

Table des Matières

Introduction Générale	5
0.0.1 Notes historiques	5
0.1 Intérêt de travail	6
1 Les cellules solaires en couches minces (situation et applications)	9
1.1 Les différentes filières photovoltaïques en couches minces:	10
1.1.1 La filière silicium en couches minces:	11
1.1.2 La filière CdTe:	11
1.1.3 La filière chalcopyrite:	12
1.2 Le rôle des chalcopyrites de type Cu-III-VI ₂	12
1.2.1 Les piles solaires à base de chalcopyrite Cu-III-VI ₂ :	13
1.2.2 La technologie de préparation des piles solaires de chalcopyrite Cu-III-VI ₂ :	14
1.3 Conclusion:	16
2 La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	18
2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	19
2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :	20
2.1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	21
2.1.3 Les équations de Kohn et Sham :	22

2.1.4	La fonctionnelle d'échange-corrélation :	24
2.1.5	Résolution des équations de Kohn-Sham :	27
2.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):	
	28	
2.2.1	La méthode des ondes planes augmentés APW:	29
2.2.2	Principe de la méthode LAPW :	31
2.2.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :	33
2.2.4	Le développement en orbitales locales :	33
2.2.5	La méthode LAPW+LO :	34
2.2.6	Le concept de la méthode FP-LAPW:	35
3	Propriétés électroniques et optiques des chalcopyrites	38
3.1	Présentation des matériaux :	38
3.2	Les propriétés électroniques:	40
3.3	Les propriétés optiques :	43
3.3.1	Grandeurs et définitions :	43
3.3.2	La réponse d'un diélectrique à un champ électrique :	48
3.3.3	Relations de Kramers-Kronig :	52
3.4	Conclusion:	53
4	Etude des propriétés électroniques et optiques des CuInX_2 ($\text{X}=\text{S,Se,Te}$)	
	(Résultats et discussions)	55
4.1	Détails de calculs:	55
4.2	La structure cristalline:	57
4.3	Les propriétés électroniques:	58
4.3.1	Les structures du bandes :	58
4.3.2	Les densités d'états (DOS):	63
4.3.3	Les densités de charge :	66
4.4	Les propriétés optiques:	68

4.4.1	Calcul de la fonction diélectrique complexe:	69
4.4.2	Coefficients d'absorption et conductivité optique: 74	
4.4.3	Indice de réfraction et réflectivité :	75
4.4.4	Comparaison entre les trois composés :	88
4.5	Le spectre d'absorption de CuInS_2 :	89
4.6	Conclision:	90
	Conclusion Générale	92
	Bibliographie	93

Introduction générale

Introduction Générale

0.0.1 Notes historiques

Il existe actuellement plusieurs types d'énergies renouvelables : hydroélectrique, géothermique, éolienne, la biomasse et le photovoltaïque qui représentent l'énergie la plus prometteuse et la plus puissante ; le terme photovoltaïque est souvent abrégé par les lettres PV, qui signifie « photo » (mot grec signifiant la lumière), et « volta », (le nom du physicien Alessandro volta qui a inventé la pile électrochimique en 1800).

L'effet photovoltaïque utilise des cellules qui permettent de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité ; pour cet effet il faut choisir des matériaux convenables pour la réalisation de ces cellules afin d'obtenir un bon rendement. C'était en 1839 qu'Edmond Becquerel découvrit l'effet photovoltaïque par l'apparition d'un potentiel entre deux électrodes lorsqu'elles sont illuminées. En 1873 Willoughby Smith a découvert la photoconductivité du sélénium, et en 1877 W.G.Adams et R.E. Day développent une jonction solide à base de sélénium dont le rendement était de l'ordre de 1%. La première véritable vision de l'énergie photovoltaïque est due à Charles Fritts, qui, en reprenant les travaux d'Adams et Day, a cherché à établir un développement industriel des cellules au sélénium. En 1886, Fritts a écrit que les cellules solaires utilisent une source d'énergie qui est sans limites, sans coûts et qui continuera à inonder la terre après que nous aurions fini de consommer nos réserves combustibles fossiles. Il a fallu attendre l'explication physique de l'effet photo-électrique par Einstein en 1904 et la mécanique quantique. Durant la première moitié du 20^{ième} siècle, le photovoltaïque a été démontré dans d'autres systèmes que le sélénium, mais sans l'augmentation du rendement, et ce jusqu'en 1954. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules solaires au sein de la société Bell où un rendement de 6% fut rapidement obtenu et aussi le début des cellules en couches minces basées sur les diodes Schottky avec le CdS.

Pendant les années 60, l'évolution des cellules à base de silicium a vu un ralentissement important, par contre les cellules à base CdS ont connu un rapide progrès d'où l'apparition

de deux autres cellules telles que les $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ et les CdTe-CdS .

En 1973, pour le silicium cristallin le rendement atteignit les 15% au laboratoire. Entre 73 et 76 débutèrent aussi des couches minces à base de CuInS_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 l'ensemble de ces quatre filières ont franchi la barrière des 10% de rendement vers 1980. Jusqu'au début des années 90, 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 meilleur avec 18,8% obtenu en décembre 1998. Il a continué son évolution pour atteindre 24% de rendement en septembre 1994, et plus récemment 24.7% en mars 1999.

0.1 Intérêt de travail

Dans de telles applications, les composés semi-conducteurs ternaires, des chalcopyrites : I-III-VI₂, et II-IV-V₂ principalement à base *CIS* (Cu (In, Ga) X_2 ($X = \text{S, Se, Te}$)), ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années, vu l'importance de leurs propriétés électroniques et optiques dans les applications photovoltaïques, diodes électroluminescentes, et conversion de fréquence.

Avec l'importance de ces propriétés nous avons choisi trois composés CuInX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) pour les étudier afin de mieux comprendre leurs améliorations de rendement des cellules préparées.

Connaître un nouveau matériau requiert des connaissances fondamentales, comme sa structure cristalline, la stabilité de phase, et les diverses propriétés électroniques, mécaniques et optiques. Jusqu'aux années 70 plusieurs de ces propriétés ont pu être étudiées seulement empiriquement ou en employant des modèles de calculs, mais généralement les prédictions pour des matériaux bien spécifiques ont été insuffisantes. Mais cette situa-

tion a nettement changé au cours de ces dernières années car les avancées spectaculaires sont réalisées essentiellement dans le développement des nouvelles méthodes, comme les calculs de l'énergie totale, la dynamique moléculaire quantique (QMD), les pseudo potentiels, la méthode quasi-particule du premier principe. Chaque méthode résultant d'un choix particulier a ses mérites et limitations, les méthodes « ab-initio » qui est devenue aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Notre travail est fondé sur l'étude de la structure électronique des semi-conducteurs ternaires complexes de type (Cu-III-IV₂) et de déduire les propriétés optiques (coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, constantes diélectriques ... etc.), Pour cela, nous utilisons une méthode « ab initio » qui est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

- Le premier chapitre est consacré à la situation générale des cellules solaire et techniques de fabrication des piles solaires à base chalcopyrite.
 - Le deuxième chapitre, rappelle sur le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW.
 - Dans le troisième chapitre, nous représentons les différentes propriétés des chalcopyrites (structurelles, électroniques, et optiques).
 - Le quatrième chapitre traite les résultats de nos calculs et leurs interprétations.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

PREMIER CHAPITRE

Chapitre 1

Les cellules solaires en couches minces (situation et applications)

L'effet photovoltaïque est présent aux deux pôles de la société moderne : la science des matériaux et la recherche d'équilibre avec l'environnement. Cependant, la société actuelle doit tenir compte que la technologie ne doit pas remplacer la nature, mais lui en être complémentaire. Au niveau mondial, le secteur photovoltaïque connaît une progression très importante après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie du Silicium dans le domaine de la micro-électronique. La plupart des grands laboratoires de recherche se sont intéressés à des nouveaux matériaux présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, en particulier, les composés semi-conducteurs ternaires et quaternaires. La figure (1.1) illustre le rendement des différentes filières des cellules solaires.

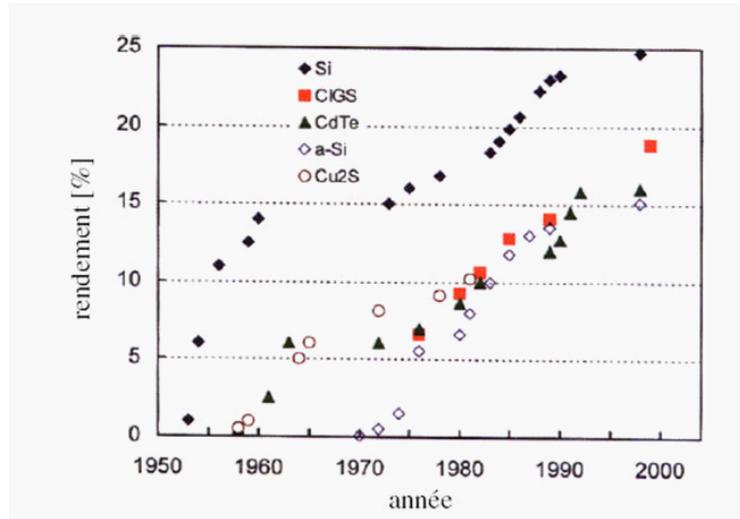


Figure (1.1): Evolution des rendements de laboratoire pour les différentes filières de photopiles.

1.1 Les différentes filières photovoltaïques en couches minces:

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons-trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homo-jonction, c'est le cas de la filière classique de silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal semi-conducteur.

- la filière du silicium amorphe,
- la filière Tellurure de Cadmium / Sulfure de Cadmium,
- la filière des composés à structure chalcopyrite.

La filière à base de composé *III-V* (principalement *AsGa*) ne sera pas mentionnée dans cette partie à cause de son coût élevé et son utilisation dans le domaine spatial.

1.1.1 La filière silicium en couches minces:

Le silicium amorphe Si_a possède une bande interdite de l'ordre de $1,8 eV$. Elle peut être diminuée de quelques eV en introduisant de l'hydrogène. Son coefficient d'absorption optique est 100 fois supérieur à celui du monocristal. Son handicap majeur est la faible mobilité des porteurs, ce qui limite le rendement. De plus, l'effet Staebler-Wronski qui consiste en une dégradation, souvent irréversible dans les propriétés des films, constitue un frein au développement de son utilisation. Des cellules amorphes avec des rendements excédant légèrement les 10% ont été réalisées, tandis que les triples jonctions ont donné des rendements de plus de 13%.

1.1.2 La filière CdTe:

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est-à-dire une bande interdite directe de l'ordre de $1,5 eV$ et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été une des premières étudiées en (1960). En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe a été produit en 1972. Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir:

- la difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables,
- le coût élevé de silicate de bore formant le substrat utilisé dans les cellules qui ont donné les meilleurs rendements,
- la sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau,
- enfin l'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du Cadmium qui est toxique et polluant.

1.1.3 La filière chalcopyrite:

Les cellules CIS représentent environ 0.5% de la production mondiale de cellules PV. Des entreprises telles que Global Solar (Tucson, Arizona) se spécialisent dans la production de cellules CIGS sur substrat de polymères flexible [1]. La production de ce type de cellules est moins coûteuse puisqu'elle consomme moins de matériaux semi-conducteurs. Le rendement de cette filière a atteint les 20% au début de l'année 2000.

1.2 Le rôle des chalcopyrites de type Cu-III-VI₂

Les technologies d'élaborations développées pour les semi-conducteurs sont particulières selon les matériaux choisis. Pendant ces dernières années, celles qui concernent l'élaboration I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications solaires.

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation des détecteurs photovoltaïques $CuInSe_2/CdS$ par S. Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974 – 1975. *S. Wagner et coll* avaient rapporté la préparation d'hétéro-jonctions p-n $CuInSe_2/CdS$ à partir d'un monocristal $CuInSe_2$, dont la conductivité est de type p , sur lequel une couche mince de CdS de 5 – 10mm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers « la fenêtre » CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques ($\approx 70\%$) uniformes entre 0,55 et 1,25 μm . Ces hétéro-jonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5% [2]. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $Cu(In,Al)Se_2$ et $Cu(In,Ga)Se_2$ dont les caractéristiques structurales, optiques ainsi que les rendements actuels en couches minces sont indiqués au tableau suivant :

Tableau 1: Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites.[3] [4]

Matériau	a(nm)	c(nm)	Eg(eV)	Rendement (%)
CuGaSe ₂	0,560	1,099	1,67	8,3
CuInS ₂	0,551	1,106	1,53	11,4
Cu(In, Al)Se ₂	0,575	1,145	1,16	16.9
CuInSe ₂	0,577	1,155	1,04	15,4
Cu(In, Ga)Se ₂	0,572	1,143	1,12	18,8

1.2.1 Les piles solaires à base de chalcopyrite Cu-III-VI₂:

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe₂ a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurales de chalcopyrites ternaires semi-conducteurs $Cu(Al, Ga, In)(S, Se, Te)_2$, ont été examinées dans les années 1960 et les années 1970.

En 1974, Wagner a produit la première photopile à grand rendement (12,5%) avec un dispositif CuInSe₂/CdS où le CdS (type n) était évaporé sur un cristal de CuInSe₂ de type p. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9,4%. En employant des alliages à base de $Cu(In, Ga)Se_2$ et de $CuIn(S, Se)_2$, des couches de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus importantes.

L'analyse a montré que le haut rendement obtenu dans ces photopiles était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le $CuInSe_2$ ou ses alliages.

Les composés de chalcopyrite les plus importants pour des applications photovoltaïques sont $CuInSe_2$, $CuInS_2$, et $CuGaSe_2$ avec des largeurs de gaps de (1.0, 1.5, et 1.7) eV respectivement. Aussi, ces matériaux offrent une absorption optique élevée qui est de l'ordre de 10^5cm^{-1} (Figure (1.2))[5].

