

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



كلية التكنولوجيا
FACULTE DE TECHNOLOGIE
قسم الإلكترونيك

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : Electronique
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Réalisé par :

OUANASSI Yamina

CHOUTLA Abir

THEME

**Détermination des propriétés structurales,
électroniques et optiques des composés $ZnO_{1-x}Se_x$
Par CASTEP**

Soutenu devant le jury composé de:

Pr. BENNACER Hamza

Université de M'sila

Président

Pr. BOUCHAMA Idris

Université de M'sila

Rapporteur

Pr. HADJAB Moufdi

Université de M'sila

Examineur

N° D'ordre: 2021/ME02

Année universitaire : 2020 /2021

Remerciements

*Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant
qui nous a donné la force pour réaliser ce travail.*

à exprimer nos remerciements les plus sincères

*à nos encadreurs **Prof. Bouchama Idris***

*pour nous suivre à travers notre travail de mémoire, pour ses conseils
précieux et la compétence
de son encadrement.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous les membres de
Jury, qui ont accepté de nous honorer, de leur présence et de juger
notre travail.*

*Nous remercions tous ceux qui de près ou de loin nous ont
Aidés à la réalisation de ce travail. Egalement tous nos amis avec qui
nous avons divisé tant de
Moments de la vie, et qui nous a aidés à croiser
Certains essais au cours de cette période*



Dédicaces

Nous dédie ce modeste travail à :

A nos mères et A nos pères

*Qui étaient à nous ombre durant toutes les années des études, et qui
sont veillé tout au long de nos vies à nos encourager*

A nos frères et sœurs par leur nom.

A toutes nos familles Choutla et Ouanassi,

Tous qui donnent une contribution de réalisation Dèce mémoire

*A nos encadreurs **Prof. Bouchama Idris.***

A nos amies.

A tous ceux qui nos sont chères.

A tous ceux qui nous aiment.



Liste des Figures

<i>Chapitre I : Propriétés des composées II-VI</i>		
Figure I-1	Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite.	6
Figure I-2	Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p).	8
Figure I-3	Dédoublment et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées: cas isolant	9
Figure I-4	: Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).	9
Figure I-5	Structure de bande d'énergie des Sem atriaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques i-conducteurs: A) gap indirect B) gap direct	11
Figure I-6	Principe de la photoluminescence : $h\nu_{PL} \approx E_{gap}$	12
Figure I-7	Energie de liaison de l'exciton (libre) pour les III-V et II-VI ($m_h^* > m_e^*$).	13
<i>Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i>		
Figure II-1	convergence de E_{cut}	31
Figure II-2	Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte	35
<i>Chapitre III : Résultats de simulation et discussion</i>		
Figure III-1	Structure cristalline Wurtzite du composé ZnO	43
Figure III-2	Structure cristalline Zinc-blende du composé ZnSe	43
Figure III-3	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (7 7 7) utilisant l'approximation GGA	44
Figure III-4	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (7 7 7) utilisant l'approximation LDA	45
Figure III-5	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point K pour Ecut =430, utilisant l'approximation GGA	45
Figure III-6	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point K pour Ecut = 470 utilisant l'approximation LDA.	46
Figure III-7	Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction de l'énergie	46

	coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) utilisant l'approximation GGA.	
Figure III-8	Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) utilisant l'approximation LDA	47
Figure III-9	:Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction du nombre de point K pour Ecut =250 utilisant l'approximation GGA	47
Figure III-10	Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction du nombre de point K pour Ecut =300 utilisant l'approximation LDA	48
Figure III-11	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnO utilisant l'approximation GGA	50
Figure III-12	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnO utilisant l'approximation LDA	51
Figure III-13	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnSe utilisant l'approximation GGA	51
Figure III-14	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnSe utilisant l'approximation LDA.	52
Figure III-15	Structure de bande d'énergie et le gap de ZnO	53
Figure III-16	Structure de bande d'énergie et le gap de ZnSe	54
Figure III-17	Profile de DOS totale des composées ZnSe	55
Figure III-18	Profile de DOS totale des composées ZnSe	55
Figure III-19	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie du composé ZnO utilisant l'approximation GGA	56
Figure III-20	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie du composé ZnO utilisant l'approximation LDA	57
Figure III-21	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie du composé ZnSe utilisant l'approximation GGA.	57
Figure III-22	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie du composé ZnSe utilisant l'approximation LDA	58
Figure III-23	Variation de la conductivité de ZnO en fonction de l'énergie utilisant l'approximation GGA	59
Figure III-24	Variation de la conductivité de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA	59
Figure III-25	Variation de la conductivité de ZnSe en fonction de l'énergie utilisant l'approximation GGA	60
Figure III-26	Variation de la conductivité de ZnSe en fonction de l'énergie utilisant l'approximation LDA.	60
Figure III-27	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour les composées ZnO utilisant l'approximation GGA.	61

