Zone de Brillouin de la structure Zinc blende	18
Chapitre II		
Figure II.1	Interdépendance des équations de Kohn et sham	33
Figure II.2	diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	37
Chapitre III		
Figure III.1	Représentation de potentiel Muffin-Tin «RMT».	41
Figure III.2	Le code Wien2k.	49

Chapitre IV		
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	56
Figure IV.2	Structure de bande des composés(a) CuInSe₂ et (b) CuInTe₂ en utilisant l'approximation mBJ.	60
Figure IV.3	Variation des parties imaginaires du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	65
Figure IV.4	Variation des parties réel du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	67
Figure IV.5	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour CuInSe₂ et CuInTe₂.	68
Figure IV.6	Variation de la réflectivité optique $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	70
Figure IV.7	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.	71

Sommaire

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé.....	III
Abstract.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Liste des figures	VI
Introduction générale	1

Chapitre I: Généralités sur les cellules photovoltaïques

I-1 Introduction.....	4
I-2 La cellule photovoltaïque	4
I-2.1 Brève histoire des cellules photovoltaïques	4
I-2.2 Q'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?.....	6
I-2.3 Déférents composants de la cellule photovoltaïque	6
I-2.4 Propriétés des composants de la cellule photovoltaïque	7
I-2.4.1 Le substrat	7
I-2.4.2 Contact ohmique inférieur	7
I-2.4.3 Une couche absorbante	8
I-2.4.4 Couche tampon (CdS)	8
I-2.4.5 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	8
I-2.4.6 Le contact ohmique supérieur (grille métallique)	9
I-3 Les déférentes technologies de cellules photovoltaïques	9
I-3.1 Première génération: silicium cristallin.....	9

I-3.1.1	Cellule solaire monocristalline.....	9
I-3.1.2	Cellule solaire polycristalline.....	10
I-3.2	Deuxième génération: silicium amorphe, CdTe et CIS/CIGS.....	10
I-3.2.1	La filière du silicium amorphe (α -Si).....	10
I-3.2.2	La filière tellure du cadmium (CdTe) et sulfure de cadmium (CdS).....	10
I-3.2.3	La filière chalcopirite basée sur le Cu-III-VI ₂	11
I-3.3	Troisième génération : Technologies photo-électro-chimiques.....	11
I-4	Structure Cristalline du composé Cu ₃ VI ₂	12
I-4.1	La sphalérite.....	12
I-4.2	La chalcopirite.....	12
I-5	La structure électronique du composé Cu ₃ VI ₂	14
I-5.1	Première zone de Brillouin.....	16
I-5.1.1	Caractéristiques de la zone de Brillouin.....	17
I-5.1.1-A.	Les points de haute symétrie.....	17
I-5.1.1-B	Les lignes de haute symétrie.....	18
I-6	Les propriétés optiques.....	18
I-7	Choix du matériau	21
I-8	Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque.....	22
I-8.1	Avantages.....	22
I-8.2	Inconvénients.....	22
	Références Chapitre I.....	23

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1	Introduction	26
II-2	Equation de Schrödinger	26

II-3	Approximations fondamentales.....	27
II-3.1	Approximation de Born-Oppenheimer.....	27
II-3-2.	Les approximations Hartree et Hartree-Fock.....	28
II-3.3.	Approximation de Thomas-Fermi.....	29
II-4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II-4.1	Théorème de Hohenberg-Kohn.....	30
II-4.2	Equations de Kohn et Sham.....	31
II-4.3	Potentielle d'échange et de corrélation	33
II-4.3.a	Approximation de la densité locale LDA.....	34
II-4.3.b	Approximation du gradient généralisée GGA.....	35
II-4.4	Résolution des équations de Kohn et Sham.....	36
II-5	Conclusion	38
	Références Chapitre II.....	39
 Chapitre III : La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)		
III.1	Introduction.....	40
III.2	Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	40
III. 2.1	Méthode des ondes planes augmentées (APW)	41
III.2.2	Principe de la méthode LAPW	43
III.3	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	44
III-4	Développement en orbitales locales	45
III.4.1	La méthode LAPW+ L_O	45
III.4.2	Méthode APW+ L_O	46

III-5 Concept de la méthode FP-LAPW	47
III-6 Le code Wien2k.....	47
III-7. Conclusion	50
Références Chapitre III.....	51

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction	53
IV.2 Détails de calcul.....	53
IV-3 Etude des chalcopyrites ternaires.....	54
IV-3.1 Propriétés structurales	54
IV-3.2 Propriétés électroniques	57
IV-3.2.1 Structure de bandes.....	57
IV-3.3 Propriétés optiques.....	61
IV-3.3.1 Rappel théorique.....	61
IV-3.3.1.A Fonction diélectrique.....	61
IV-3.3.1.B L'indice de réfraction.....	62
IV-3.3.1.C Coefficient d'absorption.....	63
IV-3-3-2. Présentation des résultats et discussion.....	63
a- Partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	64
b-Partie réelle de la fonction diélectrique.....	66
c-Indice de réfraction.....	67
d- Le spectre de réflectivité.....	69
e- Absorption.....	70
IV-4 Conclusion	72

Références Chapitre IV.....	73
Conclusion générales	75
Annexes I.....	76
Référence d'Annexes I.....	77

Introduction générale

Introduction Générale :

La technologie photovoltaïque permet la transformation directe de la lumière solaire en électricité. La conversion de la lumière en électricité se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le 21^{ème} siècle, et est susceptible de couvrir une part importante des besoins en électricité de plusieurs pays.

Le principe de l'effet photovoltaïque est connu depuis longtemps. En effet, en 1839, A. Becquerel présentait un mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Il a observé qu'un courant électrique peut être généré en illuminant une électrode qui a été immergée dans une solution hautement conductrice. Cependant, cette découverte resta en suspens jusqu'en 1954, année à laquelle trois chercheurs américains conçurent une cellule photovoltaïque à base de silicium assez performante (de l'ordre de 6%) qui produisit directement de l'électricité à partir des rayons du soleil. Les études sur l'énergie solaire ont réellement pris de l'ampleur lors de la crise du pétrole des années 70. Depuis, plusieurs dispositifs photovoltaïques ont été mis au point avec des succès variés. La technologie actuelle est partagée entre le silicium monocristallin (80% du marché) et le silicium polycristallin, dont la part tend à augmenter. La recherche de nouveaux semi-conducteurs destinés à la conversion photovoltaïque porte actuellement sur des composés comme la chalcopyrite CuInSe_2 (CIS) ou le tellure de cadmium (CdTe).

Les composés semi-conducteurs chalcopyrites de formule I-III-VI₂, cristallisent dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace $I 4 2d$. Ils possèdent des propriétés importantes et variées exploitables en optique non linéaire, conversion d'énergie solaire, diodes électroluminescentes et divers dispositifs optiques non linéaires [1-4]. Ces types de matériaux ont des propriétés électroniques et optiques fascinantes ainsi qu'une large bande de transparence dans les régions visibles et infrarouges [5]. Parmi les chalcopyrites I-III-VI₂, nous nous sommes intéressés aux composés I = Cu, III = In et VI = Se et Te. Un grand nombre de composés appartenant à ce groupe ont été étudiés pour des applications des cellules photovoltaïque.

Le travail présenté dans cette mémoire est organisé comme suit :

Chapitre I : Dans le premier chapitre de cette mémoire, nous présentons les matériaux étudiés ainsi que présentation de cellules photovoltaïque leurs propriétés physiques générales.

Introduction générale

Chapitre II : consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

La méthode de calcul (FP-LAPW) utilisée a été détaillée dans le **chapitre III**.

Chapitre VI : Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Référence

[1] A.S. Verma, Philos. Mag. 89 -183(2009).

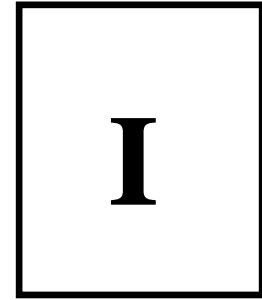
[2] C. Catella, D. Burlage, Mater. Res. Bull. 23 -28 (1998).

[3] M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, D.E. Zelmon, A. Waxler, S.M. Hegde, J.D. Wolf, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, J. Appl. Phys. 86- 94(1999).

[4] A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, Phys. Scr. 79 - 015302(2009).

[5] V.V. Badikov, O.N. Pivovarov, Y.V. Skokov, O.V. Skrebneva, N.K. Trotsenko, Kvant. Electron 2. (1975)

Chapitre I
Généralités sur les cellules
photovoltaïques



GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

Les différentes sources d'énergie dont on dispose, mis à part les énergies nucléaires et géothermiques, sont toutes d'origine solaire. En effet, même le charbon et le pétrole proviennent des plantes, tributaires du soleil. La nature transforme donc l'énergie solaire en bien d'autres sources (vent, chutes d'eau, combustibles végétaux et fossiles....) mais jamais en électricité. Pour arriver jusqu'à ce stade, l'homme est obligé d'appliquer à ces sources des transformations supplémentaires qui vont nécessairement diminuer le rendement global de conversion de l'énergie. Il paraît donc judicieux d'envisager d'éliminer tout processus intermédiaire.

C'est ainsi que dans la méthode photovoltaïque, la transformation qui mène des photons solaires à l'électricité, l'énergie la plus pratique, se fait instantanément. Evidemment la conversion ne s'effectue pas avec le rendement unité, car une partie importante de l'énergie incidente se dissipe sous forme de chaleur, mais c'est sans conteste la méthode la plus directe que l'on connaisse.

I-1. Introduction

Ce travail est principalement motivé par l'étude des matériaux semi-conducteurs chalcopyrites du groupe **Cu-III-VI₂** qui ont connu un essor formidable au cours de ces dernières années pour l'intérêt de son utilisation dans le domaine des cellules solaire. Dans cette optique,

Dans ce chapitre, on fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine photovoltaïque. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la cellule photovoltaïque et . Nous décrirons ensuite les semi conducteurs, la cellule avec propriétés physiques des ternaires **Cu-III-V₂** et on termine par les applications de l'énergie photovoltaïques et leurs avantages et inconvénients.

L'utilisation des énergies solaires n'est pas liée uniquement à ses avantages économiques mais surtout à la protection de l'environnement ou il faut trouver des solutions aux problèmes de pollution (énergie propre). Dans la nature, on trouve plusieurs sources d'énergies renouvelables notamment le solaire. Le solaire thermique est aujourd'hui techniquement fiable et de nombreuses réalisations existent (chauffes eau solaires, maisons solaires, capteurs solaires...). Dans la réalisation d'un capteur solaire thermique, on essaye de limiter au maximum les pertes de chaleur afin d'augmenter le rendement.

I-2. La cellule photovoltaïque

I-2-1. Brève histoire des cellules photovoltaïques

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français A. Becquerel [1] a obtenu une tension électrique en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte. En 1873, W.Smith [2] a démontré l'existence du phénomène de conductivité dans le sélénium. Après quatre ans, les chercheurs W.G. Adams et R.E.Day [3] ont découvert l'effet photovoltaïque de sélénium. En 1914 le rendement de conversion de 1% est atteint avec la cellule à base sélénium. Plusieurs années plus tard, des recherches ont conduit à développer les cellules solaires et surtout leur rendement. En effet, En 1954, La première cellule à base de silicium monocristallin de rendement 6% ont été fabriquées aux Bell Telephone laboratoire (USA) par D.M. Chapin et al [4]. Par la suite, lors des premiers lancements des satellites et les missions lunaires, les cellules solaires eut un regain d'intérêt et elles sont considérées comme une meilleure solution pour l'alimentation électrique des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point et les premiers

satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. D'autre part, suite à la crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des installations nucléaires Three Mile Island (USA 1979), Tchernobyl (URSS 1986) et plus récemment Fukushima (Japon 2011), ce qui renforce l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables. En 1973, l'Université de Delaware installe la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques. En 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon, et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules photovoltaïques (Figure I.1) de 8% en 1957, et 9% en 1958, ont atteint 10% en 1959 pour arriver à 14% en 1960. Les années soixante voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides en ce qui concerne les cellules à base de CdS, qui sont au nombre de deux ; les cellules $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ et les cellules CdTe-CdS . En 1973, les rendements record en laboratoire pour le silicium cristallin étaient déjà de 15%. Entre 1973 et 1976 débutèrent aussi des couches minces à base de CuInSe_2 et à base de silicium amorphe. Celles-ci ont rapidement rattrapé les couches minces déjà existantes à base de CdTe et Cu_2S et ensemble ces quatre filières ont franchi la barrière des 10% de rendement vers 1980, jusqu'au début des années quatre-vingt-dix, les trois couches minces restantes ont évolué ensemble jusqu'aux environs de 15%, puis le CuInSe_2 a évolué par ajout de gallium en Cu(In, Ga)Se_2 pour devenir le leader avec 18.8% obtenu en décembre 1999 [5]. Mais les couches minces n'ont pas rattrapé le silicium cristallin en rendement record, car celui-ci a continué son évolution pour atteindre 24% de rendement en 1994, et 24,7% [6] en 1999.

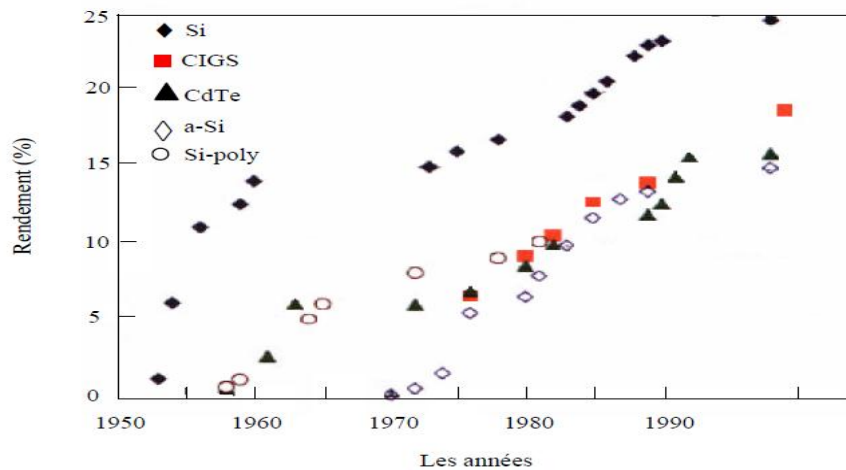


Figure I-1 : Evolution des rendements records de laboratoire pour différents types de photopiles [6].

I-2-2. Q'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce au matériau semi-conducteur [7].

I-2-3. Différents composants de la cellule photovoltaïque (Un exemple)

Les cellules solaires en couches minces sont constituées de plusieurs couches, représenté dans la figure I-2 qui sont :

- Le substrat : généralement en verre.
- Un contact ohmique inférieur ou arrière : on choisit le molybdène (Mo).
- Une couche absorbante en utilise semi-conducteur de type p comme CuInSe_2 , CuGaSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2ect.
- Une couche tampon : le plus utilisé c'est le CdS malgré on peut le remplacer ce dernier par Zn(S,O) , In_2S_3 et $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ car le cadmium est un élément hautement cancérigène [8], les programmes européens environnementaux (comme REACH) devraient d'ici quelques années interdire l'utilisation des tels produits nocifs au sein des industries [9].
- Un oxyde transparent conducteur (OTC) : généralement on utilise ZnO ou ITO.
- Un contact ohmique supérieur ou avant (Grille métallique) : on utilise Ni-Al ou Cr-Al.