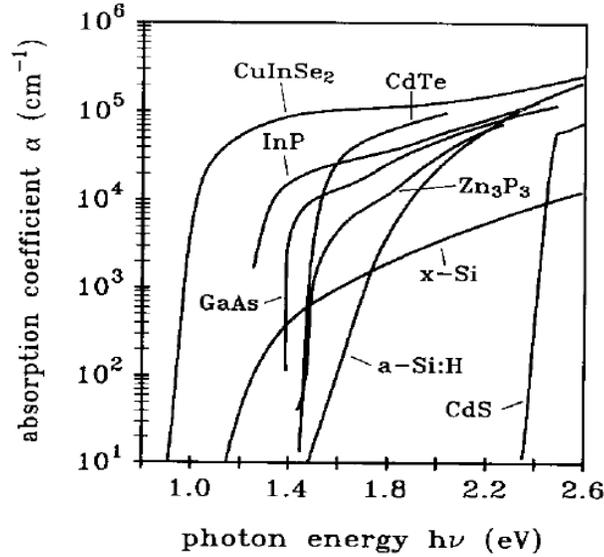


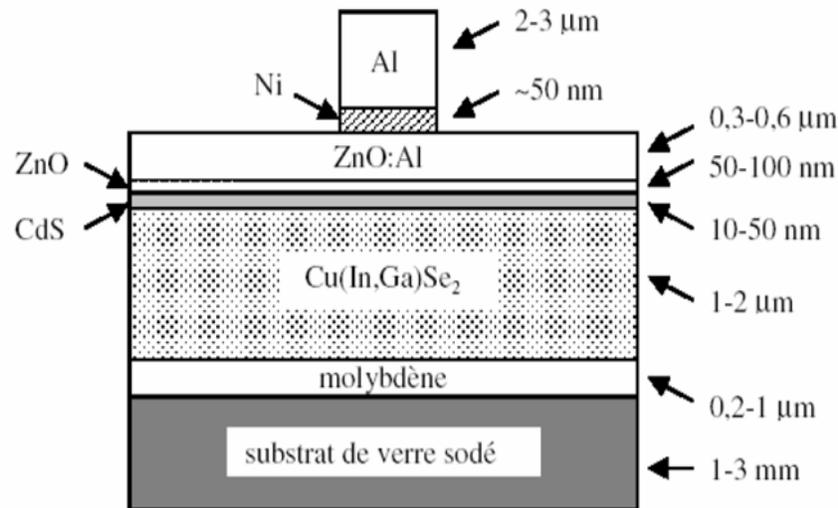
Figure (1.2): Coefficient d'absorption spectrale des semi-conducteurs photovoltaïques.

1.2.2 La technologie de préparation des piles solaires de chalcopyrite Cu-III-VI_2 :

Leurs technologies se basent sur la pulvérisation chimique et l'impression de poudres de précurseurs sur des substrats recouverts de molybdène. Les rendements sont de l'ordre de 11%. Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de (1,5; 2) μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 100 mm pour le silicium).[6]

Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante de modules à hauts rendements sont **la co-évaporation** et **le dépôt séquentiel des différents constituants** [7] (ou des métaux précurseurs) suivi d'un réchauffage. Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées telle que la méthode de dépôt par voie électrochimique,

procédé de faible coût, qui permet le dépôt des différents composants de la cellule solaire avec des rendements prometteurs.



Figure(1.3): Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type **CIGS**

- le substrat : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques,
- un contact ohmique inférieur : souvent le Mo
- une couche absorbante : dans le cas présent, le CIGS, de type p
- une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. C'est à cette interface que se situe la jonction p-n
- un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO
- un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al au quel est parfois ajouté une couche anti-réflexion (MgF_2).

Ces matériaux ne sont pas évidemment choisis au hasard mais il faut qu'ils possèdent des propriétés physico-chimiques bien particulières.

1.3 Conclusion:

Ce chapitre fournit des informations sur l'historique et des rappels sur la démarche de développement d'une cellule solaire à partir du silicium (Si) jusqu'à maintenant. Nous nous sommes intéressés à la préparation d'une couche mince à base CIS (Cu-III-VI_2) en phase chalcopyrite qui a paru à partir des années 80 et est devenue plus importante pendant ces dernières années à cause de leurs propriétés microscopiques (électroniques, et optiques) que nous aborderons dans le chapitre 3.

DEUXIEME CHAPITRE

Chapitre 2

La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Les avancées théoriques ainsi que les améliorations extraordinaires des puissances de calculs ont préparé le terrain, non seulement pour le calcul et la prédiction sur une large gamme des propriétés des nouveaux matériaux, mais ont également permis d'accéder aux propriétés des systèmes à N-corps contenant plusieurs centaines d'atomes.

L'introduction des nouvelles techniques de calcul a permis une meilleure prédiction sur les semi-conducteurs. La méthode des pseudo-potentiels a prouvé son exactitude dans le calcul des structures de bandes électroniques mais à partir des années 80 une question était posée: "Pouvons-nous calculer les propriétés des matériaux avec des données initiales en connaissant seulement les atomes et leur structures?". Chaque méthode résultant d'un choix particulier a ses mérites et ses limites. A l'aide du calcul du premier principe (*ab initio*), il est devenu maintenant possible de calculer avec une grande exactitude les propriétés physiques des solides (électroniques, structurales, optiques, élastiques et magnétiques ...).

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes « ab-initio » qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger (équation 2.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\vec{H} = \vec{T}_n + \vec{T}_e + \vec{V}_{n-n} + \vec{V}_{n-e} + \vec{V}_{e-e}, \quad (2.2)$$

où:

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux,

T_e : l'énergie cinétique des électrons,

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La solution de l'équation (2.1) 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 approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [8].

2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans la quelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives: ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (2.2) devient:

$$\overrightarrow{H}_T = \overrightarrow{T}_e + \overrightarrow{V}_{n-e} + \overrightarrow{V}_{e-e} \quad (2.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ce qui donne a cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**).

Son histoire revient à la première trentaine du 20^{eme} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn** [9]. Ces auteurs ont

démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est basé sur les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn**. Premièrement, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \tag{2.4}$$

Deuxièmement, **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:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho); \tag{2.5}$$

avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \tag{2.6}$$

avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

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 $F[\rho]$.

2.1.3 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et **Sham** [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.8)$$

où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction,

V_H : désigne le terme de Hartree(l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la

description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N, \quad (2.9)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}, \quad (2.10)$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}), \quad (2.11)$$

déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (2.9), appelés équations de *Kohn* et *Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

2.1.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la **DFT** ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r - r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

La correction de 'self-interaction', le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de **Kohn-Sham** impose au terme **d'échange-corrélation** de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

L'approximation de la densité local (LDA):

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(r)$ c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r; \quad (2.12)$$

ε_{xc} représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la *LDA* doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.13)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.14)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [11], Ceperly et Alder [12], Perdew et Zunger [13], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [14] et Perdew et Wang [15].

L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour atténuer les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.15)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la **GGA** sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [16] et Perdew et al. (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la **GGA** les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [18] et Perdew [19]. Meta-GGA introduite par Tao al en 2003 et GGA-WC introduite par Wu-Cohen en 2006.

L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko):

Engel et Vosko [20] ont montré que le GGA présenté par Perdew et Wang, dans la structure électronique de solides (1992), n'améliore pas de manière significative le potentiel d'échange donné par la correction du gradient de plus bas ordre. Par contre, il présente une excellente reproduction des énergies d'échange atomiques, qui s'avèrent principalement dues à l'annulation des erreurs locales dans l'intégrale de la relation du viriel pour la fonctionnelle d'énergie d'échange.

En utilisant cette relation du viriel, on construit un GGA qui reproduit des potentiels atomiques d'échange considérablement meilleurs. Cette fonctionnelle ne donne pas exactement des énergies d'échange totales, bien qu'elle soit supérieure à l'expansion du second ordre du gradient. Elle représente ainsi une approche équilibrée tendant à une amélioration globale plutôt qu'à une focalisation sur les énergies d'échange seulement.

Ils ont conclu que le concept de **GGA**, à cause de sa simple dépendance de la densité quasi-locale, n'est pas suffisamment flexible pour reproduire exactement des potentiels d'échange et des énergies d'échange simultanément.

Une application d'une nouvelle version EV-GGA, surtout pour les semi-conducteurs, donne une bonne amélioration pour le calcul du gap.

2.1.5 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS):

$$\Psi_j(k, r) = \sum_i C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (2.16)$$

où:

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} 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'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.17)$$

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 (2.11).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.18)$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

2.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger selon la théorie (DFT). Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Parmi elles, il y a les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [21],[22] ; les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées[22],[23]applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples ; les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [24]; les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] ; celles des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et celles des orbitales «muffin-tin»

linéarisées (LMTO).

2.2.1 La méthode des ondes planes augmentés APW:

Cette méthode APW (augmented plane wave) est exposée par Slater dans son article [24]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure .2.1).

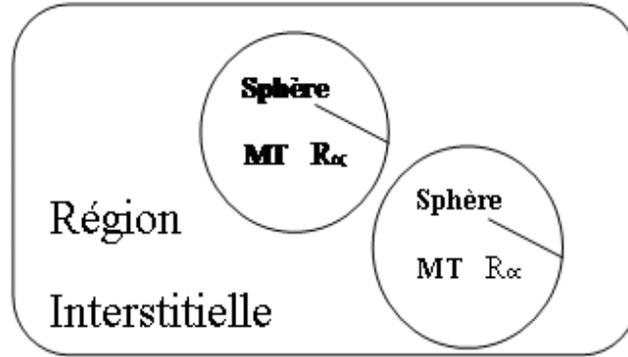


Figure (2.1): Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques de rayons muffin-tin R_α

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{array} \right\}; \quad (2.19)$$

où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} et la fonction $U_{lm}(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (2.20)$$

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.21)$$

avec K , le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin ; G , le vecteur de réseau réciproque et J_l , la fonction de Bessel donnée par : $J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+1/2}(x)$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de 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 (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci 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 (2.21). 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* [26] et par *Andersen* [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.2.2 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode **LAPW**, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode **APW** et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} \dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.22)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ 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** :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \quad r \langle R_\alpha \end{array} \right\} \quad (2.23)$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions **LAPW** sont des ondes planes uniquement dans les

zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions **LAPW** sont mieux adaptées que les fonctions **APW**. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E_l .

$$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l,r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.24)$$

où $O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode **FP-LAPW** entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions **LAPW** forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela 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 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**.

Takeda et Kubler [27] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans la quelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode **LAPW** standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode **FP-LAPW** standard. Singh [28] a modifié cette approche

en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

2.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode **APW**, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode **FP-LAPW** exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier \mathbf{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 .

2.2.4 Le développement en orbitales locales :

Le but de la méthode **LAPW** est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour les quels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [29],[30] et les éléments des métaux de transition [31] [32].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l'état

de valence et celui de coeur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.2.5 La méthode **LAPW+LO** :

Dans notre cas le développement de la méthode **LAPW** en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [28] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode **LAPW+LO**:

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{2,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (2.25)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

La méthode **APW+lo** :

Le problème de la méthode **APW** était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode **LAPW+LO**, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [33] nommée la méthode **APW+lo** Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a toujours

la même taille que celui de la méthode **APW**. Dans ce sens, **APW+lo** combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**. L'ensemble des fonctions de base de **APW+lo** contient des deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées **APW**, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{array} \right\} \quad (2.26)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (**lo**) différentes de celle de la méthode **LAPW+LO**, définies par :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{array} \right\} \quad (2.27)$$

Dans un calcul, une base mixte **LAPW** et **APW+lo** peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . Dans ce cas le U_l est indépendant des ondes planes. Récemment, on était démontrer que cette méthode attend la même exactitude de LAPW mais converge plus rapide en terme d'ondes planes [34].

2.2.6 Le concept de la méthode **FP-LAPW**:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : **FP-LAPW**) [35] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ces derniers sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles ; ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_K V_K e^{ikr} \\ \sum_{ml} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{array} \right. \begin{array}{l} r \rangle R_\alpha \\ r \langle R_\alpha \end{array} \left. \right\} \quad (2.28)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_K \rho_K e^{ikr} \\ \sum_{ml} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{array} \right. \begin{array}{l} r \rangle R_\alpha \\ r \langle R_\alpha \end{array} \left. \right\}$$

TROISIEME CHAPITRE

Chapitre 3

Propriétés électroniques et optiques des chalcopyrites

La recherche scientifique est lancée pour traiter les informations rapides, son objectif est de réaliser des nouveaux matériaux combinant le progrès technologique et la miniaturisation des systèmes. Cette recherche a abouti à la fabrication de nouveaux matériaux appelés alliages qui présentent des avantages spécifiques, offrent la possibilité de moduler l'amplitude du gap, et ont des paramètres optiques leur permettant d'élargir leurs domaines d'application.

3.1 Présentation des matériaux :

Les semi-conducteurs chalcopyrites conçoivent deux familles : l'une composée d'un élément de la première colonne B, d'un élément de la troisième colonne A et d'un élément de sixième colonne A : I-III-VI₂, et l'autre, d'un élément de la deuxième colonne B, d'un élément de la quatrième colonne A et d'un élément de cinquième colonne A : II-IV-V₂.

										I-III-VI₂									
										II-IV-V₂									
										Cu, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Te, I									
										V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Te, I									

Figure (3.1) : Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.

Une étude statistique réalisée en 2009 par Benzaghrou H et Mostefa Kara S sous la direction du Dr Abdelkrim MERAD a montré qu'il existe 240 semi-conducteurs qui se cristallisent en phase chalcopyrite dont 30 sont réalisés expérimentalement. Ces derniers représentent 12.5% des semi-conducteurs théoriques : 7,5 % appartenant à la famille I-III-VI₂ et 5% appartenant à la famille (II-IV-V₂) [36].

Les composés ternaires CuInX₂ (X = S, Se, Te) sont des semi-conducteurs cristallisés dans la structure chalcopyrite du groupe d'espace I -42d (D 12) ayant quatre formules en chaque cellule d'unité. CuInX₂ est un ternaire analogue d'une structure diamant et essentiellement d'un super-réseau (ou super structure) de zinc blende, où le X^{ieme} atome de ces composés ternaires est au centre d'un tétraèdre formé par ses quatre atomes voisins. Dans la plupart des cristaux réels des chalcopyrites, le rapport c/a (a, c paramètres de réseau) est approximativement égal à deux, tandis que dans leur structure idéale, ce rapport est exactement égal à deux.

3.2 Les propriétés électroniques:

Un point de départ utile pour une description des propriétés électroniques des composés qui cristallisent en phase chalcopyrite est la structure de bande du zinc blende.

La zone de Brillouin du zinc blende est représentée avec la plus petite zone de Brillouin du ternaire (voir la fig 3.2).

La symétrie tétragonale du réseau de chalcopyrite mène à un changement de la structure de bande même au centre de la zone de Brillouin (Γ) par rapport à la structure de bande du zinc blende fig (3.3). Les bande d'énergies non dégénérés à $\Gamma(\Gamma_1 \dots \Gamma_4)$ sont formés selon [37]:

$$E(k) = E(\Gamma) + (\hbar^2/2)(k_z^2/m_{\parallel} + (k_x^2 + k_y^2)/m_{\perp}) \quad (3.1)$$

où k_x, k_y, k_z sont les composantes du vecteur d'onde dans un référentiel orthogonal d'axe z parallèle à l'axe c.