Figure III-28	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnO utilisant l'approximation LDA	62
Figure III-29	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnSe utilisant l'approximation GGA	62
Figure III-30	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnSe utilisant l'approximation LDA	63
Figure III-31	Variation de l'indice de réfraction de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA	64
Figure III-32	Variation de l'indice de réfraction de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA	64
Figure III-33	Variation de l'indice de réfraction de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA	65
Figure III-34	Variation de l'indice de réfraction de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA	65
Figure III-35	Variation du constant diélectrique de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA	66
Figure III-36	Variation du constant diélectrique de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA	67
Figure III-37	Variation du constant diélectrique de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA	67
Figure III-38	Variation du constant diélectrique de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA	68
<i>Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces</i>		
Figure VI-1	Schéma équivalent d'une cellule solaire	72
Figure IV-2	la cellule solaire dans SCAPS	73
Figure IV-3	Représentation d'une cellule solaire	74
Figure IV-4	Performances de la cellule solaire avec la couche tampon ZnSe en fonction de l'épaisseur p-CIGS.	77
Figure IV-5	l'épaisseur de ZnSe	79

Liste des Tableaux

<i>Chapitre I : Propriétés des composées II-VI</i>		
Tableau I-1	éléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI	4
Tableau I-2	Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI	6
Tableau I-3	Différence de maille entre couples de petit-grand gap	10
Tableau I-4	Type d'énergie de gap des semi-conducteurs II-VI.	11
Tableau I-5	les différentes propriétés des composés binaires II-VI structure Zinc blende	13
<i>Chapitre III : Résultats de simulation discussions</i>		
Tableau III-1	les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques du composée ZnX(X=O,Se) à base de Zinc	42
Tableau III-2	les valeurs de convergence des ZnO et ZnSe par l'approximation LDA et GGA	48
Tableau III-3	Les valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP des matériaux ZnO et ZnSe	49
Tableau III-4	Les propriétés structurales de ZnO, ZnSe, les paramètre du maille, le Volume et le module de compressibilité B_0 .	52
Tableau III-5	Largeur de la bande interdite calculé ZnO, ZnSe	54
Tableau III-6	Les valeurs des coefficients d'absorption α_0	58
Tableau III-7	Valeurs de la partie réelle du coefficient de conductivité $\sigma(\omega)$	61

Tableau III-8	Valeurs des coefficients de réflectivité R_0 pour les composés ZnO, ZnSe pour deux approximations GGA et LDA	63
Tableau III-9	Valeurs de l'indice de réfraction n_0 pour les composés ZnX (X = O, Se) pour les approximations LDA et GGA	65
Tableau III-10	Valeurs de la partie réelle du constant diélectrique $\epsilon(0)$ pour les composés ZnX (X = O, Se)	68
<i>Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces</i>		
Tableau IV-1	Paramètres physiques des couches ZnO, Se et CIGS donnés par SCAPS	75
Tableau IV-2	Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule	75
Tableau IV-3	Effet de l'épaisseur du ZnSe sur la performance de la cellule	78

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Propriétés des composés II-VI

I. Introduction	4
II. Les semi-conducteurs II-VI	4
III. Propriétés des matériaux semiconducteurs II-VI	5
III.1. Propriétés structurales	5
III.1.1. Structure zinc blende (sphalérite)	5
III.1.2. Structure wurtzite (hexagonale)	6
III.2. Propriétés électroniques et optiques	7
III.2.1. Propriétés électroniques	7
III.2.2. Propriétés optiques	11
a) Absorption fondamentale	11
b) Émission spontanée	12
c) Emission stimulée	12
IV. Applications des semiconducteurs II-VI	14
IV.1. Sources de la lumière	14
a) Diodes électroluminescentes	14
b) Lasers	14
IV.2. Photovoltaïque	14
IV.3. Biologie	14
V. Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs	15
V.1. Recombinaisons radiative et non radiative	15
V.2. Centres de recombinaison et niveaux pièges	15
VI. Propriétés des semiconducteurs II-VI à base de Zinc (ZnO, ZnSe ...)	16
VII. Conclusion	16