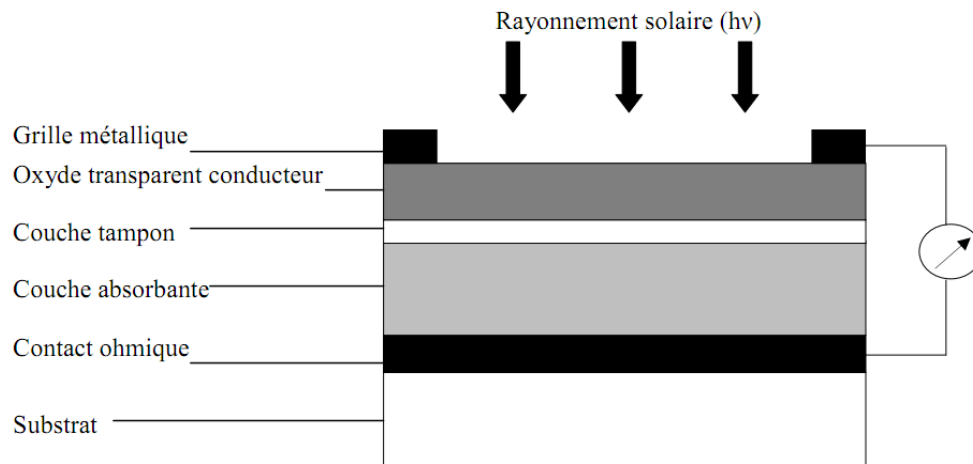


Figure I-2 : Schémas simplifié représente la structure d'une cellule solaire en couches minces. [9].

I-2-4. Propriétés des composants de la cellule photovoltaïque

I-2-4-1. Le substrat :

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différents couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Le substrat peut être en verre ordinaire ou sodé, on peut aussi utiliser des substrats souples (types Duplex) ou métalliques. Le choix de verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leurs transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches dans le visible.

I-2-4-2. Contact ohmique inférieur

C'est une couches métallique, plusieurs matériaux utilisée, mais le plus souvent utilisée est le molybdène (Mo) qui est choisi comme le meilleur contact ohmique inférieur [10,11].à cause de :

- Sa faible résistance.
- Stabilité.
- Bonne adhérence avec les couches absorbantes.

Le molybdène est un métal de transition de couleur grise métallique de structure cristalline cubique centrée. Il est déposée par pulvérisation cathodique sur le verre. Les deux

modes de dépôts couramment utilisés sont le dépôt par radiofréquence RF [12] et par magnetron [13] sous atmosphère d'argon. L'épaisseur de la couche varie de 0,3 à 1 μm .

I-2-4-3. Une couche absorbante

L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. Elle est constituée d'un matériau semi-conducteur possédant les propriétés suivantes:

- Coefficient d'absorption élevée de l'ordre 10^4cm^{-1} dans le domaine visible [0,4 μm -0,8 μm].
- Largueur de la bande interdite de préférence direct comprise dans l'intervalle [1eV-1,7eV].
- Conductivité doit être de l'ordre de $10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$.
- Le type de matériau semi-conducteur de type p.

L'épaisseur nécessaire de la couche absorbante est dans la gamme 1-2 μm pour absorber tous le rayonnement solaire.

I-2-4-4. Couche tampon (CdS)

C'est une couche d'un matériau semi-conducteur de type n, elle est constituée de sulfure de cadmium (CdS) déposée par bain chimique (CBD). Elle est caractérisée par :

- Un gap de 2,4 eV.
- Une conductivité de l'ordre de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ de type n plus faible que la couche absorbante.
- Une morphologie très homogène.
- Une affinité électronique de même ordre de celle de la couche absorbante.
- Un paramètre cristallin proche de celui de la couche absorbante.

I-2-4-5. La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

La couche est constituée d'un matériau transparent avec une conductivité supérieur à $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$, on a une couche d'oxyde de zinc (i-ZnO, $E_g= 3,3$ eV) cette couche servirait à réduire les éventuels courants de fuite au niveau de la jonction et à protéger l'interface avant le dépôt de la couche d'oxyde transparent conducteur (oxyde de Zinc dopé avec de l'aluminium ZnO :Al, $E_g=4$ eV). Cette dernière est de type dégénéré n^+ . Ces couches d'oxydes

doivent présenter une transparence maximale afin de permettre une transmission optimale de la lumière incidente utile à l'absorbeur, d'où leur nom de couche fenêtre.

I-2-4-6. Le contact ohmique supérieur (grille métallique)

Généralement c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 μm et parfois une couche antireflet (MgF_2) est ajoutée [14]. Le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction de la couche de façon à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde en tenant compte de l'épaisseur de la couche. Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire.

I-3. Les différentes technologies de cellules photovoltaïques

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque, beaucoup sont encore en phase de recherche et développement [15].

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou polycristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIS (Cuivre Indium Sélénium).

I-3-1 Première génération: silicium cristallin

Les cellules solaires à base de silicium cristallin sont fabriquées à partir des lingots sous formes de tranches fines en respectant les étapes suivantes:

- Extraction du minerai de silicium.
- Purification du silicium par raffinage pour augmenter la pureté.
- En chauffe le silicium jusqu'à température de fusion donnant des lingots.
- Solidification de matériau après refroidissement.
- Traitement de purification de surface par procédé chimique-physique.
- Obtention d'une cellule fine avec les électrodes.

Les cellules solaires sont divisées en deux catégories mono ou polycristalline selon la structure.

I-3-1-1. Cellule solaire monocristalline

La cellule monocristalline constituée principalement de cristaux de silicium, composée d'un seul cristal divisé en deux couches. Ce type de cellules permettent d'obtenir un

rendement très élevé de 18% [16] au laboratoire malgré ça il présente un coût de fabrication très élevé à cause du procédé de purification très long.

I-3-1-2. Cellule solaire polycristalline

La cellule polycristalline composée d'un agrégats de cristaux. Elle proviennent aussi du sciage des blocs de cristaux. Ce type de cellules a une rendement plus bas que les cellules monocristallines, de l'ordre de 10 à 15 % [17] avec coût de production faible et nécessite moins d'énergie.

I-3-2. Deuxième génération: silicium amorphe, CdTe et CIS/CIGS

Cette génération des cellules est basée sur les matériaux semi-conducteurs en couches minces qui peuvent être déposées sur le substrat par des procédés physique ou chimique.

L'épaisseur de la couche est de l'ordre de nanomètre à quelque dizaine de micromètre. Il existe trois filières pour la réalisation des cellules photovoltaïque en couche mince :

- La filière du silicium amorphe (α -Si).
- La filière tellurure de cadmium (CdTe) et sulfure de cadmium (CdS).
- La filière des composées chalcogénures à structure chalcopyrite basé sur CuInSe_2 .

I-3-2-1. La filière du silicium amorphe (α -Si)

Les cellules solaires à base du silicium amorphe sont déposées directement sur les substrats de verre élaborés dans une chambre sous vide secondaire. Les couches sont aussi obtenues par plasma avec une gap élevé par rapport au gap de silicium cristallin. Le coefficient d'absorption dans la lumière visible est 50 fois plus élevé que dans le silicium cristallin avec une rendement de 10% [18].

I-3-2-2. La filière tellurure du cadmium (CdTe) et sulfure de cadmium (CdS)

Les cellules solaires à base de matériau CdTe possède une gap énergétique direct de l'ordre 1,5 eV avec une coefficient d'absorption élevé.

Le matériau CdTe (de type p) couplé avec CdS (type n) forme une jonction p-n (hétérojonction). Cette filière a été étudiée pour la première fois en 1960 [19] et les premières hétérojonctions en couches minces Cd/CdS/ SnO_2 /verre sont connues depuis 1969 [21] et les premiers modules CdS/CdTe en 1972 [21]. Un rendement de l'ordre de 16% a été obtenu à l'

université de Floride pour une cellule solaire à base de CdTe. Malgré un bon rendement, il existe quelques problèmes:

- difficile de réaliser des contacts ohmiques.
- La diffusion du sodium de verre ne semble pas profiter au CdTe, il a un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe.
- La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau.
- Elle a des conséquences graves à l'environnement et la santé humaine car le cadmium est toxique et polluant.

I-3-2-3. la filière chalcopyrite basée sur le Cu-III-VI₂

Cette filière est constituée de composées chalcopyrites à base de cuivre. Ils jouent le rôle d'absorbant de la lumière solaire incidente. Ce sont principalement les ternaires CuGaSe₂, CuInSe₂, CuAlSe₂. Ces matériaux possèdent des caractéristiques électriques et optiques très satisfaisantes pour donner un rendement important.

Les alliages de CuInSe₂ ont été étudiés par Boeing et le NEDREL aux États-Unis, Matsushita au Japon et par Siemens Solar et ZSW à Stuttgart en Allemagne. Les cellules à base de ce matériau ont un rendement de 18,8% [20]. Cependant, sa faible bande interdite (1,04 eV) limite la tension du circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Pour pallier à ce problème, des travaux portant aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substituent partiellement à l'In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite et pour améliorer le rendement de la cellule solaire.

I-3-3. Troisième génération : Technologies photo-électro-chimiques

Cette technologie est basée sur les cellules solaires. L'apparition de cette technologie pour la première fois en 1990 [15] a pour but de réduire le coût de production de l'électricité. Pratiquement, ces cellules ne sont pas destinées à la commercialisation sauf pour les secteurs de l'électronique et de la communication tel que les chargeurs de GSM ou baladeur MP3 ou la durée de vie de la cellule est égale à 2 ans. Principalement il existe deux types de cellules photovoltaïques organiques l'une moléculaire et l'autre en polymères. Les différents types de cellules solaires sont représentées dans la figure I-3.

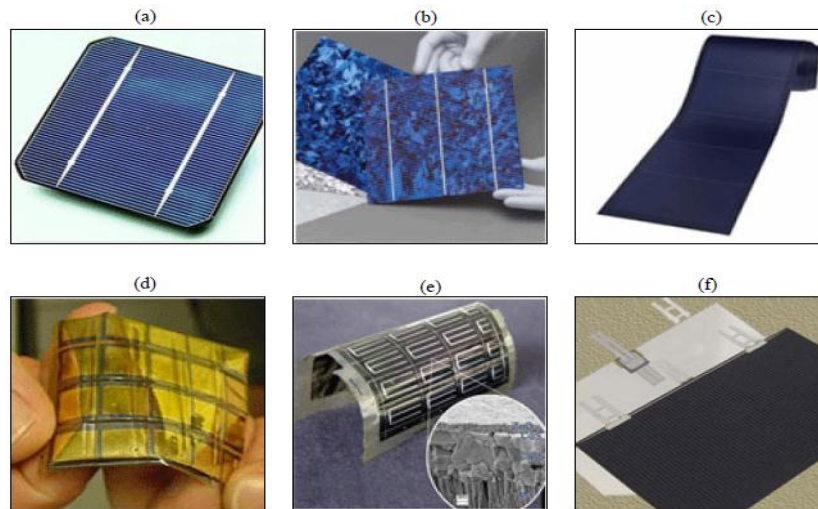


Figure I-3 : Les différents types de cellules solaires : (a) à base de Si monocristallin ,(b) à base de Si poly cristallin ,c) à base de Si amorphe , (d) à base de CdTe , (e) à base de CuInSe₂, (f) multi jonctions [17].

I-4. Structure Cristalline du composé CuIII_{VI}I₂

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInVI₂ (noté généralement CIS ou CISE CITE) appartient à la famille I-III-VI₂ des semi-conducteurs, il cristallise sous formes allotropiques; à savoir la structure sphalérite et la structure chalcopyrite (Figure I-4 (a-b)) [25,26].

I-4-1. La sphalérite

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées (groupe d'espace $\overline{Fm3m}$). Les cations de valence I et III qui sont respectivement, le Cu et l'In ou le Ga sont répartis au hasard sur les sites du réseau et les anions Se ou S, Te sont situées au centre des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à face centrées.

I-4-2 La chalcopyrite

Dans cette structure, les cations et les anions occupent les deux différents sous réseaux (cfc) de la même manière que dans la structure sphalérite, la différence entre les deux structures est que dans la structure chalcopyrite [21], les cations occupent des positions ordonnées [22] alors que dans la structure sphalérite, ils se répartissent d'une manière aléatoire. La forme chalcopyrite appartient au système tétragonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), (groupe d'espace $\overline{I42d}$). Sa maille élémentaire est décrite par la superposition de deux

mailles cubiques de paramètre cristallin a suivant l'axe de symétrie c . Les Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite représentée dans le tableau I.1.

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cations-chalcogène et anions donnée par [23].

$$R_{\text{Cu-ch}} = [U^2 + (1 + (C/2a))/16]^{1/2} a \quad (\text{I-1})$$

$$R_{\text{In-ch}} = [(U - 1/2)^2 + (1 + C/2a)^2/16]^{1/2} a \quad (\text{I-2})$$

Le déplacement U de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$U = 1/4 + (\alpha / a^2) \quad (3)$$

avec

$$\alpha = R_{\text{Cu-Se}}^2 - R_{\text{In-Se}}^2 \quad (4)$$

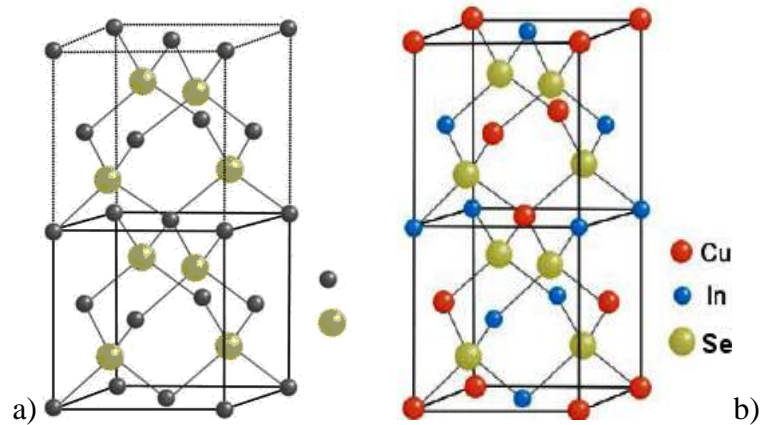


Figure I-4 : a) structure sphalérite ZnS, b) structure chalcopyrite

Atome	Occupation	Coordonnées
Cu	A ₁	(0, 0, 0)
	A ₂	(0, a/2, c/4)
III	B ₁	(a/2, a/2, 0)
	B ₂	(a/2, 0, c/4)
VI	C ₁	(a/4+μ, 3a/4, c/8)
	C ₂	(3a/4- μ, 3a/4, c/8)
	C ₃	(a/4, a (3/4+ μ), 3c/8)
	C ₄	(3a/4, a (1/4- μ), 3c/8)