Les électrons sont ainsi caractérisés par les deux masses efficaces : m_{\parallel} et m_{\perp} . A partir de ces deux masses efficaces on définit une densité de masse efficace d'états :

$$m_{ds}^3 = m_{\perp}^2 m_{\parallel} \quad (3.2)$$

La bande Γ_5 est coupée en deux bandes pour $k \neq 0$:

$$E(k) = E(\Gamma) + (\hbar^2 k_z^2 / 2m)(\Gamma) + (\hbar^2 / 2m)(a \mp (b^2 + c^2 \cos(4\varphi))^{1/2})(k_x^2 + k_y^2) \quad (3.3)$$

où φ est l'angle entre k_x et k_y dans le plan $k_x k_y$.

La figure (3.3) simple est légèrement compliquée par les effets de couplage spin-orbite qui dédouble l'état Γ_5 en deux niveaux énergies donnés par :

$$E_{1,2} = -1/2(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm 1/2 [(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - 8/3\Delta_{so}\Delta_{cf}]^{1/2}; \quad (3.4)$$

Δ_{so} : est la différence entre les deux subdivisions de Γ_5 dans un domaine du cristal cubique en présence du spin-orbite;

Δ_{cf} : est la différence entre les deux subdivisions de Γ_5 du cristal en absence de couplage spin-orbite.

Les deux solutions E_1 et E_2 donnent la séparation des deux états Γ_7 et Γ_6 .

En chalcopyrite on constate que le dédoublement du champ en cristal est négatif, ce qui classe la bande Γ_4 au-dessus de Γ_5 .

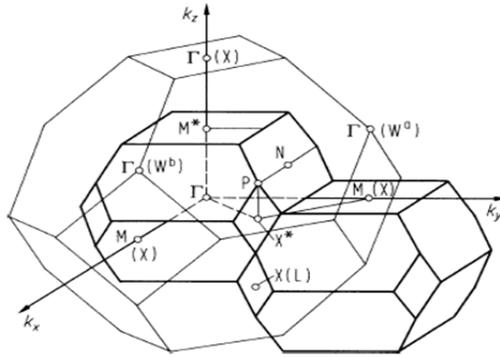


Figure (3.2) : Deux zones de Brillouinde zinc blende (lignes fines), chalcopyrite (grosses lignes) [38] M*,X* les points de symétrie de M et X parfois indiqués T(ouZ) et N, respectivement, dans les figures.

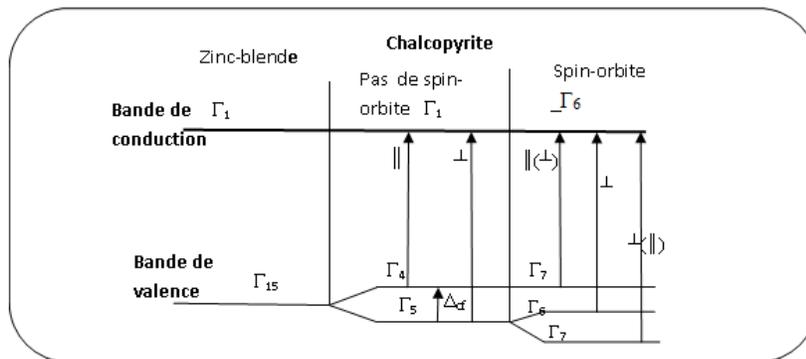


Figure (3.3): Les principales transitions entre la bande de valence et de conduction (BV et BC respectivement) dans la structure de bande de chalcopyrite et leurs origines à partir de zinc blende [38].

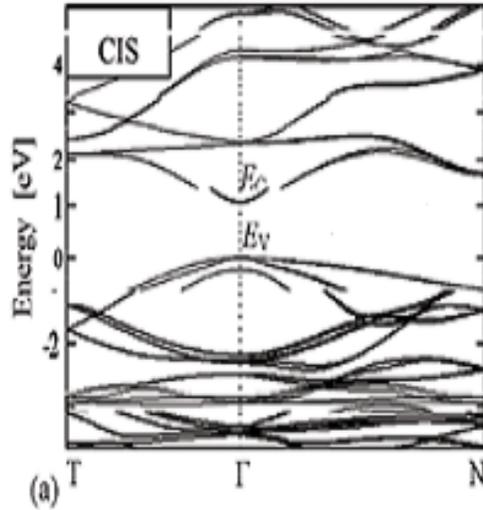


Figure (3.4): Structure de bande d'énergie d'un composé: CIS [39].

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction d'un semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et, par suite, dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. Les semi-conducteurs chalcopyrites ont une largeur de la bande interdite qui varie entre [1eV, 1.7eV].

3.3 Les propriétés optiques :

3.3.1 Grandeurs et définitions :

Nous nous intéressons aux phénomènes (diffusion et absorption) qui sont liés à la réponse du composé absorbeur lorsqu'il est soumis à un rayonnement. Nous devons donc étudier la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électromagnétique sinusoïdal et plus précisément au champ électrique de cette onde.

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire \vec{P} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point r comme étant la densité du moment dipolaire $\vec{P}(r)$:

$$\vec{P}(r) = \frac{1}{V} \vec{p}, \quad (3.5)$$

avec \vec{p} , le moment dipolaire d'un volume unitaire V centré en r .

Nous commençons par les relations des propriétés diélectriques. Dans les expériences des mesures optiques certaines observables sont mesurées, telles que la réflectivité, la transmission et l'absorption de la lumière. A partir de ces mesures on déduit la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$, toutes les deux sont des réponses de solide à un champ électrique \vec{E} .

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est une fonction complexe. Puis que les observables dépendent de la fréquence angulaire ω du champ \vec{E} nous pouvons déduire ε à partir des équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{D} &= \rho \end{aligned} \quad (3.6)$$

avec \vec{E} : le champ électrique V/m, \vec{B} : la densité de flux magnétique (Tesla), \vec{H} :

le champ magnétique (A/m), \vec{j} : la densité du courant (A/m^2), ρ : la densité de charge électrique (C/m^3).

Si la densité de charge est nulle, les équations constitutives sont écrites comme suit:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \vec{H}\end{aligned}\tag{3.7}$$

où ε est permittivité électrique, μ est perméabilité magnétique.

Le développement de la première équation de Maxwell est l'origine de la fonction diélectrique:

$$\nabla^2 E = \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}(\varepsilon E)\tag{3.8}$$

Pour les champs optiques, Nous devons rechercher une solution sinusoidale à l'équation (3.8):

$$E_x = E_0 \left[i\omega \left(\frac{z}{v} - t \right) \right] = E_0 \exp [i (k.z - \omega t)];\tag{3.9}$$

où k est la constante de propagation complexe et ω la fréquence de la lumière. La partie réelle de k peut être identifiée comme un vecteur d'onde, tandis que la partie imaginaire traduit l'atténuation de l'onde à l'intérieur de solide. En substituant l'équation (3,9) la

solution de la fonction d'onde dans (3.8), on obtient la relation suivante :

$$k^2 = \mu_0(\varepsilon\omega^2 + \sigma i\omega) \quad (3.10)$$

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \right)^{1/2}; \quad (3.11)$$

où $c = 1/(\mu_0\varepsilon_0)^{1/2}$

S'il n'y a aucune perte (ou atténuation), k serait égal à :

$$k_0 = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, l'indice complexe :

$$N = n + ik_e \quad (3.13)$$

à partir de (3.11) et (3.12) on peut écrire :

$$k = \frac{\omega}{c} n_c = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \right) \quad (3.14)$$

donc

$$n_c = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

Et d'après la relation $n^2 = \varepsilon$:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.16)$$

où

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon_2 &= 2nk_e = \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \end{aligned} \quad (3.17)$$

En substituant l'équation (3.14) et (3.15) dans (3.9), on a la relation suivante:

$$E_x = E_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{nz}{c} - t \right) \right] \exp \left[\left(\frac{-k_e \omega z}{c} \right) \right] \quad (3.18)$$

La description des mécanismes de polarisation à l'échelle atomique explique bien pourquoi les grandeurs que nous venons de citer ($\alpha, \varepsilon, et N$) sont fonction de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que, pour toutes ces grandeurs, la limite de la partie réelle lorsque la fréquence tend vers 0, correspond à la valeur statique. La présence de la partie imaginaire rend compte l'atténuation de la réponse du système lorsque la fréquence de l'excitation devient trop importante.

Cependant, la constante optique généralement mesurée dans un solide n'est pas le coefficient d'extinction k_e , mais le coefficient d'absorption optique α qui est relié au vecteur de Poynting de l'écoulement d'énergie du vecteur d'onde EM par la relation suivante [40] :

$$S(z) = S_0 \cdot e^{-\alpha z}; \quad (3.19)$$

où $S(z)$ est le vecteur de Poynting, qui est proportionnel au double de l'amplitude

des ondes électriques (c-à-d $|E_x|^2$). Ainsi, de (3.18) et (3.19), on déduit le coefficient d'absorption optique [40] :

$$\alpha = \frac{2\omega k_e}{c} = \frac{4\pi k_e}{\lambda_0} = \frac{\sigma_0}{nc\varepsilon_0(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (3.20)$$

Nous pouvons montrer que le coefficient de réflexion pour l'incidence normale est donné par :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k_e^2}{(n + 1)^2 + k_e^2} \quad (3.21)$$

3.3.2 La réponse d'un diélectrique à un champ électrique :

La détermination du comportement d'un diélectrique soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par cette onde. Nous ne donnerons ici que les grandes étapes de ce calcul. Sa description complète se trouve dans les références [40],[41],et [42] [43].

Enfin, nous considérons uniquement des composés dont la bande de valence est pleine et la bande de conduction vide. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte d'une absorption due à la présence de porteurs libres (transitions intra-bande); nous nous intéressons seulement à l'absorption propre ou fondamentale (intrinsèque).

Nous supposons que le cristal est exempt d'imperfections. L' hamiltonien total comprend le vecteur potentiel A du champ incident du rayonnement électromagnétique. Il est donné par :

$$H = \frac{1}{2m}(P + eA)^2 + V(r) \quad (3.22)$$

où P est le moment dipolaire et $V(r)$, le potentiel périodique du cristal.

L'opérateur de perturbation du premier d'ordre décrivant l'interaction entre le rayonnement et les électrons est le terme linéaire dépendant du temps :

$$H(\vec{r}, t) = \frac{e}{m}(\vec{A} \cdot \vec{P}) \quad (3.23)$$

Pour une onde plane, le vecteur potentiel peut être écrit comme :

$$A = A_0 \hat{e} \cdot \{ \exp [i(kr - \omega t)] + \exp [i(kr + \omega t)] \} \quad (3.24)$$

où:

$$A_0 = \sqrt{E^2 / 2\omega^2} \quad (3.25)$$

où \hat{e} le vecteur unitaire de la polarisation dans la direction du champ électrique. Ici, seulement le premier terme est considéré puisqu'il provoque l'absorption et le deuxième terme (émission) est négligé.

La probabilité de la transition est donnée par:

$$P_{i \rightarrow f}^{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} a^2 \frac{e^2}{m^2} |\langle f | \exp(ik \cdot r) e \cdot p | i \rangle|^2. \quad (3.26)$$

En employant les fonctions d'onde de Bloch ($\psi_k = e^{ik \cdot r} u(r)$) on a :

$$|\langle f | \exp(ik \cdot r) e \cdot p | i \rangle| = \int u_f^* \exp [i (k - k_f + k_i) \cdot r] \hbar e \cdot k_i u_i d\Omega + \int u_f^* \exp [i (k - k_f + k_i) \cdot r] \hbar e \cdot p_i u_i d\Omega \quad (3.27)$$

La première intégrale écrite proportionnelle à :

$$\int \psi_f^* \psi_i \exp(ik \cdot r) d\Omega = \sum_j \exp [i (k - k_f + k_i) \cdot R_j] \times \int_{\Omega_c} u_f^* \exp [i (k - k_f + k_i) \cdot r] u_i d\Omega \cong N \int_{\Omega_c} \psi_f \psi_i d\Omega, \quad (3.28)$$

par orthogonalité et en supposant que k est approximativement nul, où nous avons employé :

$$\sum_J \exp [i (k - k_f + k_i) \cdot R_j] = \delta^{k_f - k_i} (N) \quad (3.29)$$

et Ω_c est le volume d'une cellule unité. La négligence de toutes les limites (appelée approximation du dipôle électrique) et après un procédé semblable pour le deuxième terme dans (3.27), nous obtenons :

$$|\langle f | \exp(ik \cdot r) e \cdot p | i \rangle| = N \int_{\Omega} u_f^* e \cdot p u_i d\Omega \quad (3.30)$$

avec $k = 0$ et $k_i = k_f$.

Puisque $k_i = k_f$, nous sommes dans le cas de l'approximation du dipôle électrique. Nous avons alors des transitions optiques directes. La probabilité électrique de transition de dipôle pour l'absorption de photon par unité de temps est :

$$P_{i \rightarrow f}^{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k \frac{E^2 e^2 N^2}{2\omega^2 m^2} \left| \int_{\Omega_c} u_f^* e \cdot p u_i d\Omega \right|^2 \delta [E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \quad (3.31)$$

En effectuant les manipulations ci-dessous, nous trouvons finalement une expression pour le coefficient d'absorption et, par conséquent, la partie imaginaire de la constante diélectrique.

La puissance (par volume unitaire) perdue par le champ, due à l'absorption dans le milieu, est la probabilité de transition par volume unitaire P multipliée par l'énergie de chaque photon.

La puissance perdue est :

$$P\hbar\omega = -\frac{dI}{dt} \quad (3.32)$$

où I est l'énergie /volume.

Cette puissance I peut être exprimée par la relation suivante:

$$-\frac{dI}{dt} = -\frac{dI}{dx} \frac{dx}{dt} = \alpha \cdot I \left(\frac{c}{n} \right) \quad (3.33)$$

avec : $\alpha = \frac{2\omega k_e}{c}$ et $k_e = \varepsilon_2/2n$

$$-\frac{dI}{dt} = \frac{\varepsilon_2 \omega I}{n^2} \quad (3.34)$$

Par utilisation de : $I = \frac{1}{2} n^2 \varepsilon_0 \overline{E^2}$

$$\varepsilon_2(\omega) = P \hbar / \varepsilon_0 \overline{E^2} \quad (3.35)$$

On définit la matrice du moment du dipôle électrique par :

$$|M_{vc}| = \left| \int_{\Omega} u_f^* e \cdot p u_i d\Omega \right| \quad (3.36)$$

A partir de (3.35) (3.36) et (3.31), on obtient donc, pour le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe, ε_2 :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_k |M_{vc}|^2 \delta [E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \quad (3.37)$$

3.3.3 Relations de Kramers-Kronig :

Jusqu'ici, pour discuter des critères de choix des absorbeurs UV de seconde génération, nous avons considéré n et k_e de manière indépendante. Or, comme nous l'avons vu, ils sont la partie réelle et imaginaire de l'indice complexe N , c'est-à-dire deux aspects d'un même phénomène, à savoir la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électrique dynamique. De ce fait, ces fonctions sont reliées par une transformation mathématique appelée Kramer-Kronig [43],[44],[45].