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I. Introduction	21
II. Equation de Schrödinger	21
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.2. L'approximation de Hartree-Fock	23
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	24
III.1. principe de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	24
III.2. Théorèmes de Hohenberg et kohn	25
III.3. Les équations de Kohn et Sham	26

III.4.Fonctionnelle d'change-corrélation	28
a) Approximation de la Densité locale (LDA)	28
b) Approximation du Gradient généralisé (GGA)	28
IV.Les implémentations dans un code ondes planes	29
IV.1.Théorème de Bloch	29
IV.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin	30
IV.3. La méthode onde planes.....	30
IV.4. L'énergie de coupure.....	30
V. Méthode de calcul.....	31
V.1. Pseudopotentiels	31
a) Fondements	32
b) Exemple de Pseudo potentiels.....	34
VI. Code de CASTAB.....	36
VII. Conclusion	37

Chapitre III : Résultats de simulation et discussion

I. Introduction	41
II. Propriétés structurales des composés ZnO et ZnSe.....	41
III. Détails des calculs	41
III.1. Paramètre d'entrée	41
III.2. Convergence d'Ecut et NK-point.....	43
❖ Pour le composé ZnO	44
❖ Pour le composé ZnSe	46
III.3. Optimisation de la structure.....	48
III.3.1. Détermination des paramètres de maille.....	49
III.3.2. Optimisation du volume.....	50
IV. Propriétés électroniques.....	52
IV.1. Structures de bands	52
❖ Pour le composé ZnO	53
❖ Pour le composé ZnSe	53
IV.2. La densité d'états électronique.....	54
❖ Pour le composé ZnO	55
❖ Pour le composé ZnSe	55
V. Les propriétés optiques.....	55

V.1. L'absorption	56
❖ Pour le composé ZnO	56
❖ Pour le composé ZnSe	57
V.2. La conductivité	58
❖ Pour le composé ZnO	59
❖ Pour le composé ZnSe	60
V.3. La réflectivité.....	61
❖ Pour le composé ZnO	61
❖ Pour le composé ZnSe	62
V.4. L'indice de réfraction	63
❖ Pour le composé ZnO	63
❖ Pour le composé ZnSe	65
V.5. Fonction diélectrique des composés ZnX (X = O, Se)	66
❖ Pour le composé ZnO	66
❖ Pour le composé ZnSe	67
VI. Conclusion.....	68

Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces

I. Introduction	71
II. La cellule photovoltaïque	71
II.1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	71
III. Cellule solaire en CIGS.....	71
III.1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée.....	71
IV. Schéma équivalent d'une cellule solaire	72
IV.1. Courant de court-circuit	72
IV.2. Tension en circuit ouvert	72
IV.3. Facteur de forme 'FF'	72
IV.4. Rendement.....	73
V. Présentation du logiciel de simulation numérique SCAPS.....	73
VI. Résultats et discussions	74
VI.1. Paramètres des différentes couches	74
VI.2. Effet de l'épaisseur CIGS.....	75
VI.3. Effet de l'épaisseur ZnSe.....	78
VII. Conclusion	80

<i>Conclusion générale</i>	83
Résumé	84

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide et la science des matériaux jouent un rôle très important dans les applications technologiques, ceci ne fera que progresser dans nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteur qui sont rappelons-le à la base de nombreuses technologie de pointe en électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait, leur rôle dans les futures industriels ne cessera dépendre de plus en plus d'importance[1].

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. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

L'oxyde de zinc (ZnO) et le séléniure de zinc (ZnSe), sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [2].

L'objectif principale de notre travail est de faire une étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs ZnX ($X= O$ et Se) du type II-VI, cristallisant dans la phase zinc-blende, dans les conditions normales (pression nulle) et sous l'effet des grandes pressions. Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA (Gradient Généralisé Approximation) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a utilisé la théorie de pseudo potentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudo-potentiel. Aujourd'hui, ces méthodes sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La plupart des méthodes ab-initio sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique [3].