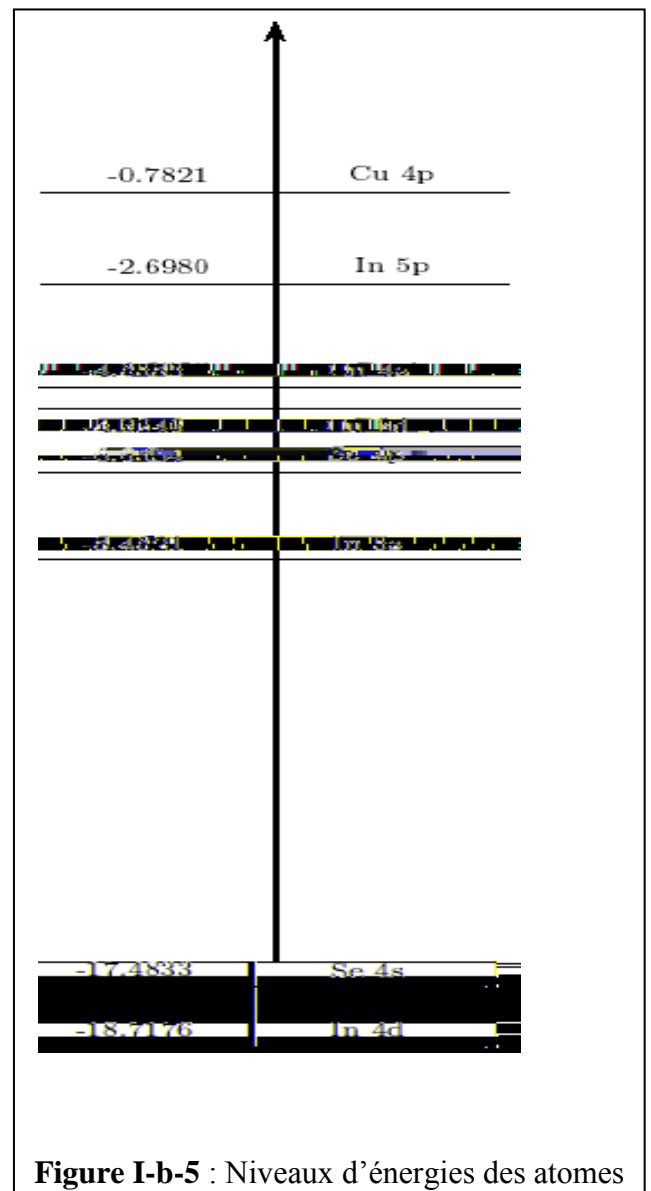
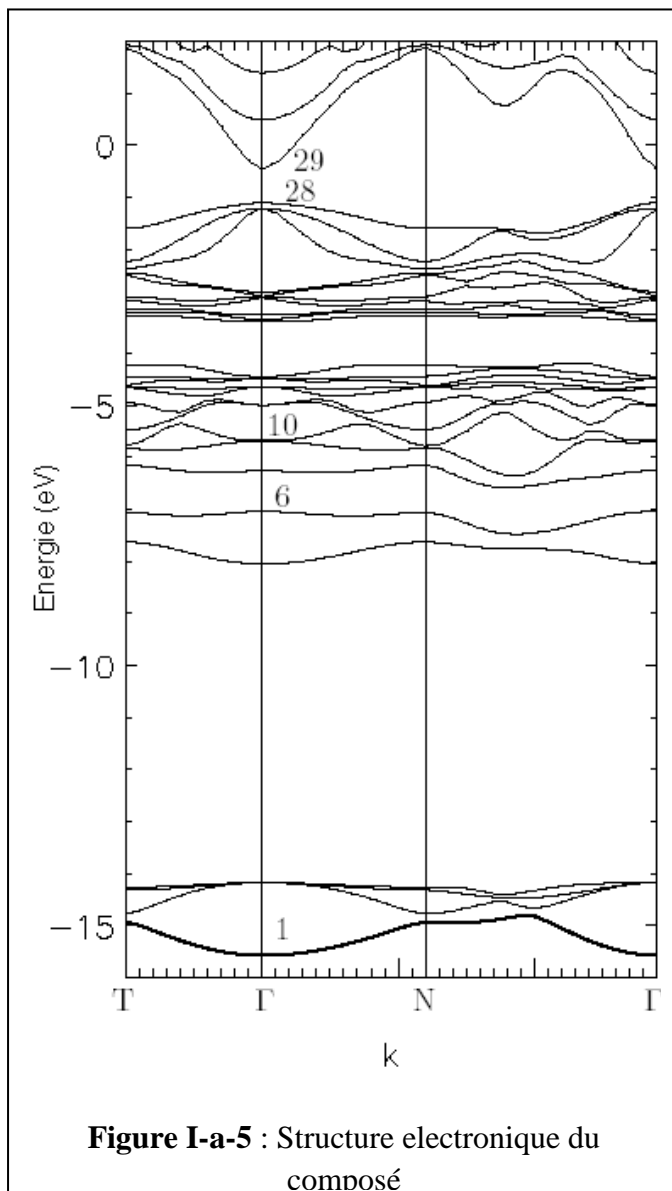
Tableau I.1: Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopryrite.

I-5. La structure électronique du composé CuIIIIV₂

Il est connu que la structure chalcopryrite possède une analogie avec la zinc blende donc il est normal que la structure de bande ternaire soit liée à celle de leur homologues binaires. En effet, la structure des composés chalcopryrites se distingue par rapport à leurs homologues par la complexité de la maille élémentaire, la distorsion de l'anion IV aux site $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et l'existence des orbitales d de Cu dans les liaisons hybrides avec les états 's' et 'p' de l'atome de IV ce qui rend la détermination de la structure de bande très difficile.

Des calculs sur la structure électronique des composés I-III-IV₂ (Figure I.a-b.5) ont enregistrés l'influence de ces contributions. Elles produisent premièrement une diminution de la valeur de la bande interdite par rapport à celle de leurs homologues binaires. Deuxièmement, une levée de dégénérescence de la bande de valence au point Γ (000) de la zone de Brillouin est composée de l'état '4p' de Se et les trois états '3d' de Cu. La triple dégénérescence de cette bande est complètement levée par l'influence combinée du champ cristallin non cubique Δ_{cf} et l'interaction spin-orbit qui est réduit dans les composés binaires en raison des paramètres positifs et négatifs du spin-orbit des niveaux p et d. L'étude des

spectres d' électro réflectance [27,28] avait prévu l'existence de trois transitions directes de la bande de conduction vers la bande de valence. Le passage de la Zinc blende vers la chalcopyrite provoque une triple dégénérescence du niveau Γ_{15v} de la bande de valence qui se divise à un niveau Γ_{4v} et un niveau doublé Γ_{5v} du au champ cristallin, de plus l'interaction spin-orbit divise le niveau Γ_{5v} en Γ_{6v}^5 et Γ_{7v}^5 tant que Γ_{7v}^4 est équivalent à Γ_{4v} [29]. Les valeurs du gap du transitions représenté dans le tableau I.2.



Matériau	E_{g1} [eV]	E_{g2} [eV]	E_{g3} [eV]	Δ_{so} [eV]	$-\Delta_{cf}$ [eV]	Ref.
CuInSe ₂	1,01	1,17	1,24	0,205-0,21	0,13-0,15	[30]
	0,99	1,04	1,22	0,23	0,05	[31]
CuInTe ₂	0,96	1,05	1,18	0,184	0,114	[31]

Tableau I-2 : Valeurs du gap et des transitions obtenues pour des composés ternaires.

I-5.1 Première zone de Brillouin :

En physique du solide, la notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle très important [32]. La théorie du physique du solide [33] permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin, c-à-d, le plus petit volume possible du réseau réciproque. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (**figure I.6**), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ . Les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ, Λ, Σ , Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de bande [34].

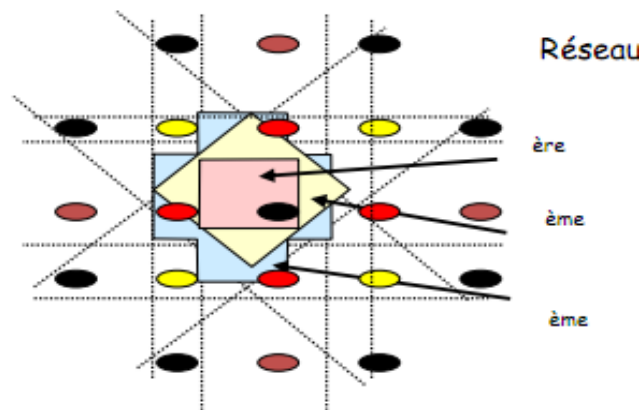


Figure I-6: Construction de Wigner-Seitz a deux dimensions.

I-5-1-1. Caractéristiques de la zone de Brillouin :

I-5-1-1-A. Les points de haute symétrie :

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_f=(0.0.0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y, K_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1.0.0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a} (0. \pm 1.0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (0.0. \pm 1)$$

L: Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont : $K_l = \frac{2\pi}{a} (1.1.1)$.

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont : $K_w = \frac{2\pi}{a} (0. \frac{1}{2}. 1)$.

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $K_z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$.

I-5-1-1-B Les lignes de haute symétrie :

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x=K_y$ ou $K_y=K_z$ ou $K_x=K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre. (Figure I.7) .

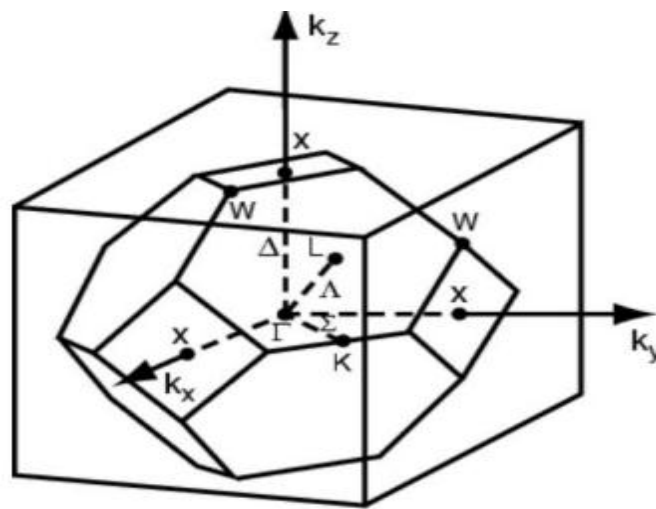


Figure I-7 : Zone de Brillouin de la structure Zinc blende.

I-6. Les propriétés optiques

Les semi conducteurs susceptibles d'être utiliser comme absorbeurs dans les cellules solaires doivent avoir des qualités optiques convenables pour des rendements de conversion convenables. Ces propriétés optiques sont généralement dominées par les conditions de dépôts.

Les matériaux chalcopyrites ont des excellentes propriétés optiques dont des grands coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 (cm^{-1}) et des largeurs des bandes interdites de 0,96 eV- 1.7 eV. Le CuInSe_2 est caractérisé par une bande interdite de 1,04 eV et un coefficient d'absorption excédant 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible.

L'interaction entre les photons et le matériau se traduit par une caractéristique essentielle dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption, Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption se présente en termes de probabilité avec la proportion des énergies absorbées par l'énergie incidente U_i . Le processus d'absorption va donc diminuer l'intensité de l'énergie incidente.

$$\alpha = \frac{h\nu W(\omega)}{U_i} \quad (\text{I-3})$$

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence

ω : la pulsation

$W(\omega)$ se détermine à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'absorption de la lumière dans un matériau est décrite par la loi exponentielle d'après la loi de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{I-4})$$

D'après les relations fondamentales de l'électromagnétisme, le champ électrique à l'intérieur du matériau est donné par la relation:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (\text{I-5})$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\left(\omega t - \frac{ix\omega}{c}\right)} \quad (\text{I-6})$$

Pour un matériau semi conducteur, le vecteur d'onde \vec{k}_x (selon l'axe x) n'est pas réel (à partir des équations de Maxwell), ce qui entraîne un indice de réfraction complexe n' tel que:

$n' = n - ik$ avec k : indice d'extinction.

La relation (1) devienne:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-\frac{\omega}{c}kx)} e^{[i(\omega t - \frac{\omega}{c}kx)]} \quad (\text{I-7})$$

L'intensité lumineuse $I(x)$ est proportionnelle à la valeur moyenne temporelle de $|\vec{E}|^2$, ce qui conduit à:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{2\omega k}{c}x} \quad (\text{I-8})$$

Par identification entre les relations (I-1) et (I-5) on admet que:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (\text{I-9})$$

Ce qui définit le coefficient d'absorption.

Avec: $\omega = 2\pi\nu$ et $\frac{c}{\nu} = \lambda$, la relation (8) sera

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I-10})$$

Où k : le coefficient d'extinction de la couche qui se détermine à partir de la relation du pouvoir de réflectance:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{I-11})$$

L'évolution de l'épaisseur à partir des courbes de transmission nécessite l'existence et la reconnaissance des franges d'interférence optique entre deux faisceaux, l'un issu d'une réflexion à l'interface air-couche et l'autre à l'interface couche-substrat). L'épaisseur est déduite de l'équation [35, 36]:

$$d = \frac{1}{2} \left| \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_2 \cdot n_1(\lambda_1) - \lambda_1 \cdot n_2(\lambda_2)} \right| \quad (\text{I-12})$$

Ou n_1 , n_2 sont les indices de réfraction relative aux deux longueurs d'ondes et correspondant à deux extrema successifs de transmission.

Il a été montré dans de nombreuses études optiques que les composés **Cu-III-IV₂** se distinguent par des coefficients d'absorption élevés ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [37] dans l'infra rouge et le visible. La dépendance du coefficient d'absorption de ces composés sur l'énergie de photon suit toujours la relation suivante [38]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m \quad (\text{I-13})$$

Le gap optique peut être obtenu en traçant les spectres d'absorption optique $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. La linéarité de cette courbe obtenue montre que les transitions directes sont le mécanisme responsable de l'absorption dans les films. Les valeurs moyennes du gap optique obtenue sont de 1 eV [39] pour le CuInSe₂ et de 0,96 eV pour le CuInTe₂ [31] qui sont convenables pour la conversion photovoltaïque.

Diverses valeurs de la bande interdite obtenues selon les conditions de préparation sont données dans le tableau I-6. Elles varient largement dans le domaine de 0,88 - 1,04eV pour CIS et de 0,96 - 1,06 eV Pour le CuInTe₂.

I-7. Choix du matériau

Dans le système de conversion photovoltaïque, l'optimisation du rendement énergétique fixe la nature du matériau car l'énergie lumineuse convertible en énergie électrique dépend des valeurs de la bande interdite du semi-conducteur. Par exemple le silicium (1.1 eV), le CuInS₂(1.5 eV) et le CuInSe₂(1.04 eV) donnent des rendements de conversion se trouvant dans la zone optimale. Toutefois, le choix définitif du matériau (absorbeur) pour la réalisation de composants photovoltaïques dépend:

- De la nature de la structure de bande qui doit être directe.
- Du gap entre 1.1 et 1.7 eV.
- Du degré de toxicité du matériau.

- De la technologie d'élaboration, de la reproductibilité des dépôts et du pouvoir de réalisation de grandes surfaces stables.
- Du rendement de conversion photovoltaïque.

Le matériau satisfaisant toutes ces exigences n'est pas encore trouvé mais de nombreux semi-conducteurs peuvent toutefois être choisis.

I-8. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque

I-8-1. Avantages :

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages.

- Source d'énergie : inépuisable, gratuite. Donc réduction de la facture énergétique.
- Une haute fiabilité : les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Il s'agit d'une source d'énergie électrique sans dégagement de gaz polluants, ni **déchets** et totalement silencieuse ce qui n'est pas le cas, par exemple des installations éoliennes. Il n'entraîne aucune perturbation du milieu.