Nous pouvons écrire les relation pour $n(\omega)$ et $k_e(\omega)$ comme suit :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k_e(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (3.38)$$

$$k_e(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.39)$$

où P la partie principale de l'intégrale de *Cauchy*, définie par:

$$P =_a \lim_0 \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.40)$$

De même pour la fonction diélectrique, on utilise la relation de Kramer-Kronig qui relie $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.41)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_k \left(\frac{2}{m \hbar \omega_{cv}} \frac{|M_{vc}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right) \quad (3.42)$$

3.4 Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons fait des rappels théoriques sur les propriétés (électroniques, optiques) des composés chalcopyrites semi-conducteurs. Dans le chapitre suivant, nous allons spécifier nos calculs de ces propriétés pour les trois composés $CuInX_2$ ($X = S, Se, Te$).

QUATRIEME CHAPITRE

Chapitre 4

Etude des propriétés électroniques et optiques des CuInX_2 ($X=\text{S,Se,Te}$) (Résultats et discussions)

Les composés CuInX_2 ($X = \text{S, Se et Te}$) sont des semi-conducteurs cristallisés dans la phase chalcopyrite à la pression ambiante (la phase stable). On peut avoir d'autres phases lors du changement de pression. Dans notre étude, nous nous intéressons au cas idéal ($c = 2a$) de la phase chalcopyrite avec des paramètres expérimentaux. En effet, la majorité de ces alliages sont déjà réalisés expérimentalement avec cette stoechiométrie.

4.1 Détails de calculs:

Nous avons effectué les calculs de structure électronique et de la fonction diélectrique à l'aide du logiciel Wien2k [46]. La base de la fonction d'onde utilisée est composée de fonctions radiales et d'ondes planes. Dans cette méthode la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques centrées sur les noyaux (dites sphères de muffin-tin qui sont remplacées par une fonction radiale) et la région interstitielle située entre les sphères, décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les

électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Cette méthode est appelée « tous électrons » ou « potentiel total ».

L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), dans sa version **LDA** (Approximation de la densité locale) [47] aussi bien que dans sa version **GGA**, (Approximation du gradient généralisé) [48]. Un calcul, nommé (Self-Consistent Field) SCF, des solutions des équations de *Kohn et Sham* est réalisé.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est -à- dire les sphères muffin-tin, avec un moment angulaire de coupure (cutoff) $l_{max}=10$ et en ondes planes dans la région interstitielle ($G_{max}=14$).

Les composés $CuInX_2$ ($X = S, Se \text{ et } Te$) sont cristallisés dans la phase chalcopyrite (figure 4.1) pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants :

- les rayons de muffin-tin (RMTs), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en angstrom (Å).

- le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{min} \times K_{max}$, avec R_{min} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure $K_{max} = 9/RMT$, le RMT est pris comme suit :

RMT (Å)	<i>Cu</i>	<i>In</i>	<i>S, Se, Te</i>
$CuInS_2$	2.41	2.39	2.06
$CuInSe_2$	2.4	2.34	2.0
$CuInTe_2$	2.4	2.34	2.2

4.2 La structure cristalline:

Les trois alliages ternaires $CuInX_2$ ($X = S, Se, Te$) sont des semi-conducteurs qui cristallisent en phase chalcopyrite du groupe d'espace I -42d (D 12). Les coordonnées d'atomes dans chaque cellule des trois composés sont :

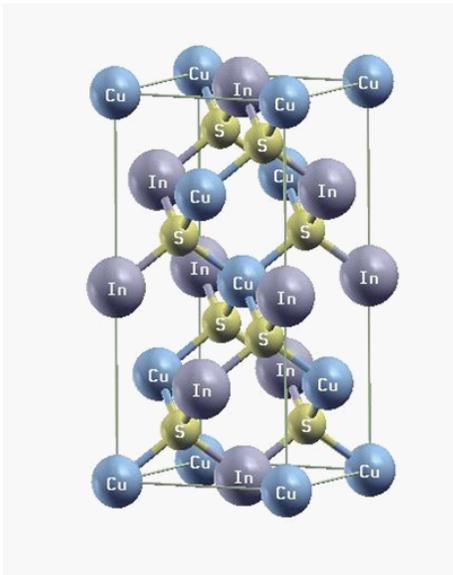
Cu (0, 0, 0); (0, 0.5, 0.25) ;

In (0, 0, 0.5); (0, 0.5, 0.75) ;

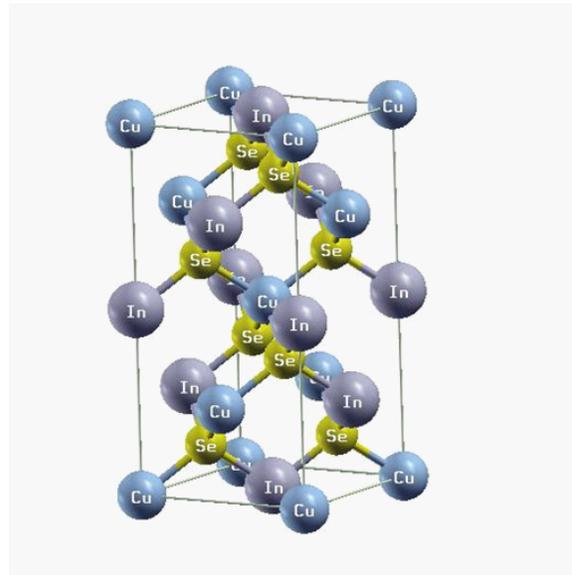
X (0.25, 0.25, 0.125); (0.25, 0.75, 0.125), (0.75, 0.25, 0.875), (0.75, 0.75, 0.875),

Les paramètres de maille des trois matériaux ($CuInS_2, CuInSe_2, CuInTe_2$) sont:

les composant	a(A°)	c(A°)
$CuInS_2$ [49],[50]	5.52	11.04
$CuInSe_2$ [49],[51]	5.78	11.56
$CuInTe_2$ [49],[52]	6.17	12.34



A



B

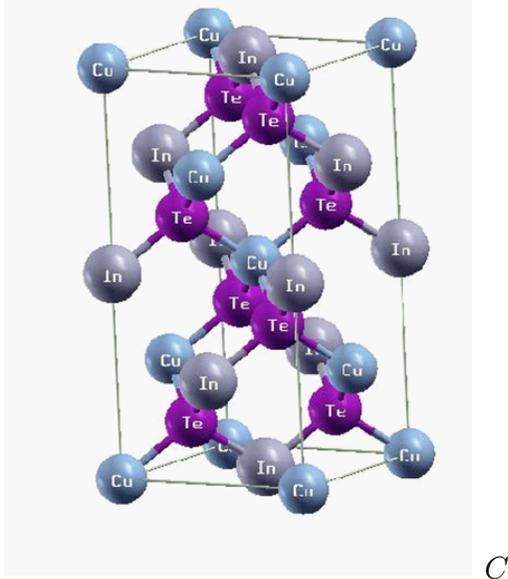


Figure (4.1): La structure cristalline en phase chalcopyrite A: $CuInS_2$, B: $CuInSe_2$ et C: $CuInTe_2$

4.3 Les propriétés électroniques:

4.3.1 Les structures du bandes :

On s'intéresse dans cette partie aux calculs des propriétés électroniques des matériaux $CuInX_2$ ($X = S, Se, Te$) dans le cas idéal ($c=2a$). Les figures (4.2), (4.3), (4.4) montrent les structures de bandes électroniques calculées le long des différentes lignes de la symétrie par l'utilisation **EV-GGA**.

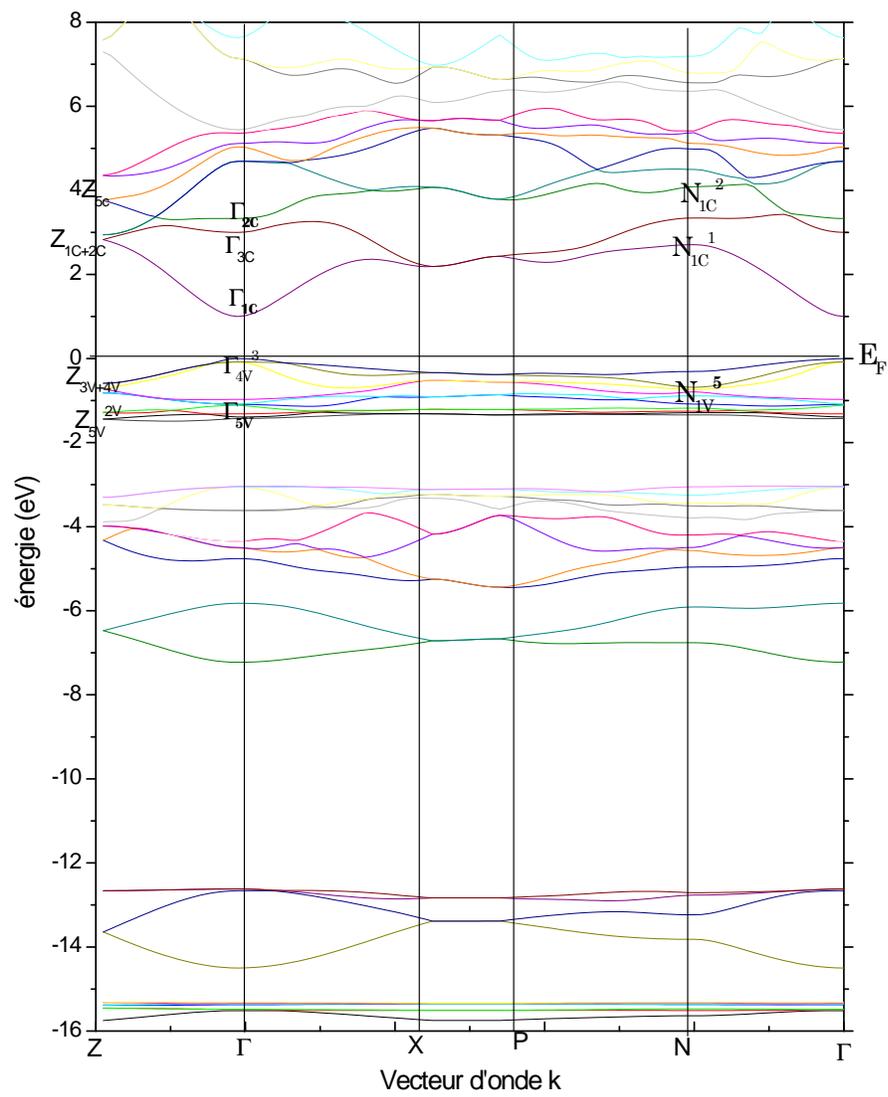


Figure (4.2) : Structure de bande de CuInS₂

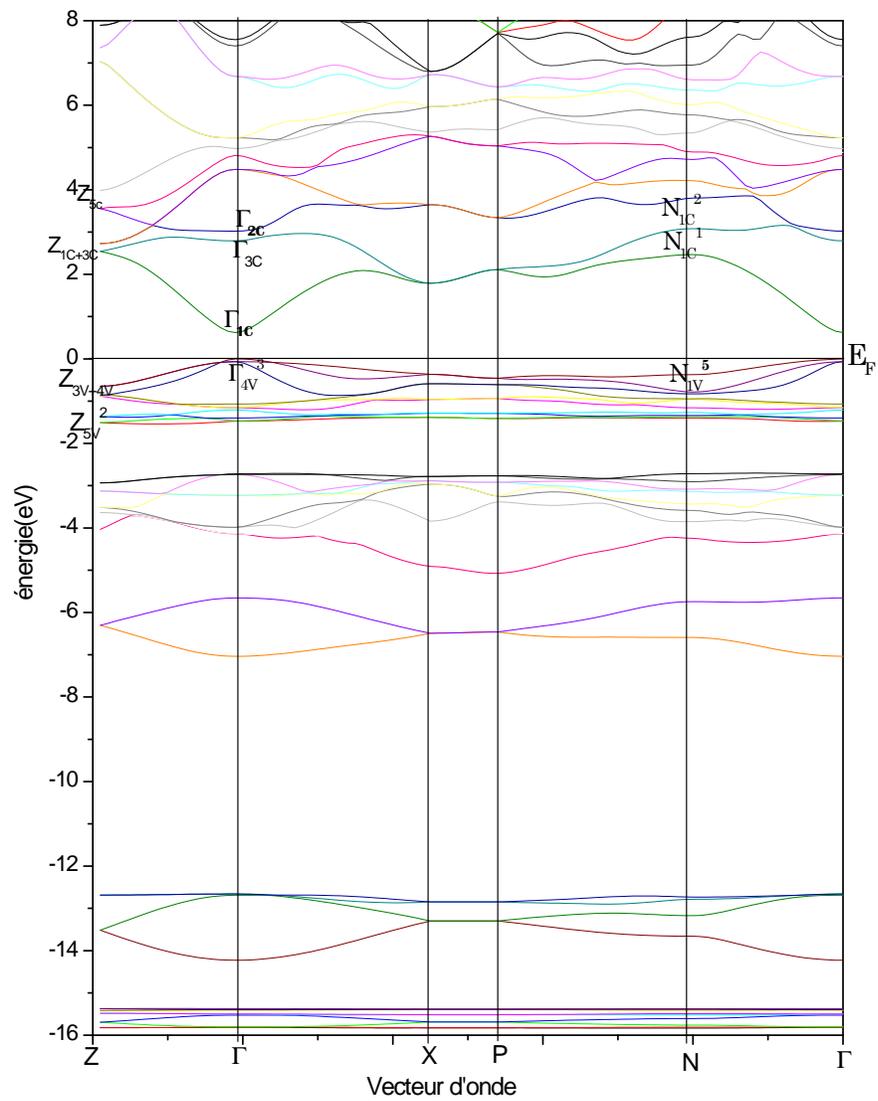


Figure (4.3): Structure de bande de CuInSe₂

Tableau (4.1): Les principales transitions entre BC et BV d'après les structures de bandes des $CuInS_2$, $CuInSe_2$, et $CuInTe_2$.