Introduction générale

Le travail que nous allons présenter, dans ce mémoire, comprend quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, on va présenter des généralités sur les matériaux semi-conducteurs et en particulier les matériaux semi-conducteurs de type II-VI.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des outils théoriques utilisés dans notre mémoire. Nous allons présenter également, l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisées (l'approximation de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre démontrés résultats numériques obtenus, a savoir les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs binaires ZnO et ZnSe. L'interprétation et la comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature seront données à chaque résultat obtenu.

Dans le dernier chapitre, nous allons modéliser une structure de la cellule solaire en couches minces, constituée une fenêtre optique à base de ZnO, une couche tampon à base de ZnSe et une couche absorbante à base de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS).

Enfin, on va terminer le mémoire par une conclusion générale avec quelques perspectives.

Référence

- [1] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes, 2000.
- [2] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebalddand T. Voss, Phys .Stat. Sol, B 234, 70 (2002)
- [3] Soumia LARDJANE, "étude des propriétés structures, électronique et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt", Thèse de Doctorat, 2013.

Chapitre I

Propriétés des composés II-VI

I. Introduction

Depuis longtemps, les matériaux semi-conducteurs sont étudiés et leurs propriétés physiques sont en général très bien connues. Une investigation plus profonde de la physique de ces matériaux nécessite des structures de plus en plus sophistiquées. Dans le domaine des semi-conducteurs, dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans le développement et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. Dans ce chapitre, on va présenter des généralités sur les matériaux semi-conducteurs et en particulier les matériaux semi-conducteurs de type II-VI [1-5].

L'étude des matériaux II-VI à grand gap en particulier ZnSe ont été initiées dans le but de réaliser des dispositifs émettant dans le bleu et du proche ultraviolet pour le stockage de l'information et dans la gamme du spectre visible en vue d'application pour l'affichage [6] d'autres études sont orientées vers le domaine des cellules solaires à haut rendement.

II. Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau I-1). **Tableau I-1:** éléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI [7].

Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne
I A-B	II A-B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement [8].

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente, notre étude est basée sur les composés II-VI à base de zinc (ZnS, ZnSe, ZnTe), et ces alliages, qui fonctionnent dans la gamme des longueurs d'onde visible jusqu'à l'ultraviolet.

III. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI

III.1. Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types: la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à la température ambiante [9]. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [10]. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le Tableau I-2.

III.1.1. Structure zinc blende (sphalérite)

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) (Zn, Cd, Hg) et B(VI) (O, S, Se, Te); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (n°216).

Les atomes du type II (Zn, Cd, Hg) sont situés en: $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI (O, S, Se, Te) en: $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$ [11]. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure I-1).

Tableau I-2: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [9].

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite a(Å)	Wurtzite a(Å) c(Å)	
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.25
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.007
CdTe	6.482	4.583	7.484

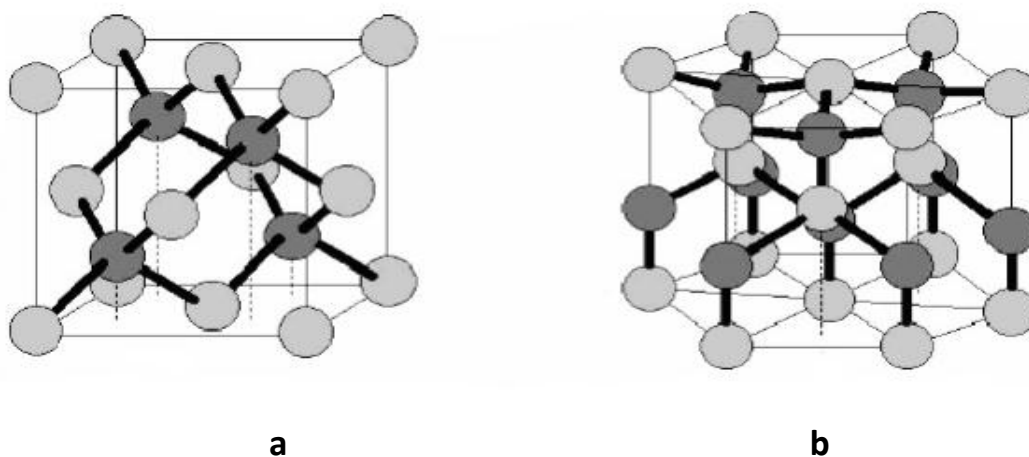


Figure I-1: Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI

(a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite [12].