I-8-2. Inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients.

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %).
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs *Diesel* que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les

performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

I-9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu des notions théoriques sur le photovoltaïque et ces applications sur les cellules solaires. On a commencé par l'histoire de la cellule ensuite par une description succincte des composants principaux d'une cellule photovoltaïque puis on a donné une histoire sur les différentes technologies, classes et types de cellules solaires (1^{ère}, 2^{ème}, 3^{ème} génération).

Le développement technologique est en réalité un long processus qui s'élabore à partir d'une chaîne de savoir faire, où chaque génération ajoute sa contribution aux acquis développés par ses prédécesseurs.

Références

- [1] E. Becquerel, C.R.Hebd. Seances Acad. Sci. 9, 561(1839).
- [2] W.Smith, Nature (London) 7, 303 (1873).
- [3] W.G Adams and R.E. Day, Proc. R. Soc. London, Ser.A 25, 113(1877).
- [4]D.M. Chapin, C.S. Foller and G.L. Pearson, J.Appl. Phys. 25, 676 (1945).
- [5] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, thin Solid Films 361, 353 (2000).
- [6] Science Universite de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 mai 2009].disponible sur le site [http:// WWW.science.unio-nantes.fr/physique/recherche/Lamp/Fr/photop/part3/PDF](http://WWW.science.unio-nantes.fr/physique/recherche/Lamp/Fr/photop/part3/PDF).
- [7] M.A.Arsene, A. Albacete, F.Viollot, J.P. Peyrade, A.Berra, J. Galibert, S.M.Wasim and E.Hernandez, J.Grys.Growth 158, 97 (1996).
- [8] Site web officiel de l'OSHA (Occupational Safety & Health Administration of USA) <http://WWW.OSha.gov/SLTC/cadmium/inder.html>.
- [9] Site officiel du cadmium Reach consortium, <http://www.reach-cadmium.eu/>.
- [10] J.H.Scofield,A.Duda,D.Albin, B.L.Ballard, P.K.Predecki,thin Solid Films.260,26 (1995).
- [11] K.Orgassa.H.W.Shock,J.H.Werner, thin solis Films. 431-432,387 (2003).
- [12] L.Assmann, J.C.Bernede, A. Drici, C.Amory, E. Halgand, and M. Morsli, «Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties» Applied surface Science, Vol. 246, no.1-3,PP.159-166 (2005).
- [13] M.Powalla and B.Dimmler, «Scaling up issues of CIGS Solar Cells»Thin Solid Films, Vol. 361-362, PP. 540-546,Février (2000).
- [14] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi, Progress in Potovoltaics: Research and Applications, vol 7, 311 (1999).
- [15] A. Luque, Practical Handbook of photovoltaics (Second Edition) (2012).
- [16] F.Abdo,thèse de doctorat, institut des nanotechnologies de lyon (INL) à l'INSA de lyon ,France (2007).
- [17] A. Bouraiou , thèse de doctorat, Université Mentouri –Constantine (2009).
- [18] L. Saad Hamideche, thèse de doctorat, Université badji Mokhtar Annaba (2012).

- [19] A Ferdi, Thèse de doctorat, Université badji Mokhtar-Annaba (2009).
- [20] M.A. Contreras, B. Egaas, 353, 737 (1991).
- [21] M. Krejci, Preparation and characterization of heteroepitaxial CuIn_xSe_y layers and Cu(In, Ga)Se_2 substrate solar cells, PhD thesis, ETH Zurich, Switzerland (1999).
- [22] F.J. Haug, Development of Cu(In, Ga)Se_2 Superstrate Thin Film Solar Cells, PhD thesis, Swiss Federal institute of Technology, ETH Zurich (2001).
- [23] J.M.Merino, M.Léon, F.Ruéda R.Diaz, Thin. Solid. Films 361, 22 (2000).
- [25] L. Bechiri, thèse de Doctorat, Univ. Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2004).
- [26] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, solid state Electron, 16,773 (1973).
- [27] Agence Internationale de l'Energie, World Energy Outlook 2007
- [28] <http://www.iea.org>
- [29] H. Neumann, Solar Cells 16, 317-333. (1986)
- [30] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F. Gremenok, A. A. Kutas, Thin. Solid. Films. 240 114-115. (1994)
- [31] B. A. Mansour, S. A. ABD-EL-Hady, A. ABD-EL-Alli, I. K. EL-Zawawi, Fizika A 12 275. (2003)
- [32] V.Fock, Z.phys.61, 126, 62, 795 (12927), (1930).
- [33] Slater, J.CRev.35,210.(1930).
- [34] J.M.Drolot, J.P.Bailon, J.Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [35] R. Swanepoel, j. p hys, E: Sen, Instirum 16, (1983)
- [36] E. Marquez, J. B. Ramirez-Mabo, P. Jiménez-Garay, R. Swanepoel, Thin. Solid. Films 254 83-91. (1995).
- [37] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, E. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R. W. Martin, Thin. Solid. Films 451-452, 133-136-(2004).
- [38] C. Rincon, R. Marquez, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 1865- 1873. (1999).
- [39] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, 20th IEEE, (1988).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II

CADRE THEORIQUE

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous présentons la résolution de l'équation de Kohn et Sham, en terminera par une conclusion.

II-1. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet, l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire, ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique et des interactions entre particules élémentaires : les ions et les électrons qui le composent.

Cette description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Etant donné que les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, la résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile. Ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, c'est pour cette raison que des approximations doivent être faites.

II-2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger d'un système cristallin constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Où

H :représente l'hamiltonien du système cristallin.

Ψ :sa fonction d'onde de système.

E :l'énergie totale de système.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-2})$$

T_e et T_n sont, respectivement, l'énergie cinétique de l'électron et du noyau. V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, tandis que V_{e-e} et V_{n-n} sont respectivement, l'énergie potentielle de répulsion entre électrons-électrons et noyaux-noyau :

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{v_i^2}{M_A}. \text{ L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$V_{n-e} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons.

$V_{e-e} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{n-n} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Ainsi l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_i^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-3})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé donc en deux contributions, cinétique et potentielle.

La solution de l'équation de Schrödinger (II-3) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

II-3. Approximations fondamentales :

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [1,2] qui est appelée aussi l'approximation adiabatique. L'idée de base est de faire la séparation entre les noyaux et les électrons : Comme les noyaux sont plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

Dans cette hypothèse, l'équation de Schrödinger se simplifie, compte tenu du fait que l'énergie cinétique T_n devient nulle et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} prend une

valeur constante qu'on considère comme référence. Ainsi, l'hamiltonien peut se mettre sous la forme suivante :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Et s'écrit :

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{-\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II-5})$$

Cependant, cette approximation ne suffit pas à elle seule, pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

II-3-2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock:

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par Hartree [1]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous une forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-6})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. L'approximation de «Hartree-Fock» [2] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-6) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux

particules quelconques. La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

II-3-3. Approximation de Thomas-Fermi :

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases et que ce système d'électron est soumis à un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ qui est créé par l'ensemble des noyaux fixes. Ils ont pu déduire ainsi l'énergie cinétique de ce gaz homogène d'électrons en fonction de sa densité électronique $\rho(r)$ [4, 5, 6] :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{II-8})$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac en 1930 [7].

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique : [8].

II-4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode très puissante de simulation et elle est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps. L'objectif des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de relier la densité avec l'énergie.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920[9]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham [10] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Ce formalisme consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme étant une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

II-4-1. Théorème de Hohenberg-Kohn:

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [11].

Théorème 1 :

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E [\rho (r)] \quad (\text{II-9})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Théorème 2 :

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

Où :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-10})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-11})$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II-12})$$

Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II-4-2. Equations de Kohn et Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [12] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(r)$ appelé états de Kohn Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-13})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-14})$$

et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Avec :

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques.

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II-16})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (I-14) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II-17})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II-18})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-17) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-19})$$

Avec le potentiel de Hartree

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = c \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-20})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-21})$$

Avec (II-17) et (II-19) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger mono électroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn Sham $\Phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{\mathbf{r}}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-22})$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-23})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes.

Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

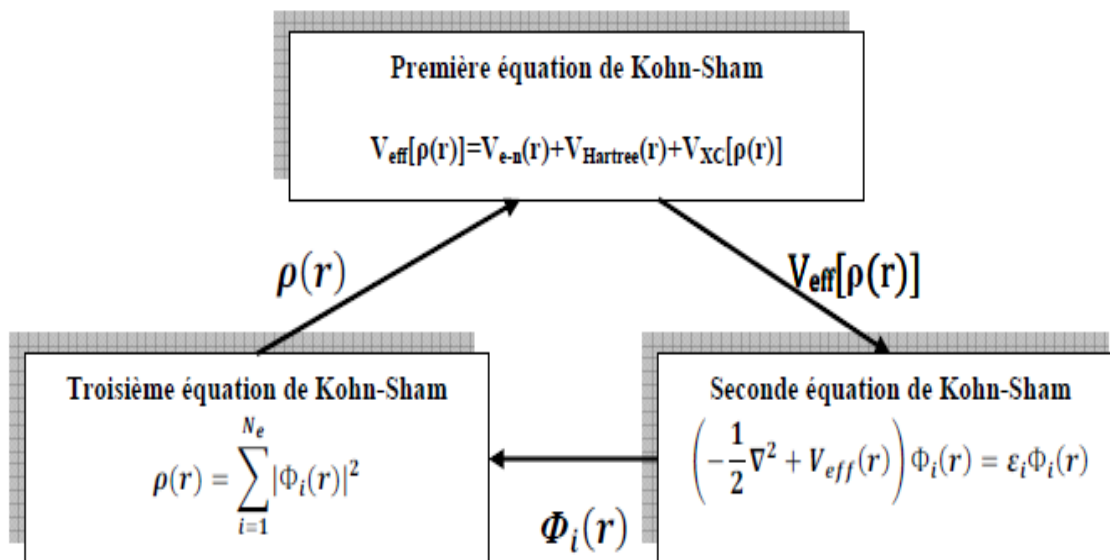


Figure II-1: Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II-4-3. Potentielle d'échange et de corrélation :

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit se tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{XC} .

Ainsi le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximation dont les principales sont la LDA et la GGA .

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière.

II-4-3-a. Approximation de la densité locale LDA :

Kohn et Sham proposaient en 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que la valeur locale de ρ . L'approche de la densité locale [13, 14] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron. Celle – ci décrit comme :

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II-24})$$

Avec :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_{XC}^{homo}(\rho) \quad (\text{II-25})$$

Où $\epsilon_{XC}^{homo}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant a un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Il existe également une version la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA .L'énergie d'échange et de corrélation E devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$\epsilon_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (\text{II-26})$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron libres :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X(r) + \epsilon_C(r) \quad (\text{II-27})$$

ϵ_X est l'énergie d'échange et ϵ_C et l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $\epsilon_{XC}(\rho)$ s'écrit :

$$E_{XC} = \frac{e^2}{2} \int dr^3 \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) \rho(r) \quad (\text{II-28})$$

L'énergie de corrélation est quand a elle surestimée, mais, des lors qu'elle ne contribue que faiblement a l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrit correctement.

II-4-3-b .Approximation du gradient généralisée GGA :

La GGA (Generalised Gradient Approximation[15] permet une combinaison entre les termes locaux dépendant du gradient .En utilisant l'approximation LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement, inhomogénéité par conséquent ,il sera plus convenable d'introduire une correction a cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de ρ : la manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendent du gradient de la densité. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \epsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))\rho(r)dr \quad (\text{II-29})$$

Dans laquelle $\epsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [16-17] est a l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990 L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement a la description fournie par la LDA ,en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

L'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergie d'atomisation est abaissée a 3-7% lorsque une fonctionnelle GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit a des surestimations de l'ordre de 20-30% [18-19].Les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [20-21] et a l'origine d'allonger et d'assouplir les liaisons.

Ce dernier effet corrige fortement [22] les résultats obtenus au niveau LDA. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs mêmes dans l'approximation de la densité locale.

II-4-4. Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* nécessite en général le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) ces orbitales peuvent être écrites sous la forme:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

Où $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement en série de $\psi_j(\vec{r})$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, la résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent présenté par l'organigramme de la (**figure II-2**). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (**II-23**).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-31})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

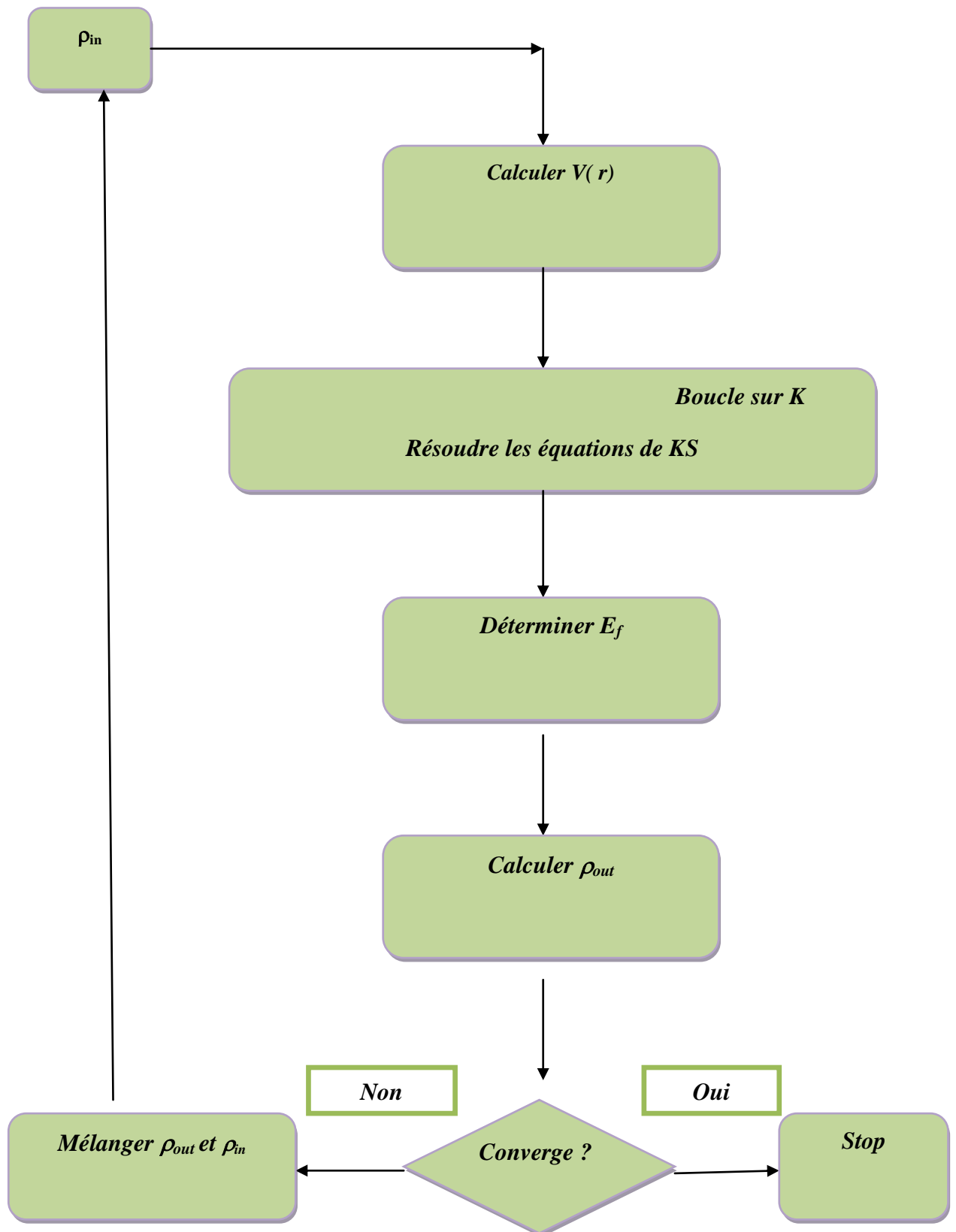


Figure II-2 : diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II-5. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté le concept théorique de la DFT. Elle consiste en la prise en compte des effets multi corps par la solution de l'équation de Schrödinger à une particule dans un champ moyen dû aux autres particules.