Energie(eV)	Transition	$CuInS_2$	$CuInSe_2$	$CuInTe_2$
$E_0(A)$	$\Gamma_3^{4v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.0025	0.6219	0.9781
$E_0(B)$	$\Gamma_2^{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	1,129	0,695	1,014
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_3^{5v} \rightarrow \Gamma_{3c}$	3,081	1,687	2,373
$E'(\Gamma X)$	$\Gamma_2^{5v} \rightarrow \Gamma_{2c}$	3,442	2,866	2,544
$E(\Gamma N)$	$N_5^{1v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.522	2,169	1.853
$E(X\Gamma)$	$\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	1,963	1,687	2,302
$E(\Gamma P)$	$\Gamma_3^{4v} \rightarrow P_{1c+3c}$	2,509	2,506	2.370
$E_1(A)$	$N_5^{1v} \rightarrow N_1^{1c}$	3,007	2,654	3,030
$E_1(B)$	$N_{1v}^4 \rightarrow N_1^{1c}$	3.104	3,088	2,700
$E(\Delta X)$	$Z_{3v+4v} \rightarrow Z_{1c+2c}$	3,442	3,115	2,786
$E_2(A)$	$Z_2^{5v} \rightarrow Z_{1c+2c}$	3,018	3,838	3,531
$E_2(B)$	$Z_2^{5v} \rightarrow Z_{5c}$	3,378	4,831	4,555

Tableau (4.2): Valeurs de l'énergie de gap des trois composés calculées avec EV-GGA comparées avec d'autres résultats.

Les composants	$CuInS_2$	$CuInSe_2$	$CuInTe_2$
Eg ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) notre calculs	1.0025	0.6219	0.9781
Eg exp (ev)	1.53 ^{1,4} , 1.55 ² 1.54 ⁵	1.04 ⁴ , 0.96 ⁶ 0.98 ^{3,4} , 0.88 ⁵	1.06 ^{1,7} , 0.99 ⁹ 0.983 ¹²
Autres calculs (LDA)	0.812 ¹¹	0.416 ¹¹ , 0.26 ¹⁰	0.424 ¹¹
Valeurs théoriques	0.01 ⁸ , -0.14 ⁴ ,	0.01 ⁸ , -0.24	0.18 ⁸
Pourcentage d'erreur %	34,5	36	5

¹Réf [53] ²Réf [54] ,^{3,7}Réf[55] ,⁴Réf [56] ,⁵Réf [57],⁶Réf [58] ,^{8,12}Réf [59] ⁹Réf[60]
¹⁰Réf[61] ¹¹Réf[62].

Interprétation :

Nous remarquons que les trois composés CuInS_2 , CuInSe_2 et CuInTe_2 ont le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ c'est-à- dire un gap direct dont les valeurs d'énergie de gap sont affichées dans le tableau (4.2) et sont comparées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

La réduction de l'énergie de gap peut être attribuée au fait que les bandes de conduction se décalent vers le niveau de Fermi (E_f) quand nous remplaçons S par Se ou Te.

Dans les bandes de conduction, l'effet important des états « d » de Cu et le faible effet des états « p » du $X^{\text{ième}}$ atome influent sur la largeur de la bande interdite. La réduction globale de cette bande est due à l'affaiblissement des liens, entre les états d de Cu et les états p de l'atome X (S , Se, Te).

En comparant nos résultats avec les valeurs expérimentales, nous remarquons que nos valeurs d'énergie sont sous-estimées. Nous notons aussi que nos résultats sont plus proches de l'expérience que ceux obtenus par d'autres calculs LDA.

4.3.2 Les densités d'états (DOS):

Nous avons traité les états cuivre Cu_{29} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (la sous couche $3d^{10}$ est stable), d'indium In_{49} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$, de soufre S_{16} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, de sélénium Se_{34} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ et de tellure Te_{52} : $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ comme étant des états de cœur ; et les états Cu ($3d^{10} 4s^1$) In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$) S ($3s^2 3p^4$) Se ($4s^2 4p^4$) et Te ($5s^2 5p^4$) comme étant les états de valence. Les états les plus importants dans chaque atome sont: « d » dans Cu , « s » dans In , et les états « p » dans (S , Se , Te).

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -10 et 10 eV, calculées sont illustrées respectivement sur les figures (4.5); (4.6); (4.7), le niveau de Fermi étant pris comme origine des énergies.

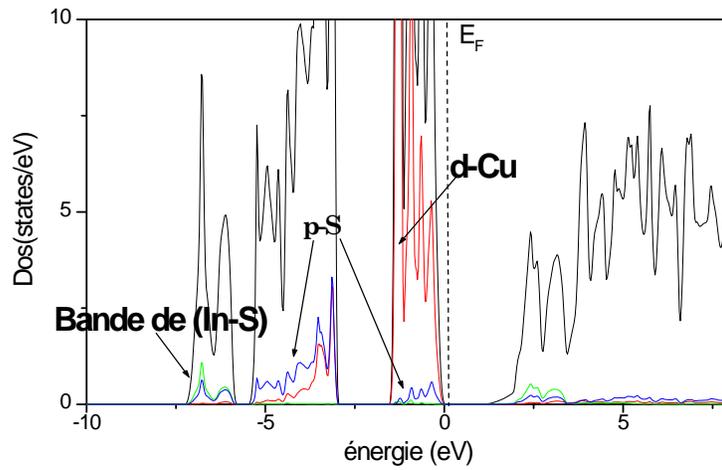


Figure (4.5): Densités d'états totale et partielle de CuInS_2

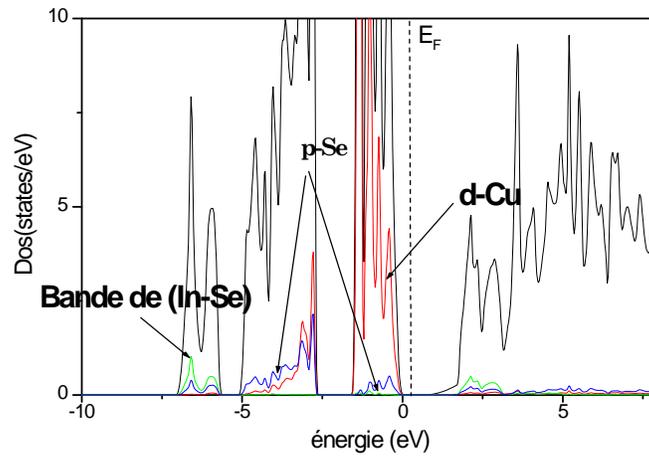


Figure (4.6) : Densités d'états totale et partielle de CuInSe_2

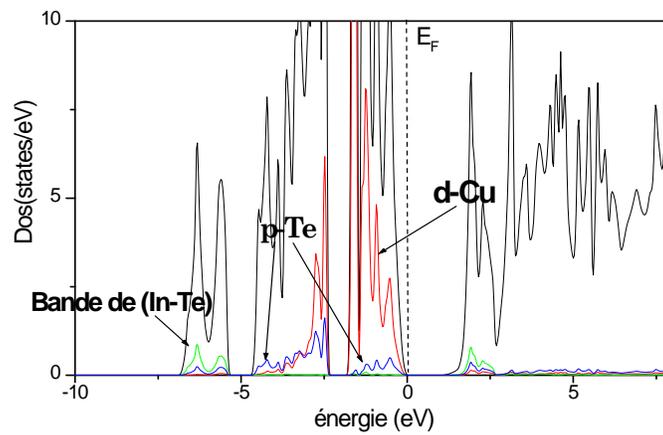


Figure (4.7): Densités d'états totale et partielle de CuInTe_2

Les structure des bandes, et par conséquent DOS (Densités d'états) PDOS (Densités partielle), peut être divisée en six groupes suivant :

- 1-Le plus bas groupe est principalement les états « d » de In .
 - 2-Le deuxième groupe entre -12.0 à -14.0 eV due à des contributions significatives des états $s-X$.
 - 3-Le troisième groupe des bandes entre -6.0 à -7.0 eV est principalement le lien entre les deux atomes $In-X$.
 - 4 -Le groupe des bandes -5.5 eV jusqu'au le niveau de Fermi (E_f) sont les états « d » de Cu avec une certaine contribution des états de $p-X$.
 - 5-La structure électronique de la bande supérieure de valence est dominée par des états $d-Cu$ - et $p-X$. Nous notons que la majeure partie du caractère $d-Cu$ - est concentrée dans la bande supérieure de valence.
 - 6-Le dernier groupe de 0.5 eV jusqu'en haut provient des contributions de $p-X$, de $spd-Cu$, et d'états s , $p-In$.
- Du PDOS, nous notons une hybridation forte entre les états $d-Cu$ et de $X-p$ autour de $-1eV$.

4.3.3 Les densités de charge :

Le calcul de la densité de charge électronique est présenté généralement dans un plan ou selon une direction. Il nous informe sur le transfert des charges et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des trois composés $CuInS_2$, $CuInSe_2$, $CuInTe_2$, nous avons calculé la densité des charges de valence sous forme d'un contour iso-énergétique situé dans le plan (110), (voir les figures (4.8); (4.9); (4.10)). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux *M. Belhadj et all* [61].

Nous remarquons que le contact entre Cu et le XVI ressemble à une liaison mixte (covalente, ionique) (c .à. d, le maximum des charges dessinées plus près du XVI). Les figures prouvent également ce type de liaison mixte (covalentes - ioniques) pour les trois composés.). La liaison covalente est déterminée à partir des dispositions tétraédriques

entre les atomes dans la structure cristalline. Et la liaison ionique due au transfert des charges entre un constituant métallique un constituant non métallique.

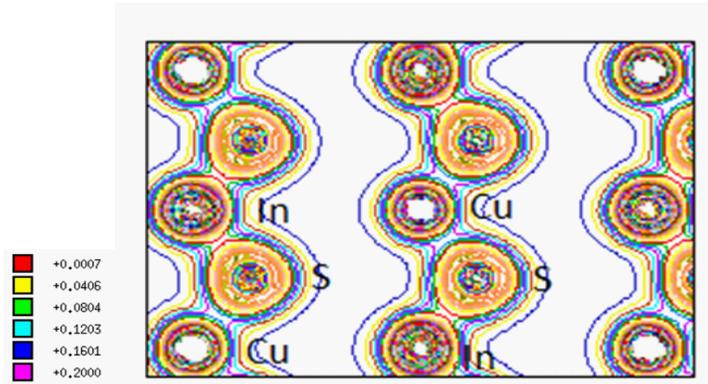


Figure (4.8): La densité de charge de CuInS₂ suivant le plan (110)

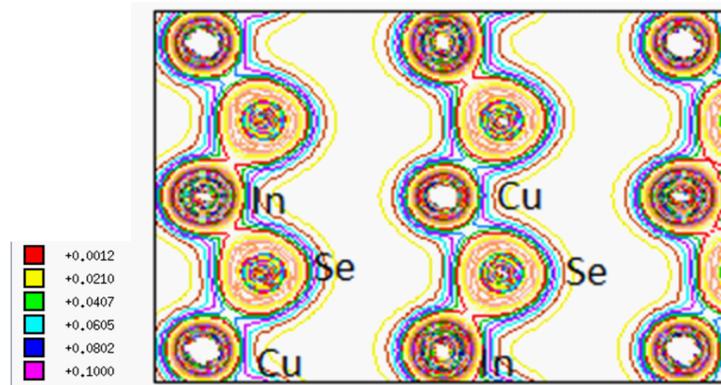


Figure (4.9): La densité de charge de CuInSe₂ suivant le plan (110)

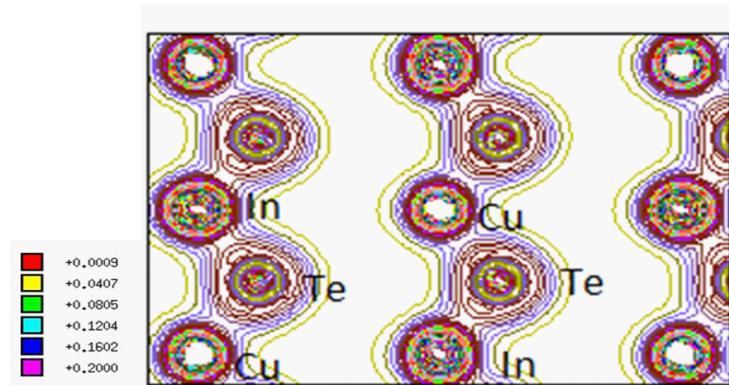


Figure (4.10): La densité de charge de CuInTe_2 suivant le plan (110)

4.4 Les propriétés optiques:

Lorsqu'une onde électromagnétique vient exciter un matériau, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

La structure électronique obtenue nous a permis de calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant l'équation (3.37). Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans **Wien2k** en nous aidant de la figure (4.11).

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, dans le cycle auto-cohérence SCF (Self Consistent Field), le calcul des valeurs propres, E_i , et des vecteurs propres correspondants, $|\varphi_{ik}\rangle$, est effectué pour un très grand nombre de points k (en l'ordre de 2000).

4.4.1 Calcul de la fonction diélectrique complexe:

Puisque les composés étudiés ont la symétrie tétragonale, nous devons calculer deux composantes diélectriques ; l'une, $\varepsilon_2^\perp(\omega)$, correspondant à la composante du champ électrique perpendiculaire à l'axe c et l'autre, $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$, correspondant à celle parallèle à l'axe c, pour caractériser complètement les propriétés optiques linéaires. Les deux grandeurs $\varepsilon_2^\perp(\omega), \varepsilon_2^\parallel(\omega)$ sont les parties imaginaires de la fonction diélectrique. La partie imaginaire rend compte de l'atténuation du système lorsque la fréquence de l'excitation devient trop importante.