III.1.2. Structure wurtzite (hexagonale)

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II (Zn, Cd, Hg) est entouré de quatre atomes de type VI (O, S, Se, Te) disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure I-1). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal

P63mc ; n°186[13]. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : (0,0,0) et $(2/3, 1/3, 1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2+u)$, avec : $u = 3/8$.

III.2. Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence telle que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et anti liantes) (Figure I-3). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s, px, py, pz) donne naissance aux bandes d'énergie (Figure I-2). Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti liantes.

Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap du semi-conducteur [14].

III.2.1. Propriétés électroniques

a) Structure des bandes d'énergies

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [15]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [16].

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (Figure I-2) [17].

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

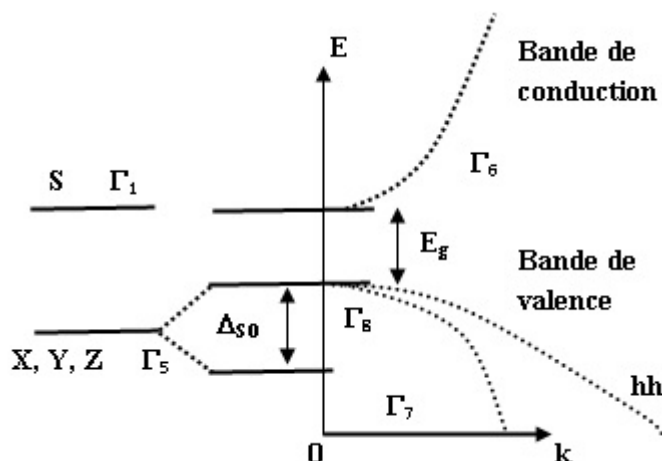


Figure I-2: Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif(en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p).

Le cristal n'est rien d'autre qu'une gigantesque molécule. Considérons d'abord deux atomes, identiques pour simplifier, possédant chacun 4 électrons de valence, tel l'atome de silicium ($[\text{Ne}]3s2p^2$). Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence (liaison covalente), lève la dégénérescence en énergie des orbitales s et p en orbitales liantes (abaissées) et antiliantes (rehaussées) (cf. Fig. I-2) dans le cas d'un isolant.

Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé: orbitales $p_{X,Y,Z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s antiliante (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe T_d). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie ('gap')[18].

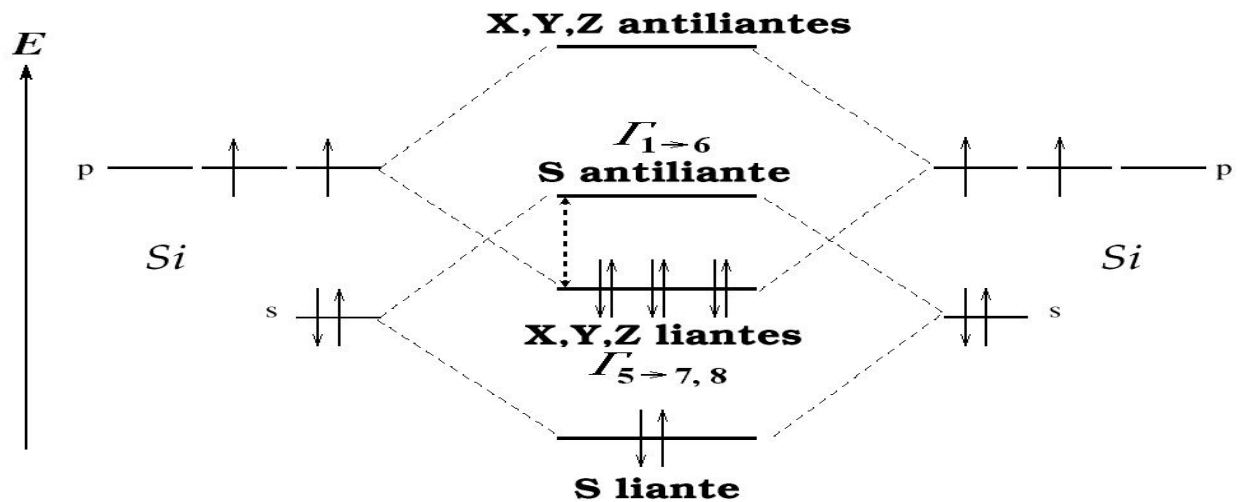


Figure I-3: Dédoublment et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre). Les orbitales sont saturées: cas isolant [18].