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques.

Références

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3]. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [4] L.H.Thomas,Proc. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [5]. P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [6] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73(1928).
- [7] P.A.M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom », Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 26, 1930, p. 376-385.
- [8] C.F. von Weizsacker, « Zur Theorie der Kernmassen », Z. Phys., vol. 96., p. 431 1935.
- [9]. M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999).
- [10] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: 376-385 (1930).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964).
- [12] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133,140 (1965).
- [13] T. Starkloff and J.D.joannopoulos, Phys.Rev. B16, 5212 (1977).
- [14] G. Kresse, J. Hafner and R.J Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996)
- [16] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R.Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys.Rev. **B 46**, 6671 (1992).
- [17] J.P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett. **77**, 3865 (1996).
- [18] S. Kurth,J.P. Perdew. P.Bladha, Int, Quant. Chem. , 75, 889 (1999).
- [19] C. Adamo.M.Ernzerhof, G,E. Scuseria, J Chem. Phys, 112,2643 (2000).
- [20] B. Hammer, K.W. Jacodeson. J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. 70, 3971 (1993).
- [21] C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler. Phys. Lett.82. 4886 (1999).
- [22] V. Ozolins. M. Korling. Phys. Rev. B48, 18304 (1993).

Chapitre III

**La Méthode des ondes
planes augmentées
linéarisées (FP-LAPW)**



III

LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP- LAPW)

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k, qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentés locales (APW+lo).

III-1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes (ab initio) basées sur des concepts théoriques connus sous le nom «Méthodes du premier principe». Toutes ces méthodes ont un seul point de départ qui est la résolution de l'équation de Khon et Sham de façon auto cohérente. Parmi ces méthodes, on peut citer les trois groupes les plus connus dans la DFT :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,3] mieux adaptées. aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7], Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III-2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [8], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater (1937-1964) [4, 9].

III-2-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. Dans cet espace qui est définie par une sphère «Muffin-Tin» (RMT) de rayon R_α , le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».
- La deuxième région est la région interstitielle (RI), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**figure III-1**).

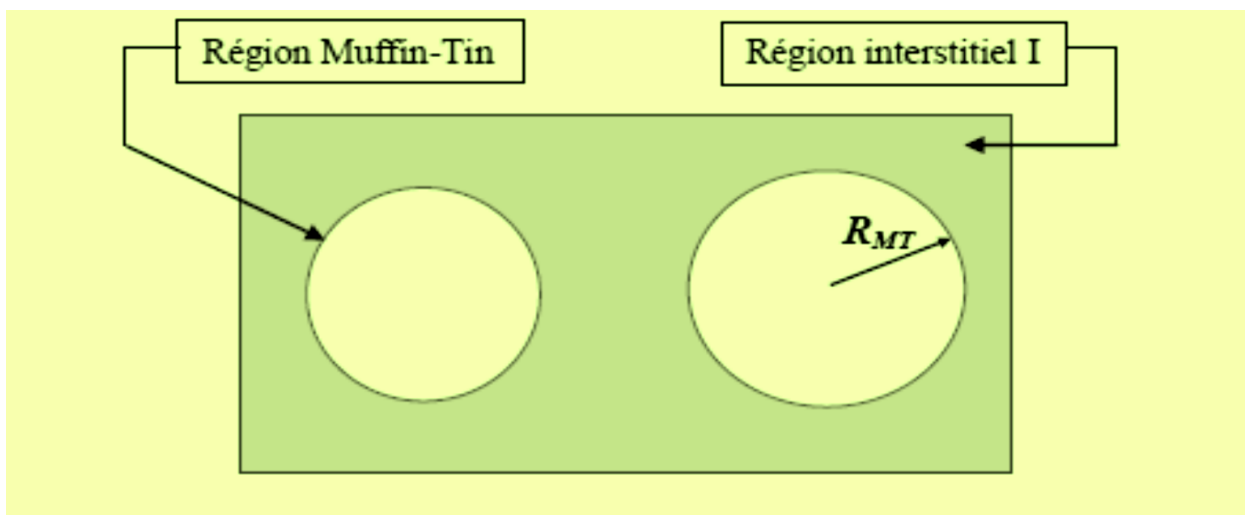


Figure III-1:Représentation de potentiel Muffin-Tin «RMT».

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où :

R_α est le rayon de la sphère MT

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-2})$$

Où :

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation antérieure, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [10]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Où : U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (III-3) et en intégrant par parties. *Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [10-11]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [12], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\omega)} \sum C_G j_l (|K + g|R_\omega) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III -4})$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients G_C des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [13] et par Andersen [14]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III-2-2. Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW [15,16] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons $U_{lm}^*(r)Y_{lm}(r)$ linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)_{lm}$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe Equation (III-3). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III-5)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

où : les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

On utilise dans la méthode (LAPW) des ondes planes dans la région interstitielle comme dans le cas de la méthode APW. Mais à l'intérieur des sphères, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ indique l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement.

Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l .

Lorsque le cas n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW).

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

III -3 .Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères MT . Malheureusement, cette condition n'est jamais

satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III-4. Le code Wien2k :

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été développé par Blaha et ses collaborateurs [15]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [16,17], les systèmes supraconducteurs à haute température [18], les minéraux [19], les surfaces des métaux de transition [20] et les oxydes non ferromagnétiques [21].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la (figure III-2). Le calcul se fait en trois étapes :

1- Initialisation :

- **NN** : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

- **KGEM** : génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul SCF :

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
- **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3- Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes : **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.
- **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X .

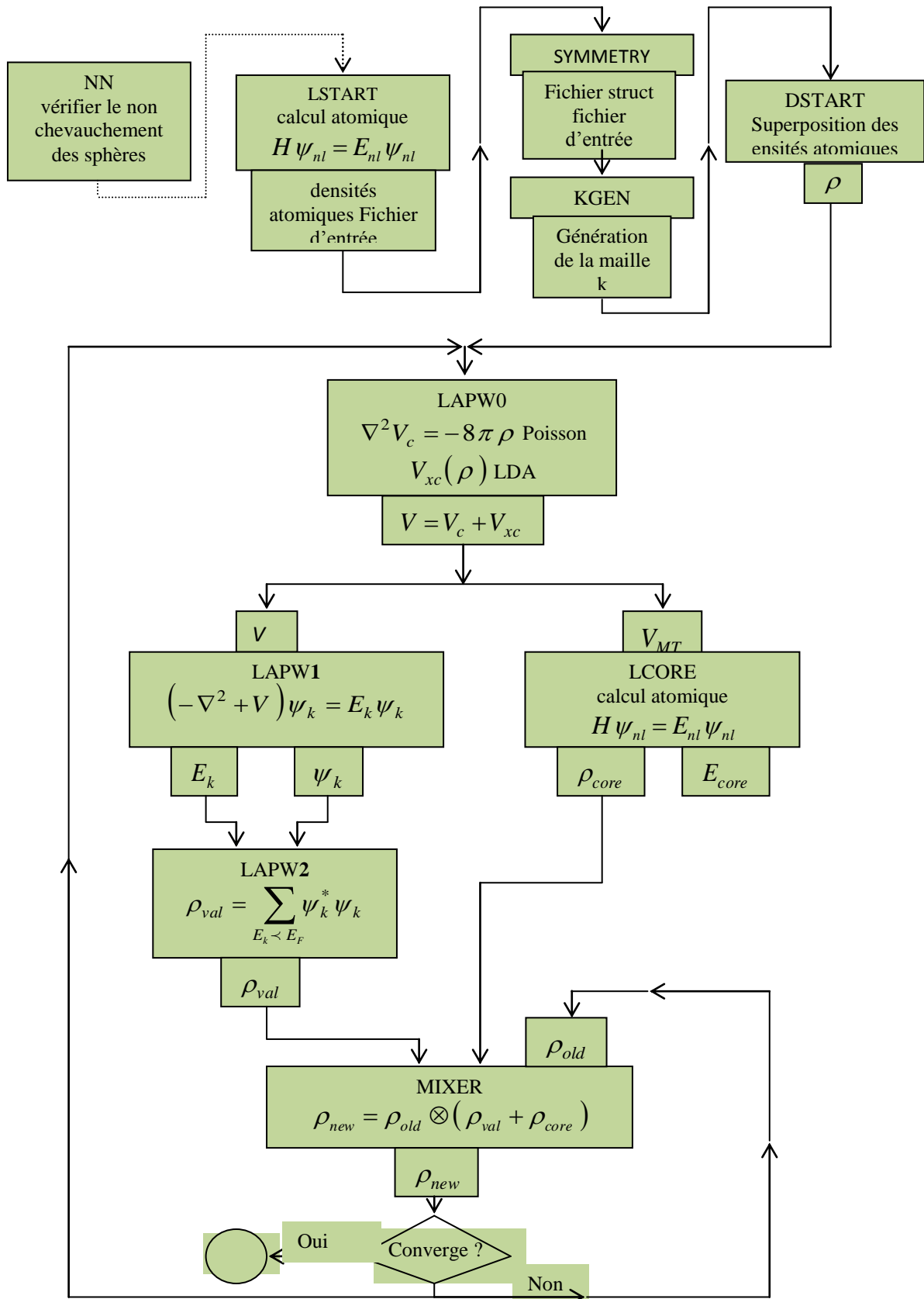


Figure III-2 : Le code Wien2k.

III-7. Conclusion

Le Wien2k est un code “Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave” qui permet d’étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW consiste à partitionner l’espace en deux parties :

- une région à l’intérieur de sphères atomiques (S_α) qui entourent les noyaux (d’indice α) et ne se chevauchent pas.
- la région hors des sphères, appelée région interstitielle (I).

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail cette méthode FP-LAPW. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et des temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys.Rev. B 33, 8800 (1986).
- [9] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [10] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [11] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [12] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. butler, P. H. Dederichs, A. gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials research Society, Pittsburgh, (1992).
- [13] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [16] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974).
- [17] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [18] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974).
- [19] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [20] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).
- [21] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974).

Chapitre IV
Résultats & discussions

IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales propriétés des composées CuInSe_2 et CuInTe_2 . Dans la première partie, nous analysons et interprétons les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques.

IV-1. Introduction

L'objectif principal de notre travail de recherche est la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'interpréter des mesures expérimentales récentes d'une part, et d'autre part de prédire de nouveaux matériaux. Grâce à une méthode ab-initio, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) nous avons étudié en détail les propriétés fondamentales des composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂**. C'est pour cette raison que nous allons présenter les principales propriétés des composées ternaires CuInSe₂ et CuInTe₂. Nous analysons et interprétons les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques. Les résultats obtenus sont discutés et comparés avec ceux de l'expérimental et avec d'autres calculs théoriques disponibles dans la littérature.

IV-2 Détails de calcul

Le présent travail a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2k [2], c'est une méthode ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4]. Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composées ternaires CuInSe₂ et CuInTe₂. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, L'approximation du gradient généralisée développée par Wu-Cohen (WC-GGA) [5] a été utilisée pour l'optimisation des paramètres structuraux. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, la récente approximation proposée par Becke et Johnson (mBJ : modified Becke-Johnson)[6] a été également utilisée. Cette approche a été développée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques qui sont souvent sous-estimées par les approximations déjà connues et par conséquent le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités peut être résolu. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons RMT (Muffin-Tin) et une région interstitielle. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à une valeur de $l_{max}=10$, par contre dans la région interstitielle, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT}k_{max}= 8$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les rayons Muffin-Tin (RMT) ont été pris égaux à 2.0, 2.0, 2.0, 2.0 u.a pour les atomes Cu, In, Se et Te respectivement. L'énergie de séparation entre

les états de cœur et les états de valence est choisie égale à -6 Ry. On considère que les calculs auto cohérents (self consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à $0,1$ mRy.

IV-3. Etude des chalcopyrites ternaires

IV-3-1. Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante dans tous les calculs théoriques. La détermination des paramètres structuraux est considérée comme un point de départ pour les autres propriétés physiques en général. Les paramètres structuraux tels que les paramètres de maille a_0 , c_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' peuvent être déterminés soit expérimentalement par l'utilisation des techniques de diffraction des rayons X (DRX), soit théoriquement via l'utilisation des techniques de simulation par ordinateur. Cette dernière est utilisée dans nos calculs à l'aide du code wien2k_18.

Le calcul des propriétés structurales se réalise en trois étapes successives comme suit:

- **La création du fichier structural (Struct-Gen):**

Dans cette étape on définit la structure par la création d'un fichier de base qui est constitué par les indications microscopiques du matériau chalcopyrite (le nombre des atomes, le type de maille, le groupe de symétrie spatial, le paramètre du réseau, les positions atomiques et le rayon muffin-tin de chaque atome).

- **L'initialisation:**

C'est un enchainement de programmes qui consiste à vérifier: le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de $R_{MT}K_{MAX}$, le nombre de points k , le type du potentiel d'échange et corrélation ainsi que le calcul de la densité de départ (DSTART).

- **L'optimisation:** cette opération est composée de quatre étapes comme suit :

- **Optimisation du volume avec c/a constant:** en fait cette optimisation consiste à faire varier l'énergie totale (E_{tot}) en fonction du volume (V) de la maille primitive (compression et dilatation). Cette étape permis d'obtenir le volume d'équilibre.
- **Optimisation de c/a avec V constant:** dans cette optimisation, on varie l'énergie en fonction de c/a . Ensuite, on ajuste la courbe obtenue à une fonction quadratique.

- **Optimisation de u** : permet d'obtenir le paramètre u en utilisant la commande **min position**.
- **Optimisation du volume** : de nouveau on calcule l'énergie en fonction du volume, ce qui nous permet de trouver le paramètre de la maille à l'équilibre et le module de compressibilité ainsi que sa première dérivée. Pour cela, on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés à l'équation d'état de Murnaghan [7] qui est donnée par l'équation suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + E(V_0) - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV-1})$$

$E(V)$: l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de cellule V .

B_0 : Module de compressibilité d'équilibre.

V_0 : Volume d'équilibre.

B'_0 : Dérivée du module de compressibilité à l'équilibre.