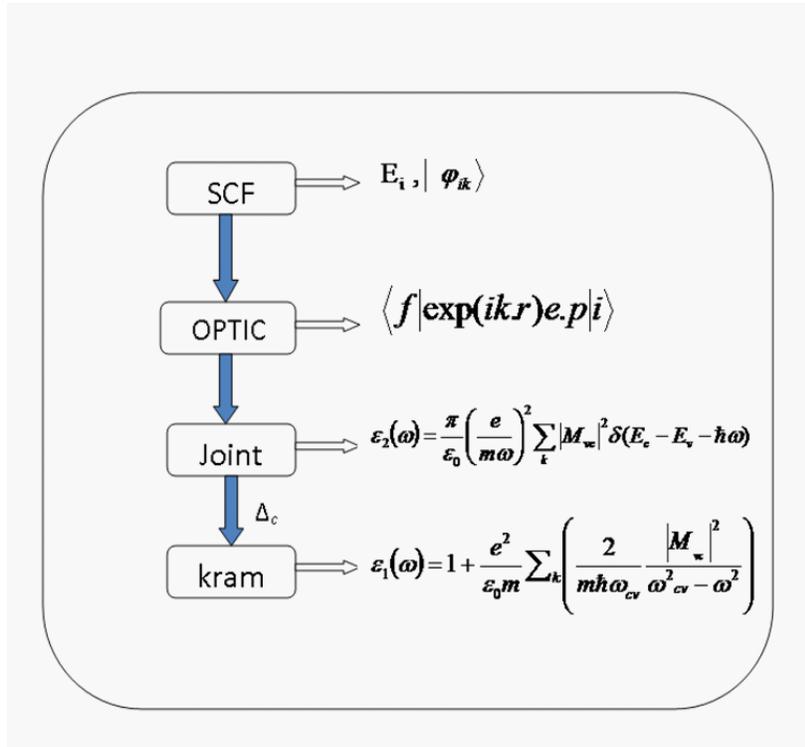


Figure (4.11): Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

La sous-routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison (bande occupée / bande vide), les composantes de la matrice du moment dipolaire $|\langle f | \exp(ik.r)e.p | i \rangle|$, Le calcul des composantes de ε_2 portant sur la zone de Brillouin, est effectué par la sous-routine « joint ».

L'obtention des autres grandeurs, comme n et k_e , nécessite de calculer ε_1 , et donc d'utiliser la formule de **Kramers-Kronig**, (voir paragraphe 3.3.3). Toute fois, lors de notre étude des conséquences de cette relations, nous avons constaté, que les intensités des pics des spectres de ε_2 et k_e évoluaient identiquement. Les études menées à partir des variations d'intensité déterminées sur le spectre de ε_2 sont donc valables pour le spectre de k_e .

Une difficulté vient du fait que le gap est sous-estimé de manière systématique par la méthode *DFT*, ce qui pose déficience lors de l'utilisation de la relation de *Kramers-Kronig* (équation(3.42)), celle-ci contient un terme en $1/E$, avec E l'énergie de transition considérée. Cette déficience peut être contournée par l'utilisation d'un « opérateur ciseau » [63],[64], qui décale les bandes situées au-dessus du niveau de Fermi d'une énergie Δ_c .

L'application de la formule de *Kramers-Kronig* pour le calcul des composantes de ε_1 est effectué par la sous-routine « kram ». C'est à ce niveau nous donnons la valeur de « l'opérateur ciseau Δ_c »; qui est déterminée par la différence entre le gap optique mesuré expérimentalement et le gap optique calculé.

Dans notre calcul nous utilisons les valeurs de l'opérateur ciseau suivantes: 0.507, 0.418, 0.07 pour $CuInS_2$, $CuInSe_2$ et $CuInTe_2$ respectivement. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement lorentzien qui rend compte de l'élargissement expérimental, auquel nous attribuons la valeur 0.02 eV dans nos calculs. Il serait intéressant d'essayer d'identifier les transitions qui sont responsables des pics dans les courbes de $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ et

$\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ avec les transitions existant dans la structure de bande.

Généralement, les transitions dans la réponse optique sont provoquées par les transitions des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces pics, dans les spectres optiques linéaires, correspondent aux transitions dans la structure de bandes. La figure (4.12) montre les principales transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction qui s'identifient à ces pics.

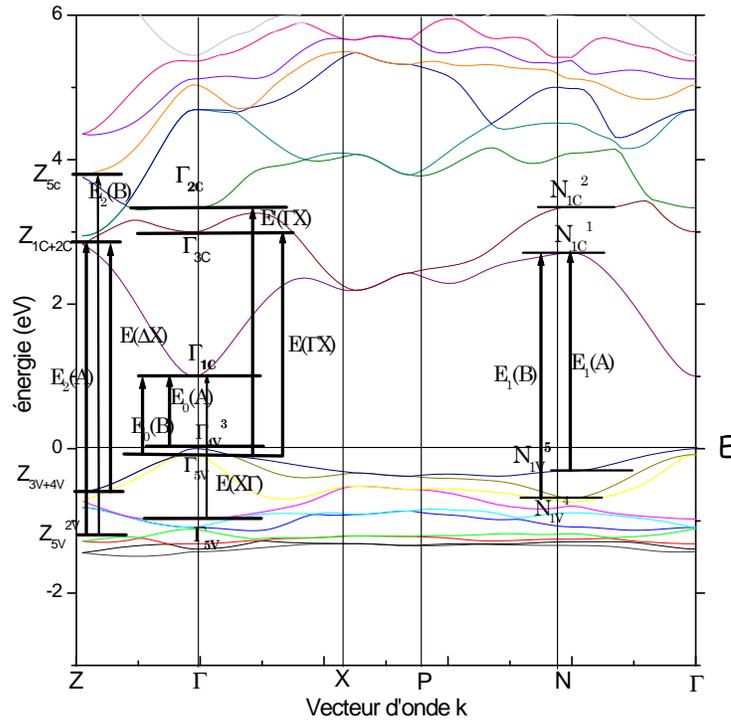


Figure (4-12): Les transitions optiques représentées sur une structure de bande

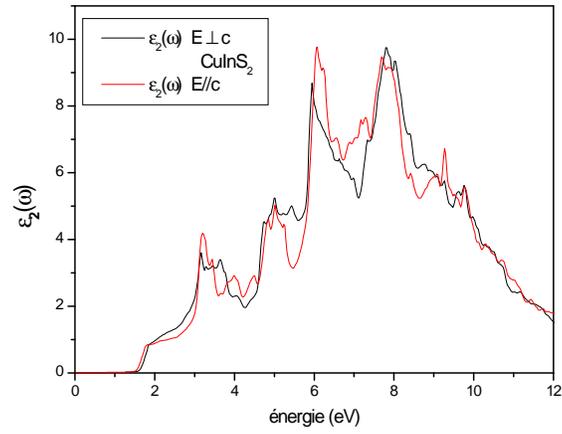


Figure (4.13): La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuInS_2

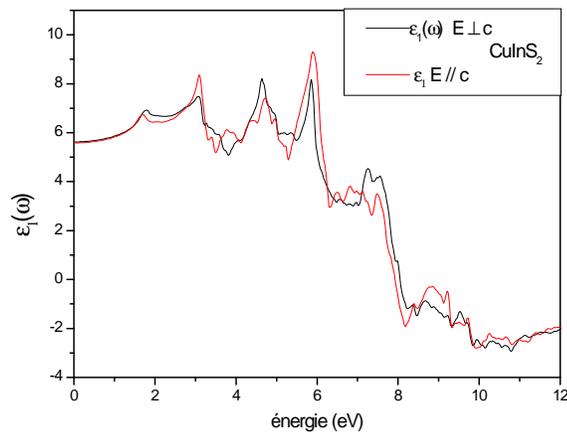


Figure (4.14): La partie réelle de la fonction diélectrique de CuInS_2

Tableau (4.3): Les principales transitions optiques de $CuInS_2$ à partir de la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ selon les deux direction

	Transition	$E//c$ (eV)		$E \perp c$ (eV)	
$E_0(A)$	$\Gamma_{4v}^3 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.527	1.53[53] 1.55[65]	1.527	1.53[53] 1.55[65]
$E_0(B)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.888		1.828	
$E_1(A)$	$N_{5v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	3.227		3.167	
		3.27(1)[67]	3.247[66]	3.27(5)[67]	3.246 [66]
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^3 \rightarrow \Gamma_{3c}$	3,0815	3.099[66]	3.137	2.75(8)[67] 3.087 [66]
$E(X\Gamma)$	$\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	3.64	3.6(1)[67] 3.655[66]	3.64	3.5(1)[67] 3.669[66]
$E_1(B)$	$N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	3.806		3.841	
		3.94(5)[67]	4.053[66]	3.9(1)[67]	4.091[66]
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{2c}$	4.49	4.4(1)[66]	4.47	4.4(2)[66]
$E_2(A)$	$Z_{5v}^2 \rightarrow Z_{1c+2c}$	4.867		4.75 4.7(1)[67]	
		4.8(1)[67]	5.038[66]		
$E_2(B)$	$Z_{5v}^2 \rightarrow Z_{5c}$	5.003	5.09(3)[67]	5.003	
				5.05(3)[67]	5.033[66]

Tout d'abord, nous trouvons que l'énergie de gap $E_0(A)$, associée à la première transition principale, au point Γ , vaut 1.527 eV. Cette valeur, grâce à « l'opérateur ciseau » (Δ_c), approche la valeur expérimentale (1.53 eV).

La deuxième transition principale, d'énergie $E_1(A)$, est celle qui correspond au point N ($N_{5v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$). Les dernières transitions principales sont celles qui correspondent au point Z ou (T) ($Z_{5v} \rightarrow Z_{1c+2c}$) $E_2(A)$.

4.4.2 Coefficients d'absorption et conductivité optique:

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est reliée au coefficient d'absorption et à la conductivité optique :

$$\alpha = \frac{2\omega k_e}{c} = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c}$$
$$\varepsilon_2 = 2nk_e = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$$

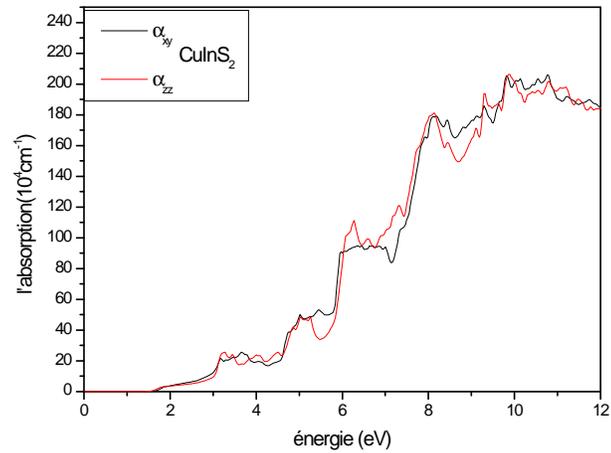


Figure (4.15) : Coefficient d'absorption de CuInS₂

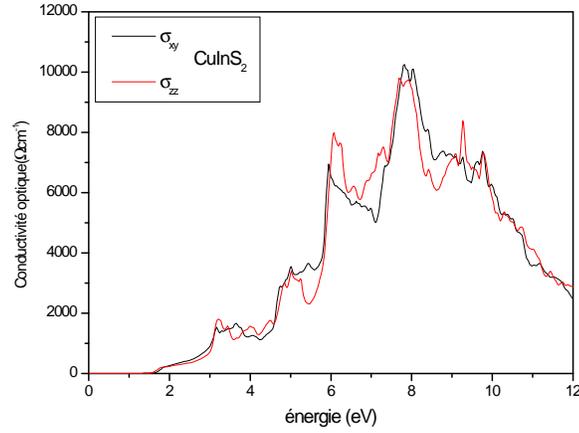


Figure (4.16): Conductivité optique de CuInS_2

Nos calculs du coefficients d'absorption et de la conductivité optique pour deux polarisations ordinaires ($E \perp c$) et extraordinaire ($E \parallel c$) sont rapportées dans les figures (4.15) et (4.16) respectivement pour CuInS_2 . nous pouvons noter que l'absorption très intense due à l'excitations du phonon se produit entre 8 eV et 10 eV et le même intervalle d'énergie qui donne l'importance de la conductivité optique.

4.4.3 Indice de réfraction et réflectivité :

Les quantités $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ peuvent être liées à l'indice de réfraction n mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau.

L'indice de réfraction ordinaire ($E \perp c$) et extraordinaire ($E \parallel c$) et le coefficient d'extinction sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit:

$$n(\omega) = 1/\sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

$$k_e = 1/\sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

Nos calculés d'indices de réfraction et coefficients d'extinction obtenus pour les deux polarisations sont montrés dans les figure (4-17) et (4-18) pour $CuInS_2$.

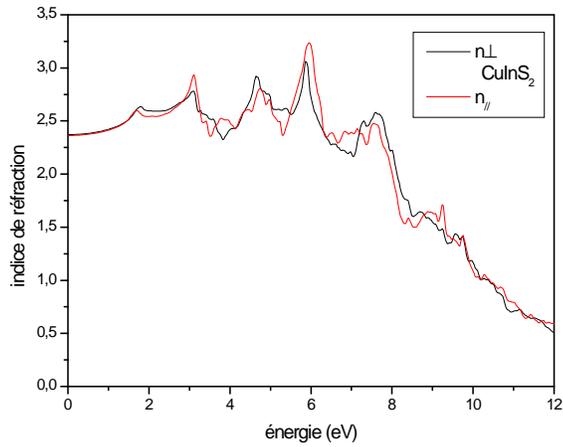


Figure (4.17) : L'indice de réfraction de $CuInS_2$

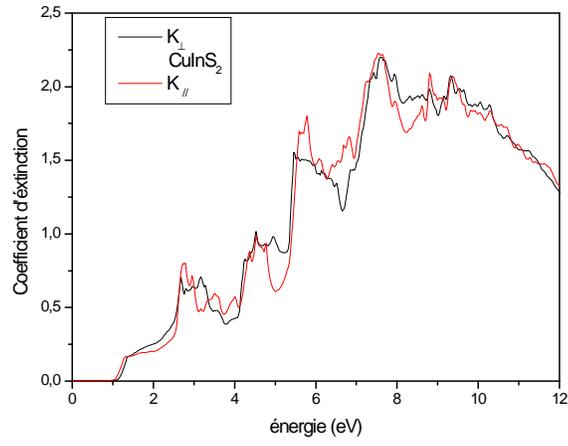


Figure (4.18) : Coefficient d'extinction de CuInS_2

à partir d'indice de réfraction et coefficient d'extinction nous pouvons dériver la réflectivité d'incidence normale :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k_e^2}{(n + 1)^2 + k_e^2} \quad (4.3)$$