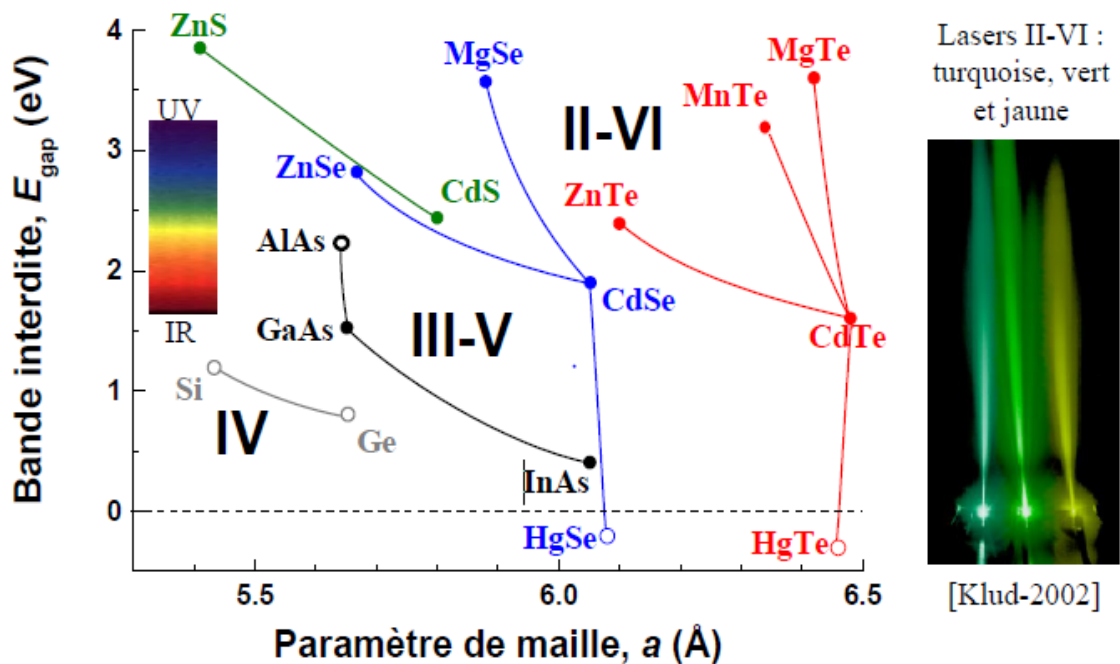


Figure I-4: Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux) [18].

La Figure I-4 reporte les énergies de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques-uns des systèmes cubiques des trois grandes familles de semi-conducteurs: IV, III-V et II-VI. On constate qu'à mesure que l'ionicité augmente, les gaps croissent eux aussi. Les II-VI luminescent tous dans le visible (à l'exception des semi-métaux HgSe et HgTe et ce à cause de l'atome lourd de mercure, $Z = 80$): de l'ultraviolet avec MgTe (au sujet duquel plane une petite incertitude sur le gap: entre 3,3 eV [Liu-02] et 3,6 eV [Hart-96]) jusqu'au rouge avec CdTe voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure (en se servant du fait

que CdTe et HgTe aient quasiment le même paramètre de maille, respectivement 6,4810 Å et 6,4611 Å). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellures ont trouvé leur principale application (...militaire). Quant au visible, les récentes diodes électroluminescentes ('LED') vertes à base de ZnTe [Chan-01] et diodes lasers jaune-vertes à base de ZnSe [Klud-02] sont en passe de conquérir un marché encore vierge puisqu'au contraire du rouge et du bleu il n'existe pas encore de diodes lasers commercialisées dans la gamme des 550~590 nm [18].

Autant pour la réalisation de ces dispositifs à base de puits quantiques on cherche à accorder les paramètres de maille des couches successives, afin de limiter les contraintes donc les défauts, autant pour induire la formation des boîtes quantiques on compte sur la brusque relaxation des contraintes pour spontanément provoquer la transition d'une couche plane en des îlots auto-assemblés de taille nanométrique. C'est ainsi que les couples de binaires fortement désaccordés en maille sont de très bon candidats pour former des boîtes cf. Tableau I-3[18].