Les paramètres de la maille à l'équilibre sont déduits à partir du minimum de la courbe E_{tot}

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

Sur la figure (IV.1), nous avons représenté la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂** en utilisant l'approximation WC-GGA. Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille et le module de compressibilité sont données dans le tableau (IV-1), les résultats expérimentaux et théoriques sont récapitulés dans le même tableau pour les confronter aux nôtres. D'après le tableau (IV-1), nous constatons que les valeurs des paramètres de maille des composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂** sont proches à celles mesurées expérimentalement et calculées théoriquement. Pour le module de compressibilité, On note l'absence de données expérimentales. Donc, les valeurs obtenues sont des prédictions et peuvent servir de référence de travaux futurs sur ces matériaux.

En conclusion, nous pouvons dire que les valeurs des paramètres structuraux (a et c) obtenues d'une part sont en très bon accord avec celles trouvées expérimentalement et d'autre part sont meilleures que les valeurs théoriques disponibles dans la littérature comparativement à l'expérience. Cette amélioration des résultats est due à l'utilisation de l'approximation (WC-

GGA) qui s'est avérée très efficace pour les calcul des paramètres structuraux comparativement aux autres fonctionnelles GGA.

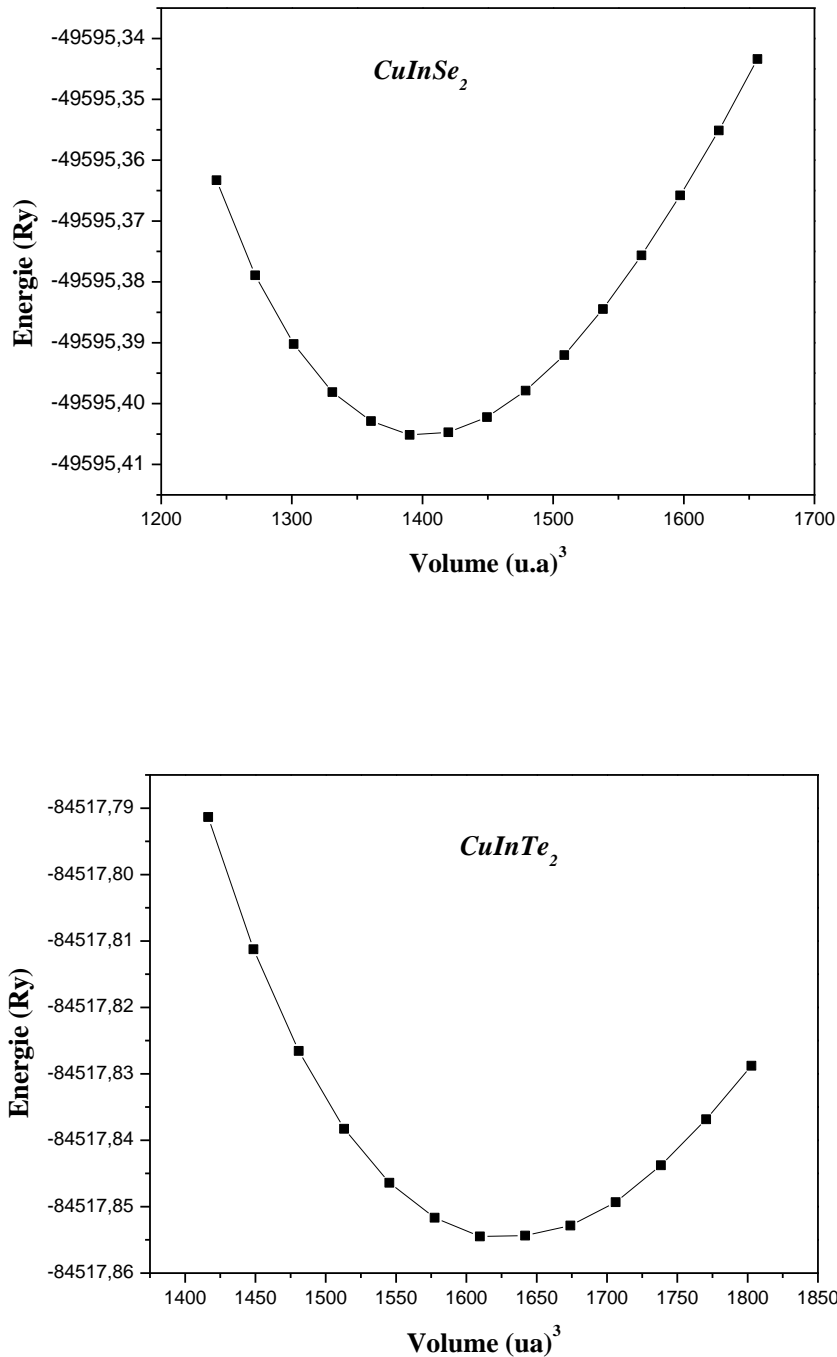


Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

Composées		a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'
<i>CuInSe₂</i>	Nos calculs				53.8357	5.1027
	Exp	5.782 ^a	11.620 ^a	2.009	-	-
		5.78 ^b	11.62 ^b	2.010	-	-
		5.782 ^c	11.619 ^c	2.009	-	-
	Autres calculs	5.836 ^d	11.657 ^d	1.997	54.236 ^d	5.364 ^d
		5.833 ^e	11.735 ^e	1.998	53.987 ^e	4.9875 ^e
<i>CuInTe₂</i>	Nos calculs	6.221	12.463	2.003	50.3970	4.8513
	Exp	6.197 ^f	12.453 ^f	2.009	-	-
	Autres calculs	6.256 ^g	12.531 ^g	2.003	-	-

^aRef [8], ^bRef [9], ^cRef [10], ^dRef [11], ^eRef [12] ^fRef [13] ^gRef [14].

Tableau IV-1 : Paramètres de maille (a , c) (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

IV-3-2. Propriétés électroniques

IV-3-2-1. Structure de bandes

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une structure chalcopyrite des composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂** en utilisant les approximations WC-GGA, mBJ. Le calcul de ce type de propriétés s'effectue à l'aide du paramètre de maille théorique obtenu à partir des calculs effectués dans la section des propriétés structurales.

Le calcul de structure de bandes dans le code wien2k s'exécute en quatre étapes:

- **Réation de fichier struct:** défini dans la section (IV.3.1.1).
- **L'initialisation:** défini dans la section (IV.3.1.1).
- **Le calcul du cycle scf:** on exécute le cycle scf (cycle auto cohérent ou self consistant) par la commande run_scf qui nous donne l'énergie totale calculée.
- **La création des structures de bande:** cette étape s'effectue à partir de la commande Tasks.

La figure (IV-2) représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure chalcopyrite, en utilisant l'approximation mBJ. Nous constatons d'après nos calculs que l'allure des bandes d'énergie est indépendante de l'approximation utilisée, et que la différence réside dans le déplacement des bandes qui est traduit par le changement de la valeur du gap selon l'approximation utilisée. Pour les deux composés, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de symétrie Γ de la première zone de Brillouin, donc ces composés sont des semi-conducteurs à gaps directs Γ - Γ . Les valeurs numériques des gaps énergétiques calculées par les différentes fonctionnelles pour les composés considérés sont regroupées dans le tableau (IV.2), qui contient également d'autres résultats expérimentaux et théoriques afin de les confronter aux nôtres. Il est également important de mentionner que la fonctionnelle WC-GGA sous-estime la valeur du gap énergétique comparativement à l'expérience, ce comportement est commun aux méthodes DFT, cette dernière est bien conçue pour le calcul des propriétés d'équilibre mais elle reproduit mal les états excités tel que le gap. Ce comportement est dû au fait que les approximations utilisées ont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation. Engel et Vosko ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui reproduit mieux le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques, mais les résultats restent insuffisants et sont encore loin de l'expérience. Ceci est bien vérifié dans le tableau IV.2 pour les deux composés étudiés où les valeurs des gaps sont améliorées par rapport à la WC-GGA, mais restent faibles par rapport à celles mesurées expérimentalement. Cependant, l'amélioration significative est celle donnée par la mBJ où nous constatons la bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérience. En se basant sur ces calculs, nous montrons que l'approche mBJ donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT, elle est aussi efficace que les

fonctionnels hybrides tels que GW (Green wave) qui sont connues par leur précision dans le calcul des gaps. Pour cette raison, cette approximation est une méthode très efficace dans le calcul des gaps énergétiques et peut être utilisée pour une large gamme de semi-conducteurs. Il existe un accord acceptable entre les valeurs nos gaps calculés, obtenus en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet, et ceux calculés en utilisant des méthodes théoriques. Egalement, à partir du tableau (IV.2), nous voyons que les valeurs du gap dans les deux approximations diminuent lorsque le numéro atomique augmente, c'est-à-dire que l'énergie de gap E_g (CuInSe_2) est supérieure à E_g (CuInTe_2); ceci est lié à la délocalisation des électrons de valence car au fur et à mesure que les électrons périphériques s'éloignent du noyau.

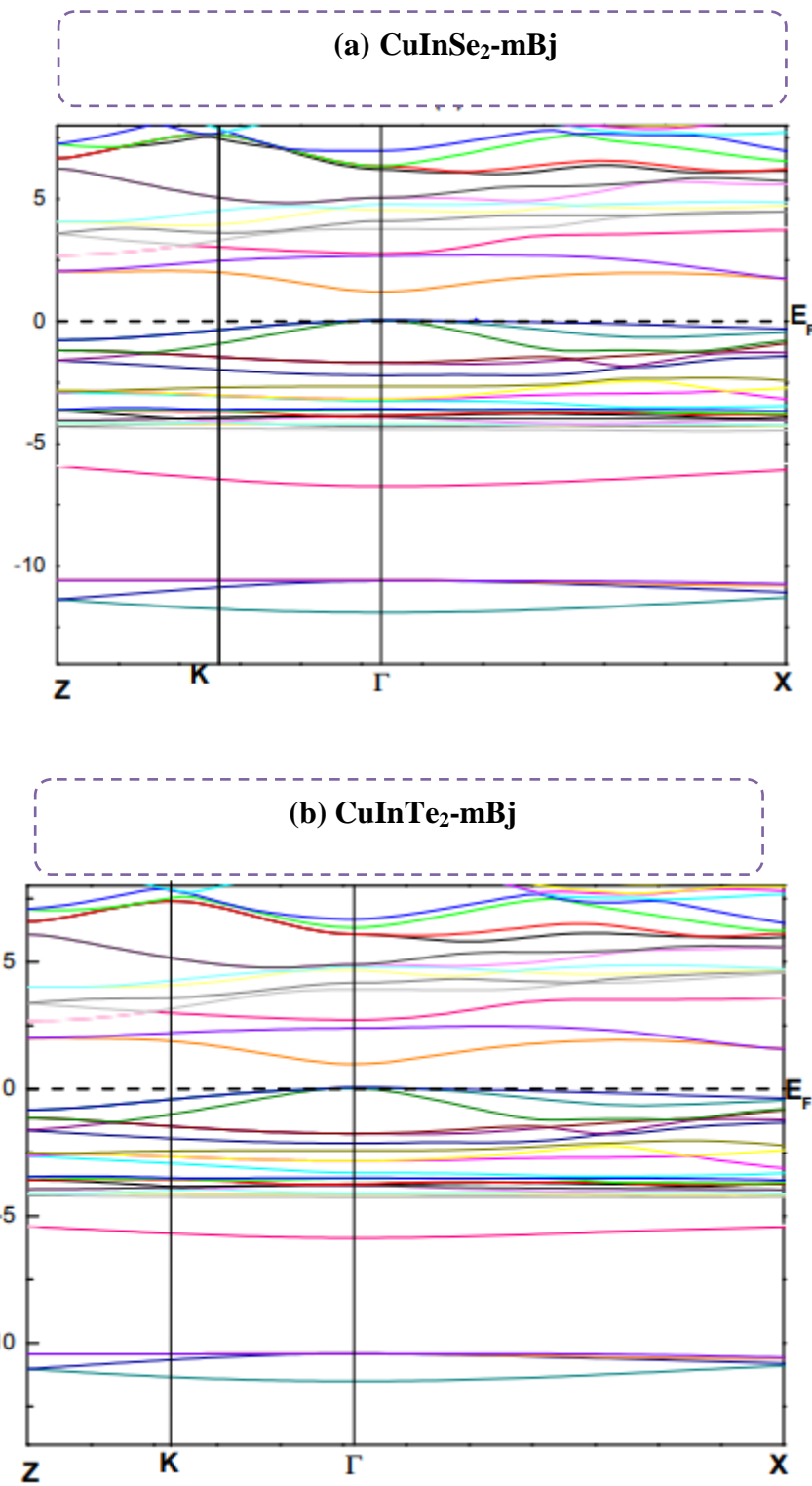


Figure IV-2 : Structure de bande des composés (a) CuInSe_2 et (b) CuInTe_2 en utilisant l'approximation mBJ.

E_g (eV) ($\Gamma - \Gamma$)				
	Nos calculs		Expérimentale	Autre calculs
	WC-GGA	mBj		
CuInSe ₂	0.75	1.03	1.01 ^a	0.99 ^a
CuInTe ₂	0.66	0.98	0.96 ^b	1.05 ^b

^aRef [15], ^bRef [16].

Tableau IV-2 : Valeurs des énergies de gap (E_g) des composés CuInSe₂ et CuInTe₂

IV-3-3. Propriétés optiques

IV-3-3-1. Rappel théorique

La physique des semi-conducteurs consiste à étudier entre autres les propriétés optiques des matériaux en vue de leurs rôles primordiaux dans la technologie des composants électroniques et optoélectroniques. Les propriétés optiques se manifestent pendant l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière, c'est-à-dire quand le semi-conducteur soumis à une perturbation extérieure telle que la lumière. Beaucoup de phénomènes optiques ont lieu lorsque le matériau est parcouru par une radiation lumineuse, tels que l'absorption, réflexion, réfraction, diffusion, transmission et émission... et pour mieux comprendre ces phénomènes nous allons étudier par la suite la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, puis nous verrons le lien existant entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que l'indice complexe à travers les équations de Kramers – kronig.