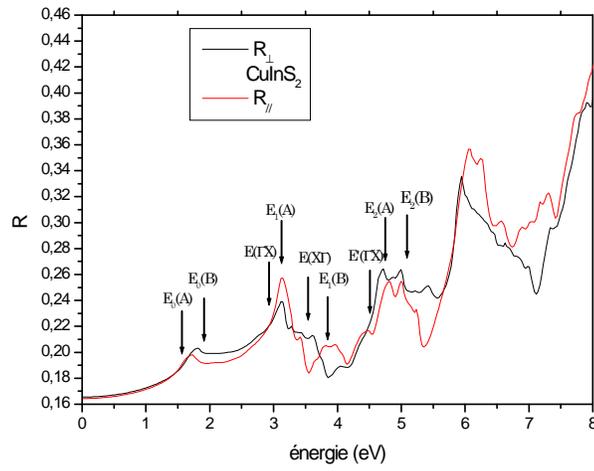


Figure (4.19): Réflectivité de CuInS_2

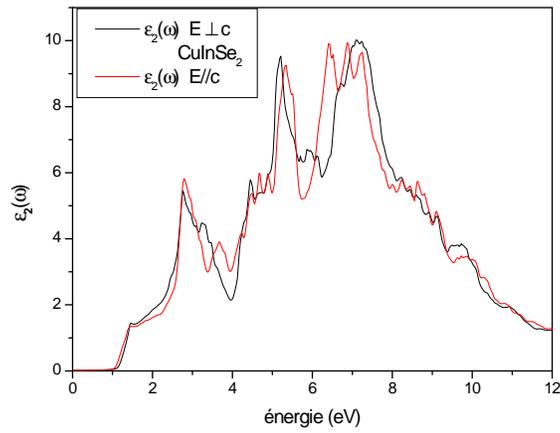


Figure (4.20) : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuInSe_2

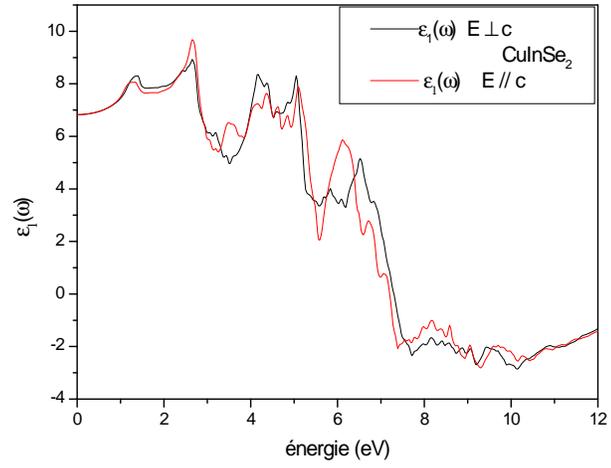


Figure (4.21) : La partie réelle de la fonction diélectrique de CuInSe_2

Tableau (4.4): Les principales transitions optiques de CuInSe₂ à partir de la courbe du $\varepsilon_2(\omega)$ selon les deux direction du champ.

	Transition	$E//c$ (eV)	$E \perp c$ (eV)
$E_0(A)$	$\Gamma_{4v}^3 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.034 1.04[68] 1.038 [58]	1.034 1.04[68] 1.038[58]
$E_0(B)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.41 1.039[68]	1.41 1.039[68]
$E_1(A)$	$N_{5v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	2.816 2.25 [62] 2.82 [69] 2.92[68]	2.781 2.25[61] 2.901[68] 2.92[70]
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^3 \rightarrow \Gamma_{3c}$		2.12 2.4(1)[68] 2.5[70]
$E(X\Gamma)$	$\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	3.165	3.165 3.17[58] 3.24[69]
$E\prime(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{2c}$	4.17	4.17 4, 2(1)[68]
$E_1(B)$	$N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	3.667 3.635 [69] 3.72 [70]	3.585(2) 3.626[69] 3.72 [70]
$E(\Delta X)$	$Z_{3v+4v}^2 \rightarrow Z_{1c+2c}$	3.935 3.45[62] 4.02[67] 4.07 [69]	
$E_2(A)$	$Z_{5v}^2 \rightarrow Z_{1c+2c}$		4, 476 4.85[67] 3.78[61] 4.71[57]
$E_2(B)$	$N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	4.911 4.90[69] 4.85[57] 4.84[65]	

Attribution des transitions optiques :

Les résultats de nos calculs des énergies de transitions $E_0(A)$ et $E_0(B)$, pour les deux directions de E (perpendiculaire, parallèle), sont reportés dans le tableau (4.4) ainsi que les autres transitions, les données expérimentales et d'autres calculs. En inspectant tous les spectres, nous pouvons établir un modèle général pour les transitions optiques. Les transitions $E_1(A)$ et $E_1(B)$ sont aux niveaux des points N, ($N_{5v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$) et ($N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$) respectivement, qui apparaissent dans les deux polarisations.

Dans le cas du CuInSe_2 la transition $E(\Gamma X)$ existe seulement pour la direction $E \perp c$ qui correspondent à de transition indirectes dans le composé binaire. L'ordre des énergies de transition pour notre composé est le suivant : $E(\Gamma X) \langle E_1(A) \langle E(X\Gamma) \langle E'(\Gamma X)$. Les deux transitions d'interbande $E_2(B)$ et $E(\Delta X)$ existent seulement pour la direction $E//c$.

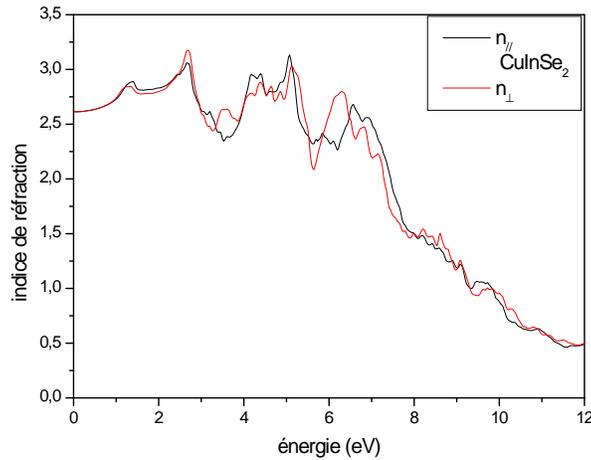


Figure (4.22) : Indice de réfraction de CuInSe_2

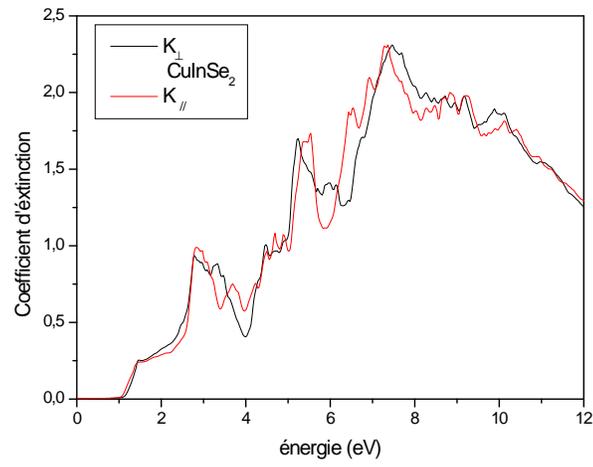


Figure (4.23): Coefficient d'extinction de CuInSe_2

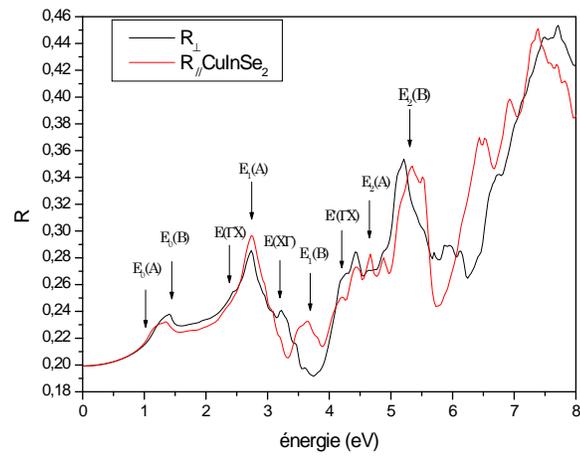


Figure (4.24): Réflectivité de CuInSe_2

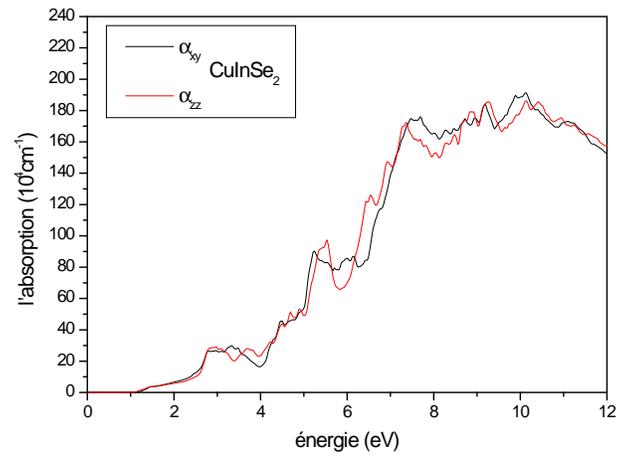


Figure (4.25): Coefficient d'absorption de CuInSe_2

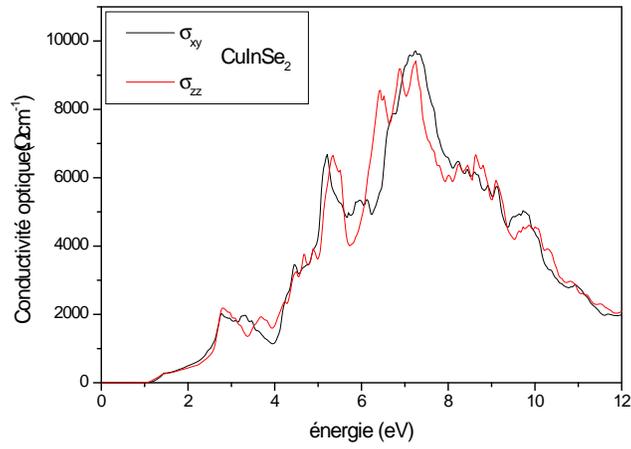


Figure (4.26): La conductivité optique de CuInSe_2

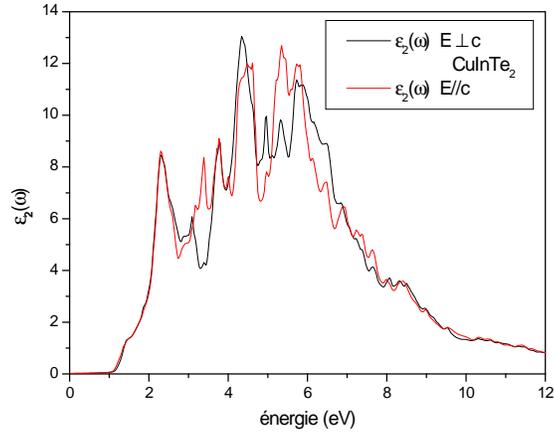


Figure (4.27): La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $CuInTe_2$

Tableau (4-5): Les principales transitions optiques de $CuInTe_2$ à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ selon

les deux directions de E

	Transition	$E//c$ (eV)	$E \perp c$ (eV)
$E_0(A)$	$\Gamma_{4v}^3 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.06	1.06
$E_0(B)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.39	1.39
$E_1(A)$	$N_{5v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	2.304	2.304
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^3 \rightarrow \Gamma_{3c}$	2.47	3.09
$E(X\Gamma)$	$\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	1.45	1.45
$E_I(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{2c}$	3.39	3.40
$E_1(B)$	$N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	3.175	3.088
$E(\Delta X)$	$Z_{3v+4v}^2 \rightarrow Z_{1c+2c}$	3.76	3.79
$E_2(A)$	$Z_{5v}^2 \rightarrow Z_{1c+2c}$	4.01	4.338
$E_2(B)$	$N_{4v}^1 \rightarrow N_{1c}^1$	4.458	4.74(3)

Pour ce composé les résultats sont considérés comme des prédictions.

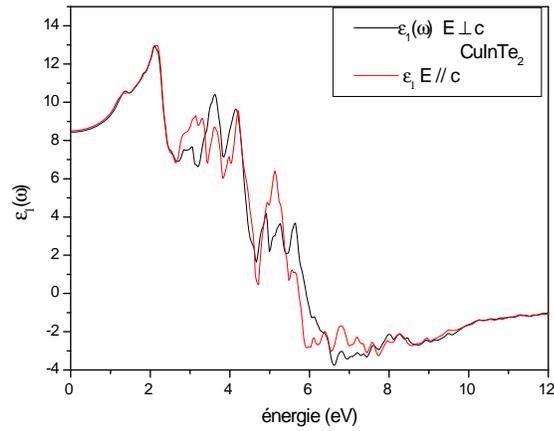


Figure (4.28) : La partie réelle de la fonction diélectrique de CuInTe_2

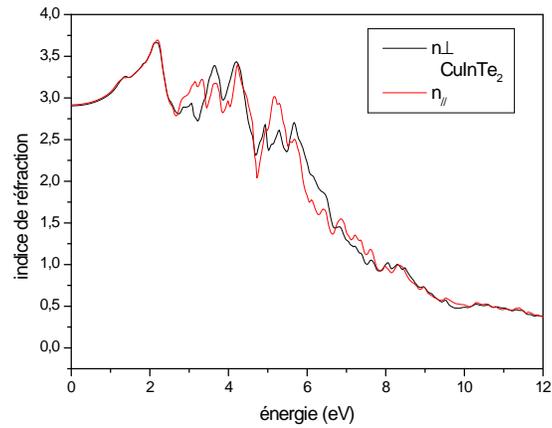


Figure (4.29): L'indice de réfraction de CuInTe_2

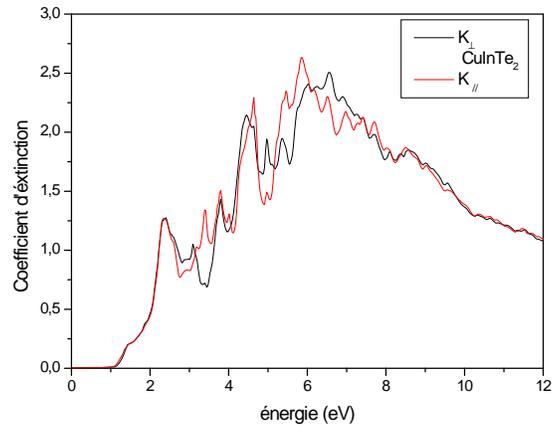


Figure (4.30): Coefficient d'extinction de CuInTe_2

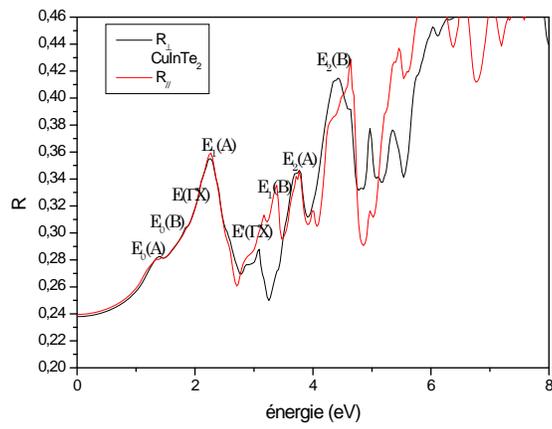


Figure (4.31): Réflectivité de CuInTe_2

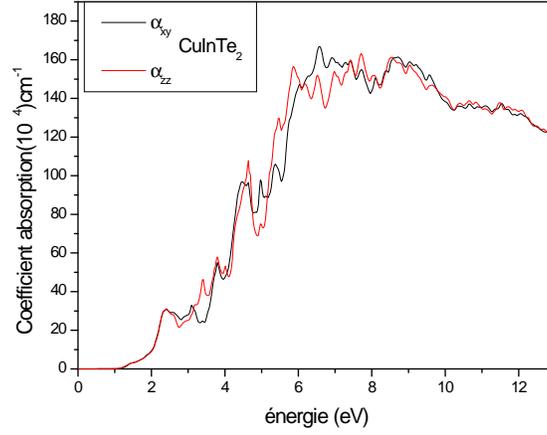


Figure (4.32): Coefficient d'absorption de CuInTe_2

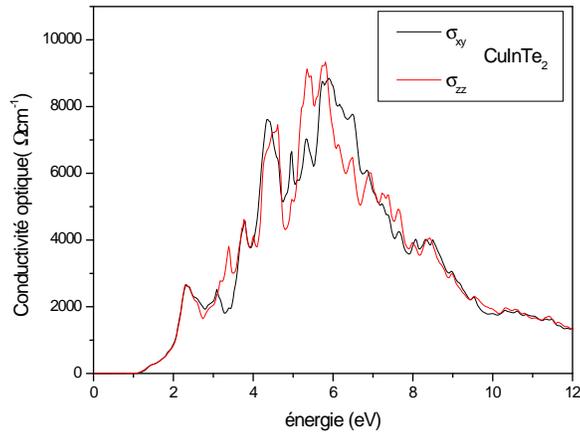


Figure (4.33): La conductivité optique de CuInTe_2

La constante diélectrique statique calculée et les valeurs de l'indices de réfraction sont énumérés dans le tableau suivant.

Tableau (4.6): Constante diélectrique statique calculée, et les valeurs d'indices de réfraction selon les deux directions des trois composés.

Les composés	$\varepsilon_1^{//}(0)$	$\varepsilon_1^\perp(0)$	$n^{//}(0)$	$n^\perp(0)$
<i>CuInS₂</i>	5.589	5.627	2.367	2.372
<i>CuInSe₂</i>	6.836	6.836	2.617	2.652
<i>CuInTe₂</i>	8.522	8.430	2.931	2.906

Ces valeurs nous ont permis de vérifier la relation entre la constante diélectrique et l'indice de réfraction : $n^2 = \varepsilon$

4.4.4 Comparaison entre les trois composés :

Dans tous les spectres, l'énergie de la première transition fondamentale, $E_0(A)$, égale la valeur expérimentale du gap pour les trois composés *CuInS₂*, *CuInSe₂*, *CuInTe₂* égale (1.527 ,1.034 , 1.06) respectivement. La transition $E(\Gamma X)$ apparaît seulement dans le cas de polarisation perpendiculaire pour *CuInSe₂*, tandis que pour les deux autres, elle apparaît dans les deux polarisations. Il existe une deuxième transition fondamentale, $E_1(A)$ permise dans les deux polarisations du champ, de valeurs (3.227, 2.816, 2.304) pour les trois composés *CuInS₂*, *CuInSe₂*, *CuInTe₂* respectivement. Nous remarquons que ces valeurs sont aussi proches des valeurs expérimentales (3.27, 2.82, 2.319). Donc l'application de « opérateur ciseau » donne une bonne amélioration de nos calculs. Les trois composés ont des propriétés optiques semblables : même spectre d'absorption, et une conductivité de *CuInS₂* légèrement supérieure à celles de *CuInSe₂* et *CuInTe₂*. Pour *CuInS₂*, la réflectivité est légèrement inférieure à celle des deux autres.

4.5 Le spectre d'absorption de CuInS_2 :

Nous avons choisi un composé parmi les trois, CuInS_2 , pour tracer le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde :

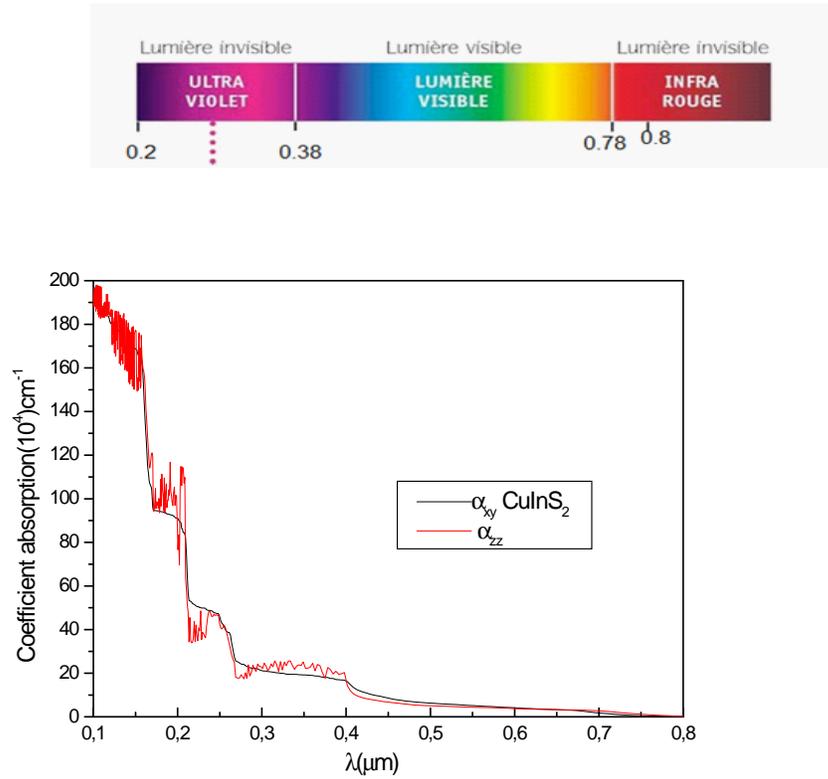


Figure (4.34): Coefficient d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde

Nous remarquons que la région d'absorption de CuInS_2 s'étend sur l'intervalle de longueur d'onde $[0.1\mu\text{m}, 0.81\mu\text{m}]$. Donc, l'absorption s'effectue dans la totalité du spectre UV et le spectre visible.

4.6 Conclision:

D'après cette étude des propriétés électroniques et optiques des trois composés ; $CuInS_2$, $CuInSe_2$, et $CuInTe_2$ nous pouvons conclure que l'importance de ses semi-conducteurs dans application photovoltaïque est due principalement à leur valeurs appropriées du gap direct ainsi qu'à un coefficient d'absorption élevé (de l'ordre de 10^5cm^{-1}) qui balaye une grande partie du spectre lumineux $[0.103 \mu m, 0.826 \mu m]$.

Conclusion Générale.

Conclusion Générale et Perspective

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio, dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour étudier les propriétés électroniques et optiques des trois composés ternaires: CuInS_2 , CuInSe_2 , et CuInTe_2 , l'utilisation d'approximation EV-GGA nous permet d'avoir une bonne amélioration des calculs du gap, surtout pour le composé CuInTe_2 . Elle nous donne des valeurs plus proches des valeurs expérimentales.

L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états et des densités de charge, nous induit à faire les conclusions suivantes :

- Les trois semi-conducteurs (CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2) ont un gap direct au point Γ ; les énergies du gap obtenues sont acceptables par rapport à d'autres calculs LDA .
- Le type de liaisons mixtes covalentes et ioniques existe dans les trois composés.

La deuxième étape de nos calculs a été consacrée à l'étude des propriétés optiques. On calcule la fonction diélectrique complexe et on relie entre ses parties réelle et imaginaire par l'utilisation des relations de Kramers-Kronig.

L'application de «l'opérateur ciseau » a permis d'approximer les valeurs calculées du gap aux valeurs expérimentales.

Et à partir de la détermination de la fonction diélectrique, nous avons déduit les grandeurs optiques (le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction ... etc.) des trois composés.

On a bien démontré, à partir de ces calculs des grandeurs optiques, que ces composés gardent une absorption très élevée de la majeure partie du spectre électromagnétique.

Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre ce travail, où nous étudierons le cas réel ($c \neq 2a$), ainsi que l'influence du dopage de type p et de type n ainsi que les

différents défauts cristallins, sur les propriétés électroniques et optiques des (CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2). On peut citer également, comme perspective, une investigation dans l'effet du dopage et des défauts structuraux sur leurs propriétés magnétiques.

Bibliographie

- [1] : Mémoire de magister : Khadidja KHALDI, "Etude des paramètres physiques des matériaux Photovoltaïques. Cas d'alliage à base de GaAs , Cu(Ga, In)Se₂" université de Tlemcen 2009
- [2] : Contreras, M., Egaas, B., Ramanathan, K., 1999. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. Prog. Photovolt. Res. Appl. Vol 7, p 311.
- [3] : Zanio, K., 1978. Cadmium Telluride: Materials Preparation, Physics, Defects, Applications. Semiconductors and Semimetals, Vol. 13
- [4] : Hedström, and al, 1993. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se/sub 2/thin film solar cells with improved performance. Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville, p. 364
- [5] : J. E. Jaffe and Alex Zunger. Physical Review B 29 (1983): 1882
- [6] : K. Ramanathan, M. A. Contreras, Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, and al Improved performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ Thin-film solar cells, Prog. Photo-

volt: Res. Appl., 11 (2003)

- [7] : Chapitre 6 du Livre :Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications ;Edited by Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov IMEC, Leuven, Belgium.
- [8] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [9] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [10] : W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [11] : E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [12] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] : J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [14] : L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [15] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [16] : J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson; C.Fiolhais,Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

- [17] : J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [18] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [19] : J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin,11(1991).
- [20] : E.Engel,S.H.Vosko,Phys.Rev.B47,13164 (1993).
- [21] : F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [22] : J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8(1965).
- [23] : C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [24] : J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [25] : O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [27] : T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [28] : D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

- [29] : D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [30] : S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [31] : D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [32] : D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [33] : E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [34] : G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [35] : D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [36] : Mémoire de DES : Benzaghoul H et Mostefa Kara S, "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" université de Tlemcen 2009.
- [37] : Hopfield, J. J.: J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 97.
- [38] : M Miller, A MacKinnon, A, Weaire, D: Beyond the Binaries - the chalcopyrite and related semiconductor compounds, in Solid State Physics. Academic Press, 1981.
- [39] : James R. Sites, Tokio Nakada, Hans-Werner Schock, Sigeru Niki, Akira Yamada, Miguel A. Contreras «Research and Development of High-Voltage CIS-Based

Thin Film Solar Cells for Industrial Technology»Aoyama Gakuin University of JAPAN, University of Stuttgart/Hahn-Meitner-Institute of GERMANY, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology JAPAN, Tokyo Institute of Technology of JAPAN, National Renewable Energy Laboratory USA. (March, 2005).

- [40] : C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique II, Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris, 1980.
- [41] : F. Bassani, G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger, Electronic states and optical transitions in solids, Vol. 8, Pergamon Press, 1975
- [42] : Shay J. L. Wernick J. H: Ternary Chalcopyrite Semiconductors: growth, electronics, applications. 1975.
- [43] : livre Solid-State Physics Partie10 Optical Properties of Solids James D. Patterson Bernard C. Bailey
- [44] : C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of light by small particles Wiley-Interscience, New-York, 1983.
- [45] : G. Harbeke, in Optical properties of solids (Ed: F.Abelès), North-Holland,Amsterdam, 1972, p. 23
- [46] : P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria,2001.

- [47] : Perdew J. P. and Wang Y. 1992 Phys. Rev. B 45, 13 244.
- [48] : J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [49] : Pearson WB: Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys
Volume 2. Oxford: Pergamon Press; 1967.
- [50] : Lin.J.L and all:APP.PHYS.Lett;48(1986).
- [51] : Suzuki.K.Kamabra.J.PHY1975.
- [52] : Haut;H,Hess;k:Imst.Phys.(1977).
- [53] : Shay JL, Wernick JH: Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic
properties,and applications. Oxford: Pergamon Press;1975.
- [54] : Tell B, Shay JL, Kasper HM: Phys Rev B 1971, 4:2463.
- [55] : Twaites MJ, Tamlinson RD, Hampshire MJ: Solid State Commun 1977, 23:905.
- [56] : Jaffe JE, Zunger A: Phys Rev B 1983, 28:5822.
- [57] : Poplavnoi AS, Polygalov YI: Izv Akad Nauk SSSR, Neorg Mater 1971, 7:1706-1711.

- [58] : Shay L, Tell B, Kasper HM, Schiavone LM: Phys Rev B 1973, 7:4485.
- [59] : Rashkeev SN, Lambrecht WRL: Phys Rev B 2001, 63:165212.
- [60] : Pamplin BR, Kiyosawa T, Mastumoto K: Prog Cryst Growth Charact 1979, 1:331.
- [61] : M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar revised phys.sol. (b) 241, No. 11, 2516–2528 (2004) May 2004.
- [62] : Ali Hussain Reshak, S Auluck 19 May 2008 PMC Physics B 2008, 10.1186/1754-0429-1.
- [63] : J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phys. Rev. B 5, 5003.
- [64] : Thèse de doctorat , Fabrice GOUBIN, Le 29 septembre 2003, Spécialité : Science des matériaux R. Del Sole, R. Girlanda, Physical Review B 1993, 48, 11789.
- [65] : P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Physical Review B 1999, 60, 7891.
- [66] : N. N. Syrbu, R. V. Cretu, and V. E. Tezlevan, Cryst. Res. Technol. 33, 135 ~1998.
- [67] : M. I. Alonso Ci'enciade Materialsde Barcelona CSIC, 08193 Bellaterra, Spain (Dated: February 1, 2008).

- [68] : M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, Phys. Rev. B 63, 075203 (2001).
- [69] : J. Austinat, H. Nelkowski, and W. Schrittenlacher, Solid State Commun. 37, 285 (1981).
- [70] : T. Kawashima, S. Adashi, H. Miyake, and K. Sugiyama, J. Appl. Phys. 84, 5202 (1998).