IV-3-3-1-A Fonction diélectrique

La fonction diélectrique s'écrit sous la forme $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, elle permet de décrire les propriétés optiques des milieux pour toutes photons d'énergie $E = \hbar\omega$ où la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de cette fonction diélectrique dépend de la fréquence et elle est liée directement à la structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés vers ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante [17] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} |\langle i|M|j \rangle|^2 * f_i(1 - f_j(\omega - \hbar\omega)) d^3k \quad (\text{IV-3})$$

L'intégrale s'effectue sur la première zone de Brillouin, les éléments du moment dipolaire sont donnés par $rM_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e\nabla | u_{vk} \rangle$ d'où e est un vecteur potentiel qui exprime le champ électrique. L'élément matriciel $M_{cv}(k)$ est un produit qui représente la transition directe entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $u_{ck}(r)$. Le terme énergétique $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ c'est l'énergie correspondante à cette transition.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ se dérive depuis la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation de Kramers – Kronig selon la relation suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV-4})$$

Où ω est la fréquence, P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy

IV-3-3-1-B. L'indice de réfraction

Une autre grandeur complexe importante liée à la fonction diélectrique est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction qui est donné par la relation :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV-5})$$

Quand la fréquence s'annule ($\omega = 0$), l'équation (IV. 4) se simplifier par: $n(0) = \varepsilon^{1/2}(0)$. La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique est importante pour qu'on puisse déterminer l'indice de réfraction. D'autres modèles théoriques et empiriques sont largement utilisés pour estimer l'indice de réfraction, parmi ces modèles nous nous intéresserons dans le cadre de cette étude aux modèles suivants :

1. L'expression proposée par Ravindra et al [18] :

$$n = \alpha + \beta E_g$$

Avec : $\alpha = 4.084$ et $\beta = 0.62$

2. La relation empirique de Herve et Vandamme [19] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2}$$

Avec $A= 13.6$ eV et $B= 3.4$ eV

2. Reddy et Nazeer ont proposé une relation empirique sous forme [20] :

$$n = -\ln 0.102 \Delta\chi^2$$

Où le terme d'électron-négative, $\Delta\chi^2$ est directement lié au gap : $\Delta\chi^2 = 0.2688\Delta E_g$

IV-3-3-1-C Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{IV-6})$$

$\alpha(\omega)$ est relié a ε_2 par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (\text{IV-7})$$

IV-3-3-2. Présentation des résultats et discussion

La détermination des propriétés optiques a été réalisée par l'utilisation de l'approximation WC- GGA avec un paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. On a choisi un nombre de 1500 de k-points dans la zone de Brillouin, pour balayer toutes les transitions optiques. Par la suite nous avons tracé toutes les constantes optiques dans une gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV. Le calcul des propriétés optiques dans le code wien2k s'exécute seulement par la progression des commandes suivantes:

- **Création de fichier struct** : défini dans la section (IV.3.1.1).
- **L'initialisation** : défini dans la section (IV.3.1.1).
- **Le calcul du cycle scf** : défini dans la section (IV.3.1.2).
- **La commande Optic** : permet de calculer les composantes de la matrice du moment dipolaire.
- **La commande joint** : exécute le calcul la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$
- **La commande Kram** : calcule la partie réelle) a l'aide des relations de Kramers-Kronig, C'est pour cette raison qu'on la nomme commande **Kram**.

a-Partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée sur la figure IV-3 pour les composés *CuInSe₂* et *CuInTe₂* respectivement, pour une radiation allant jusqu'à 40 eV

Nous pouvons tout d'abord noter que les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 0.202 et 0.485 pour *CuInSe₂* et *CuInTe₂*, respectivement. Les valeurs des points critiques correspondent à la transition (gaps optiques directs) entre bande de valence et bande de conduction (Γ_v - Γ_c). Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 5.89eV et 1.423 eV pour les composés *CuInSe₂* et *CuInTe₂* respectivement. On remarque aussi dans ces spectres, la présence de pics secondaires autour du pic principal. Par exemple, dans le spectre du composé *CuInSe₂*, le deuxième est le pic principal, il est centré autour de la valeur 1.913 eV. Le troisième pic est situé à 3.87eV, le quatrième pic est positionné à 4.68eV. Pour le composé *CuInTe₂*, le deuxième est le pic principal, il est centré autour de la valeur 3.264 eV. Le troisième pic est situé à 4.87eV. les pics secondaire due aux transitions indirect.

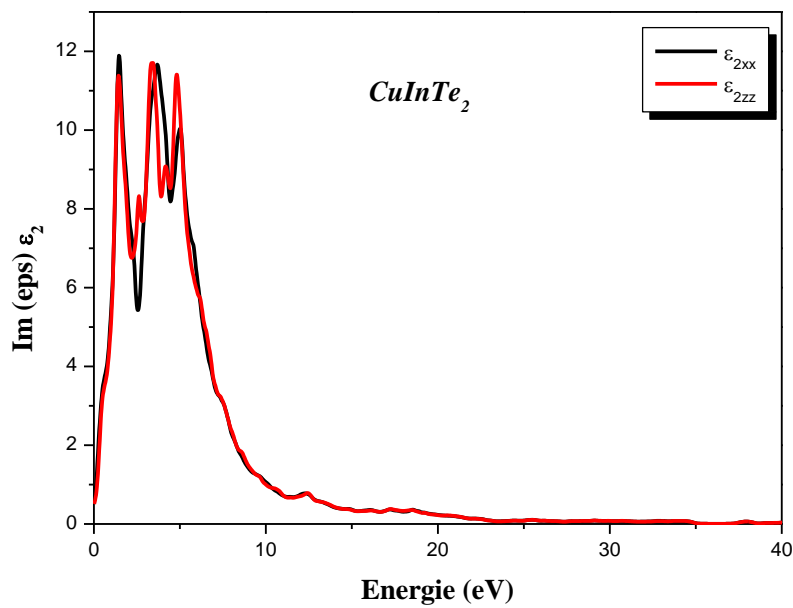
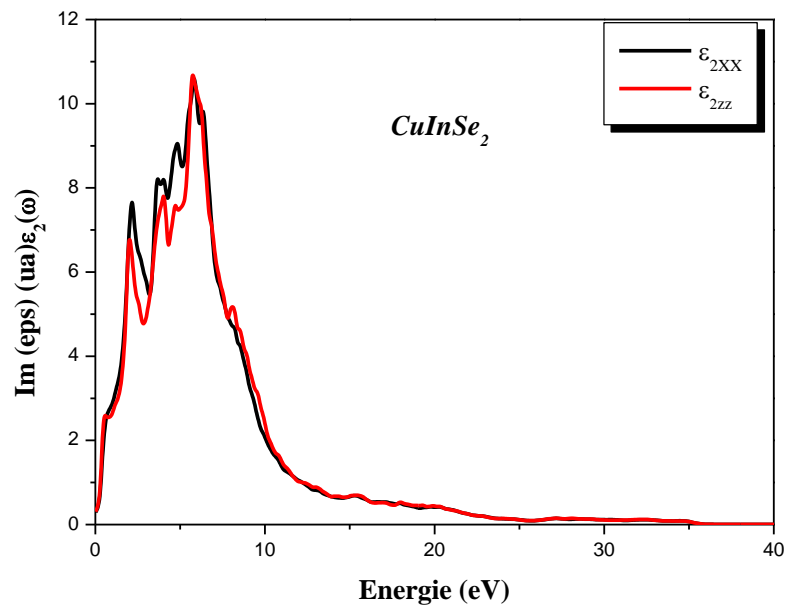
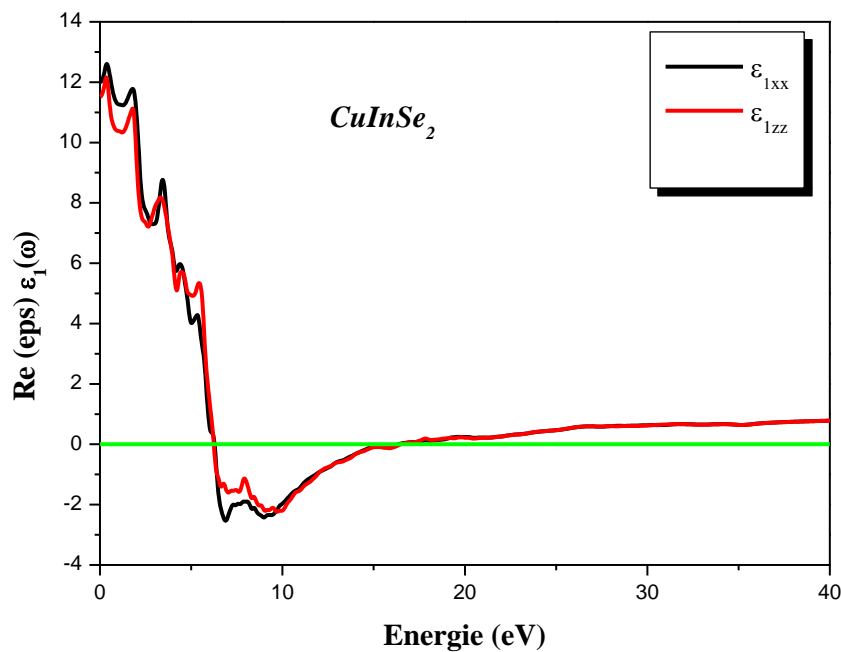


Figure IV-3: Variation des parties imaginaires du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

b-Partie réelle de la fonction diélectrique :

La Figure (IV-4) illustre la variation de ϵ_1 en fonction de l'énergie pour les composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂** entre 0 et 40 eV. D'une manière générale, on voit que les spectres ont presque la même allure, avec de petites différences. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\epsilon_1(0)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 11.87 (**CuInSe₂**) et 15.08 (**CuInTe₂**). Il faut noter qu'à ces valeurs énergétiques la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.



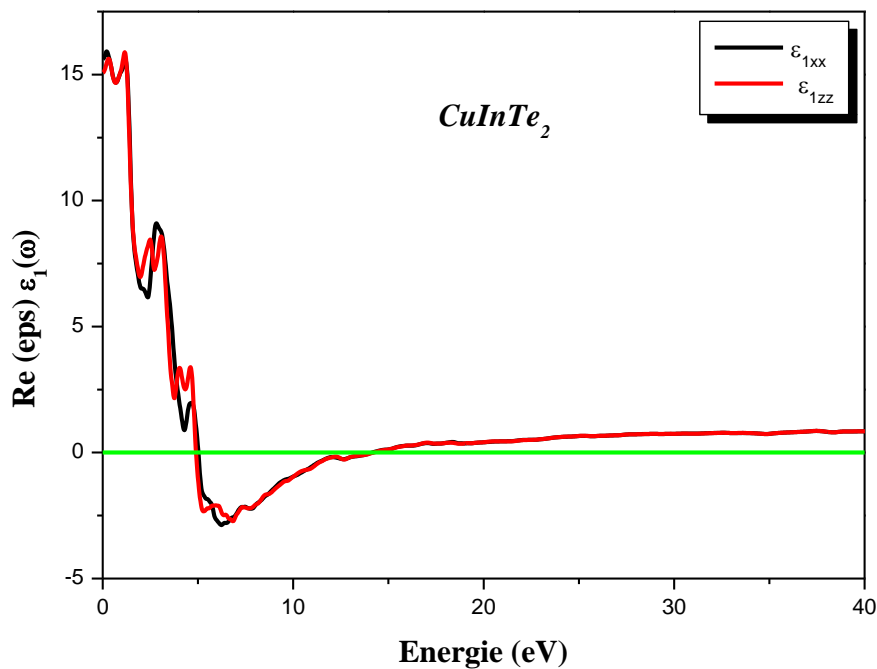


Figure IV-4: Variation des parties réel du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

c-Indice de réfraction :

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés est représentée sur **la figure (IV-5)**. Les courbes présentent un maximum aux énergies 3.51 et 4.03eV pour les composés **CuInSe₂** et **CuInTe₂** respectivement ces pics principale due au transitions des électrons du bande de valence ver bande du conduction. D'autre part les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ sont reportés dans le **Tableau IV-3** qui contient également les données expérimentales et théoriques. On constate que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ se concordent bien avec les données théoriques si on tient compte de l'énergie d'échange et de corrélation utilisées dans les différentes approximations.

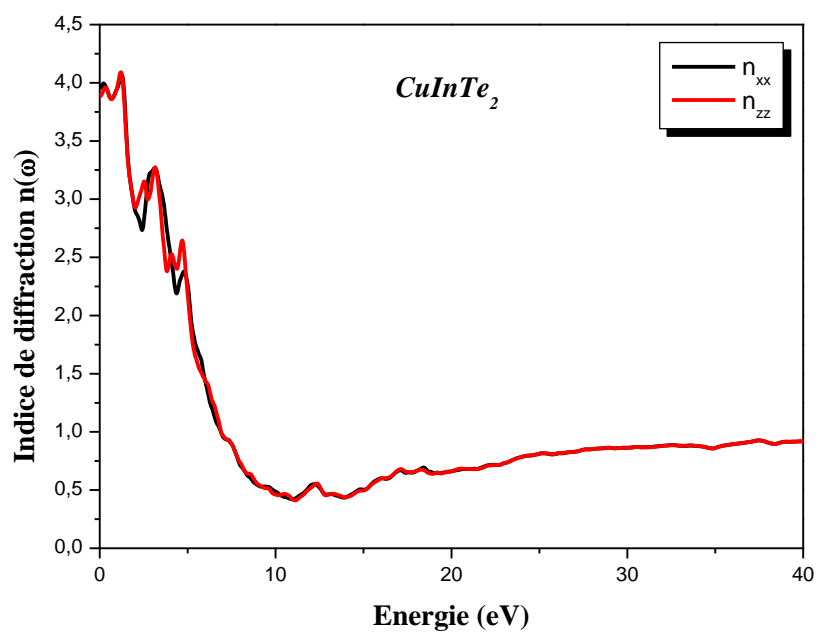
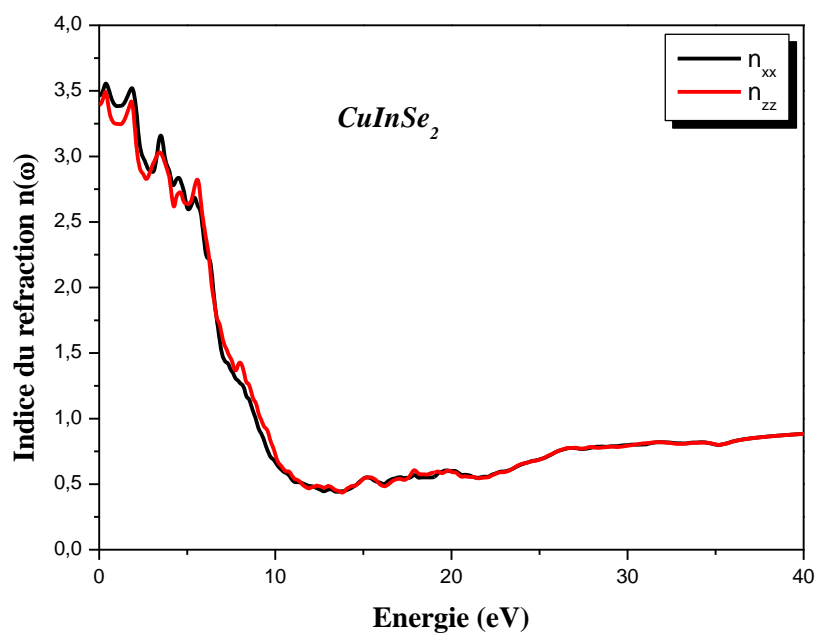


Figure IV-5: Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour CuInSe_2 et CuInTe_2 .

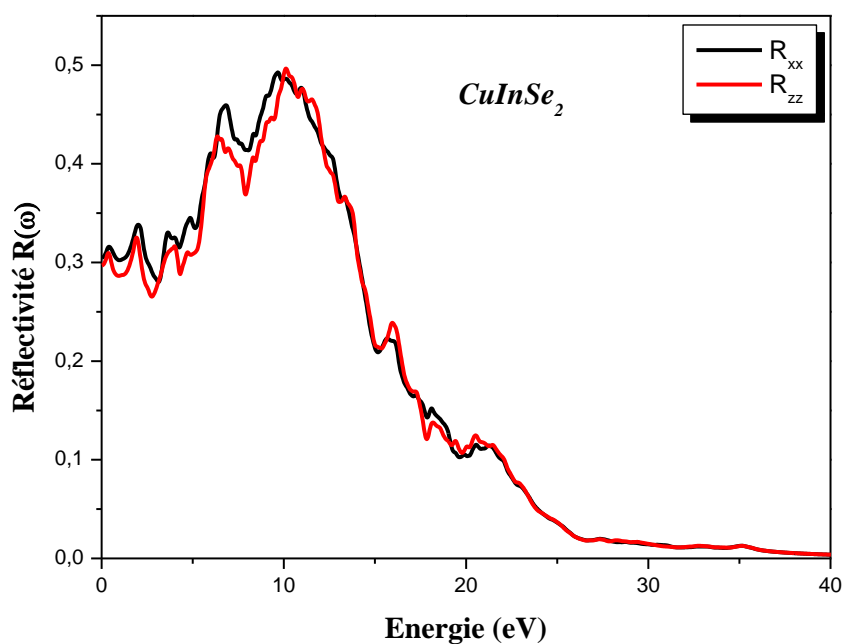
	$n(0)$		$\epsilon_1(0)$	
	Nos calculs WC-GGA	Autre calculs	Nos calculs WC-GGA	Autre calculs
CuInSe₂	3.43	3.65	11.38	11.23
CuInTe₂	3.87	3.95	15.01	15.23

^aRef [21] .

Tableau IV-3 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés CuInSe₂ et CuInTe₂.

d- Le spectre de réflectivité

L'évolution de la réflectivité des composés étudiés est représentée sur la figure IV-6. D'après les spectres la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0-40] eV. Les courbes indiquent un maximum de 48% à 9.84eV pour les composés CuInSe₂ et 49% à 8.02 eV pour CuInTe₂. Ces résultats montrent que nos composés ternaires sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de visible.



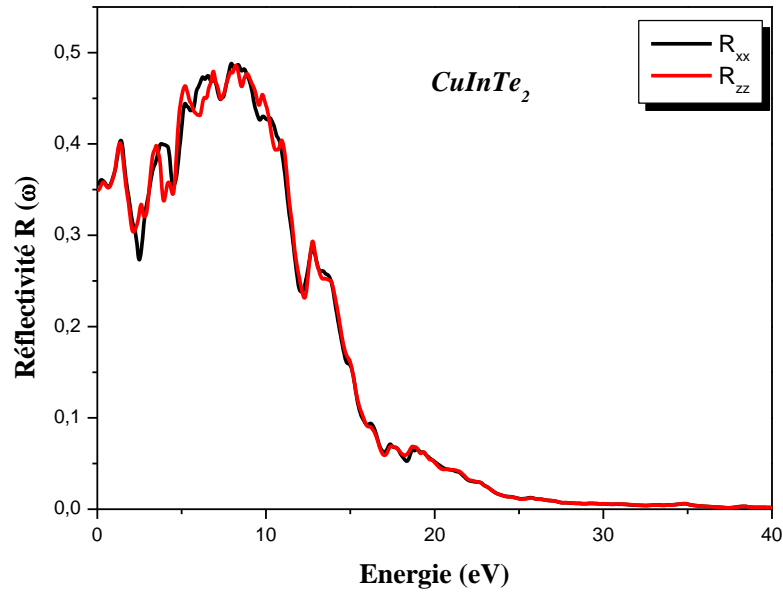


Figure IV-6 : Variation de la réflectivité optique $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

e-.Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est représentée sur **la figure (IV-7)** pour **CuInSe_2** et **CuInTe_2** . Nous pouvons noter que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ 0.30, 0.09 eV pour **CuInSe_2** et **CuInTe_2** , respectivement. Les courbes présentent un maximum aux énergies 9.89 et 6.56 eV pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 respectivement.

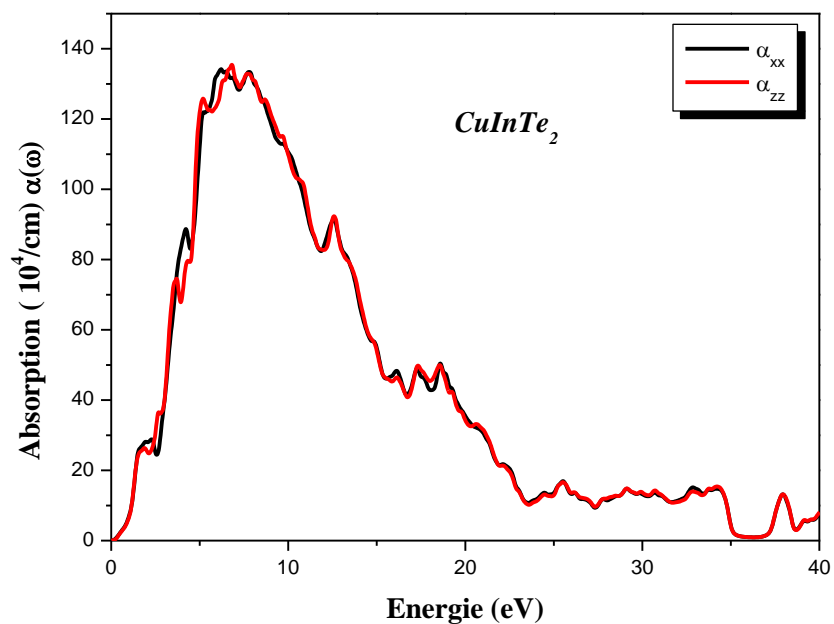
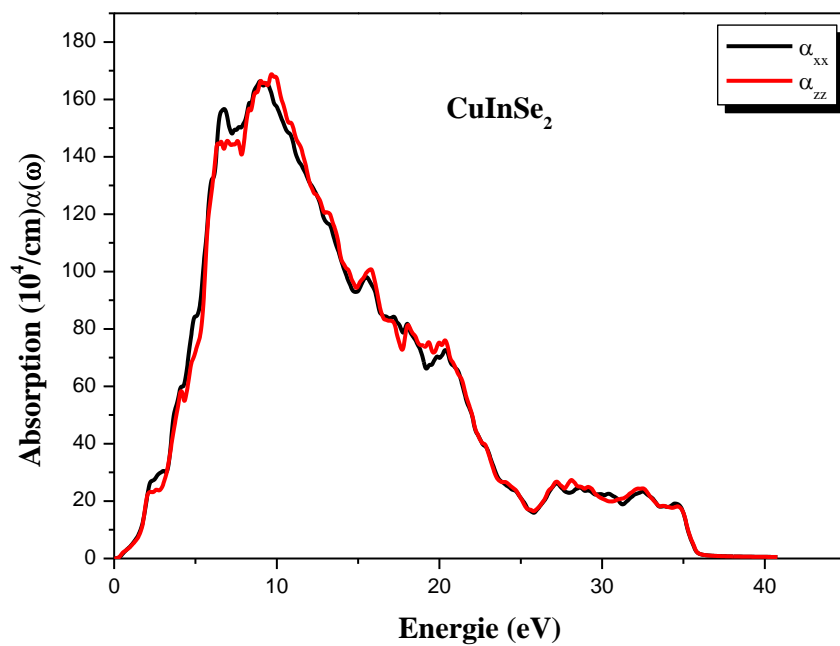


Figure IV-7: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés CuInSe_2 et CuInTe_2 .

IV-4. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques des composées CuInSe_2 et CuInTe_2 . Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio appelée ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

- Les résultats structuraux tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.
- L'étude des structures des bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant (WC-GGA) et (mBj) correspondent bien aux données théoriques.
- Le plus intéressant pour un semi-conducteur est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres calculs théoriques.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [5] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [6] F. Tran, P. Blaha, Phys Rev Lett. 102, 226401 (2009).
- [7] . F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 -5390 (1944).
- [8] N. G. Dhere, M. C. Lourenço and R. G. Dhere, Solar Cells. 16, 369-380 (1986).
- [9] Fiche JCPDS No 80-2189 (2001).
- [10] D. Suri, K. Chapdal and G. Chadha, J. Appl. Cryst. 22, 578 (1989).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [12] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, J. F. Guillemoles, J. Phys. Chem. Solids. 64, 1657 (2003).
- [13] R. R. Philip and B. Pradeep, Thin Solid Films. 472, 136. (2004),
- [14] G. Marin, S.M. Wasim, G. Sanchez Pérez, B. Bocaranda and E. Mora, Journal of Electronic Materials. 27, 1351. (1998),
- [15] B. A. Mansour, S. A. ABD-EL-Hady, A. ABD-EL-Alli, I. K. EL-Zawawi, Fizika A 12 275. (2003)
- [16] V.Fock, Z.phys.61, 126, 62, 795 (12927), (1930).
- [17] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175, 1. (2006)
- [18] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, Phys. Status Solidi B 93- K155(1979).
- [19] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, Opt. Mater.10-98(1998).

[20] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. B 36 -6058(1987).

[21]A . Shankar^{1*}, R. K. Thapa² and P. K. Mandal¹, Journal of Physics: Conference Series 765 -012008(2016).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le présent travail est une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques, optiques des semi-conducteurs à structure chalcopyrite CuInSe_2 et CuInTe_2 réalisée par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les paramètres structuraux des composés ternaires sont calculés par l'approximation WC-GGA; tandis que l'énergie du gap a été calculée par le nouveau fonctionnel mBJ implémenté dans la récente version de Wien2K. Concernant les composés ternaires, les paramètres du réseau, le rapport c/a , le paramètre interne u et le module de compressibilité sont en accord raisonnable avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Notre calcul de la structure de bande des composés CuInSe_2 et CuInTe_2 révèle la présence d'un gap fondamental direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Les valeurs des gaps calculées par la WC-GGA sont sous-estimées par rapport à l'expérience. En outre par l'utilisation de la mBJ, on note une amélioration substantielle où les gaps obtenus concordent avec ceux de l'expérience montrant ainsi l'efficacité de cette fonctionnelle pour le calcul des propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs.

Parmi les grandeurs optiques, nous avons calculé la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité pour ces composés. Nos résultats sont en bon accord avec les prédictions théoriques et expérimentales.

Annexe

I-1 Généralités sur les éléments de base

I-1-1 Le cuivre

Le cuivre, qui est un élément connu depuis des millénaires, tient son nom du latin *cuprum* qui signifie bronze de chypre [1]. Le cuivre est un métal de transition de couleur rouge brun, malléable et ductile. Il existe à l'état naturel plusieurs minerais de cuivre (la chalcopirite CuFeS_2), la chalcosite Cu_2S et la malachite $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ dont on extrait finalement le cuivre après plusieurs traitements. On évalue à 10 millions de tonnes environ la production annuelle mondiale de cuivre.

Le cuivre est un très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le cuivre est principalement utilisé pour réaliser des pièces de monnaie, des conducteurs électriques, des appareils thermiques (serpentins de chauffe-eau, chaudière,.....). Il entre également dans la composition de nombreux alliages tels que : les bronzes, les laitons, les antifrictions (industrie automobile), les cupro-aluminiums, le duralumin (A-U4G : très utilisé dans la construction mécanique car sa résistance est comparable à celle des aciers doux et sa densité diffère à peine de celle de l'aluminium), le maillechort ($\text{Cu-Ni}_8\text{Zn}_{27}$). La configuration électronique fondamentale du cuivre est $4s^13d^{10}$. Elle devrait être $4s^23d^9$, cette anomalie confère une meilleure symétrie donc une plus grande stabilité à la couche 3d.

I-1-2 L'indium

L'indium quant à lui a été découvert par Reich et Richter en 1863 [2]. Il tient son nom de la couleur bleu indigo de sa raie d'émission [1]. L'indium est un métal mou de la troisième colonne de la classification périodique. L'indium est un sous-produit de la production du Zinc et du plomb. On peut en outre trouver de l'indium dans des minerais tels que les blendes, les smithsonites et les calamines [2]. Cependant, contrairement au cuivre, c'est un métal peu abondant sur terre, ce qui constitue un obstacle au développement de nouveaux matériaux tels que CuInSe_2 ou CuInS_2 . Par ailleurs, l'indium reste très utilisé pour le matériau semi-conducteur InP qui tient une part importante dans le secteur des communications par fibres optiques.

La configuration électronique fondamentale de l'indium est $5s^25p^1$. L'indium possède une électronégativité (selon Pauling) de l'ordre de 1,7. C'est un atome relativement «gros» (Le rayon atomique de l'indium est égal à 155 pm et le rayon ionique d' In^{+2} est de 81pm).

I-1-3 Le sélénium

Le sélénium a été découvert par Bezelius en 1817. A l'instar d'autres éléments tels que l'hélium, le mercure ou le plutonium son nom évoque un astre (Seléné = L'une en grec)[1]. Le sélénium est un élément très peu répandu sur terre. On peut toutefois en trouver dans des minéraux rares que sont la crooksite et la clausthalite. La principale source industrielle du sélénium est la boue anodique qui résulte du raffinage électrolytique du cuivre impur issu de minerais de sulfure de cuivre. Le sélénium est surtout utilisé dans la confection de piles solaires, la xérographie, les diodes. Le sélénium possède par ailleurs des vertus curatives à dose homéopathique alors qu'il se révèle dangereux (voire cancérigène) à plus forte dose. Cela implique évidemment de prendre les précautions nécessaires lors de son utilisation. La configuration électronique fondamentale du sélénium est $4s^2 4p^4$.

Quant à l'électronégativité de cet élément, elle est de 2,4. Les rayons ioniques Se^{+2} et atomiques du sélénium est plus important que ceux du soufre car il possède plus d'électrons périphériques et sont respectivement de 196 et 115 pm.

I-1-4 Le tellure

Le **tellure** est l'élément chimique de numéro atomique 52, de symbole Te. Ce quatrième élément du groupe VI A est considéré comme un métalloïde du groupe des chalcogènes.

L'élément tellure a été soupçonné plus que découvert en 1782 par Franz-Joseph Müller von Reichenstein dans des minerais d'or de Transylvanie, en particulier la sylvanite. Grâce à Pál Kitaibel, qui a entretenu la flamme de la recherche, il a été isolé par Martin Heinrich Klaproth qui a proposé le nom latin *tellurium* en 1798. « Tellurium » est encore le nom anglais de l'élément. Ce nom dérive du mot latin féminin *tellus*, *telluris*, signifiant la Terre, le globe terrestre et accessoirement en mythologie ancienne la déesse romaine de la Terre, Tellus.

Le tellurium a été découvert moins de deux décennies avant le sélénium, dont le nom fait référence à la Lune. Le Suédois Berzelius, spécialiste des occurrences et des impuretés du tellurium, a prouvé l'existence du corps simple et de l'élément sélénium dans les *chambres de plomb* du procédé menant à l'acide sulfurique. Le chimiste n'a publié qu'en 1818 après avoir assimilé les rudiments, quasi-analogues, de la chimie des corps simples et composés de ces deux éléments⁷. Il a de suite simplifié ces noms en leurs initiales Te et Se, devenus depuis leurs symboles chimiques. Se et Te font partie du groupe VI A, constitué des éléments O, S,

Se, Te, Po et Lv. La chimie du S, du Se et du Te présente un grand nombre d'analogies, comme le reconnaissait déjà Berzélius. La plupart des composés de ces trois éléments sont isomorphes. De plus, dans la nature, ces trois éléments analogues sont souvent réunis.

L'adjectif « telluré » qualifie un corps chimique, un minéral ou une matière qui contient du tellure en proportion notable. L'adjectif « tellurifère » indique plutôt la présence non négligeable de matière tellurée dans un assemblage connu ou inconnu.

Référence

[1] T.Vink, M. Somers, J. Daas, A. Dirks, J. Appl. Phys. 70, 4301-8 (1991).

[2] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, Thin Solid Films 387, 118-122 (2001).