Tableau I-3: Différence de maille entre couples de petit-grand gap

$a_{\text{petit gap}} - a_{\text{grand gap}} = \Delta a \text{ (pm)}$	
CdTe	ZnTe +37,7
CdSe	ZnSe +38,4
CdS	ZnS +41,5
InAs	GaAs +40,5
Ge	Si +22,7

b) Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{K} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{K} on dit que les semi-conducteurs est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de K différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

La distinction entre les matériaux semi-conducteurs à gap direct et indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [14].

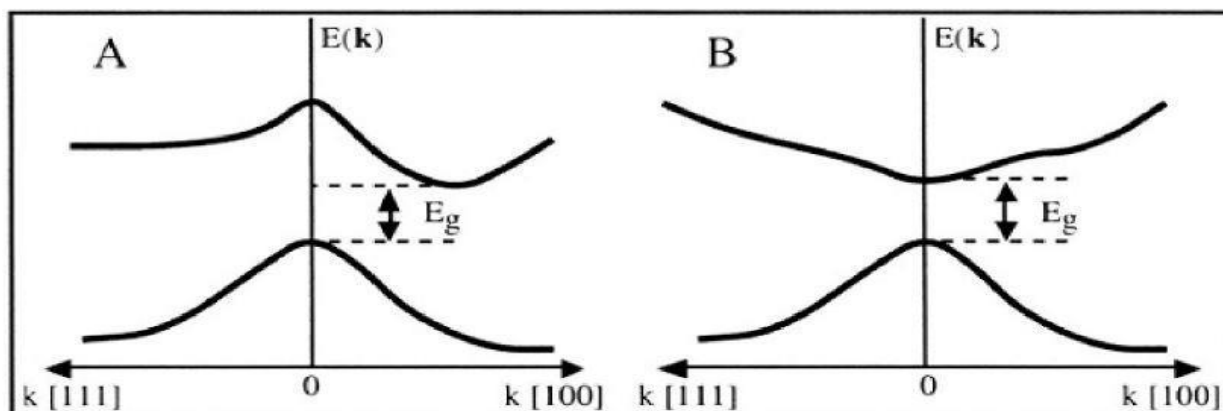


Figure I-5: Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs: A) gap indirect B) gap direct [19].

III.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus:

Tableau I-4: Type d'énergie de gap des semi-conducteurs II-VI.

Semi-conducteur	Type de gap d'énergie
ZnO	Direct
ZnSe	Direct
ZnTe	Direct
ZnS	Direct

a. Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a absorption [14].

b. Émission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée[14].

c. Émission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée [14]. La méthode d'investigation des propriétés optiques mise en œuvre dans ce travail a été la photoluminescence (PL). Elle consiste à exciter le semi-conducteur en y créant, grâce à des photons d'énergie supérieure au gap (laser Ar+ ou saphir: Ti doublé), des paires électron-trou(N.B. aucun électron n'est 'créé' ; les photons absorbés transfèrent leur quantité de mouvement aux électrons de la bande de valence envoyés sur celle de conduction ; les lacunes électroniques de la bande de valence constituent alors les trous, d'où des paires). Ces paires relaxent ensuite leur énergie excédentaire en interagissant avec le réseau cristallin (via les phonons) jusqu'aux niveaux d'énergie les plus bas sur lesquels elles se recombinent radiativement (cf. Figure I-6) [18].

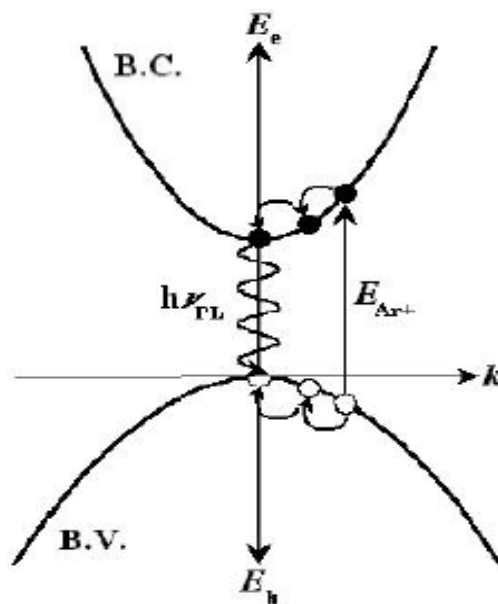


Figure I-6:Principe de la photoluminescence : $h\nu_{PL} \approx E_{gap}$ [18].

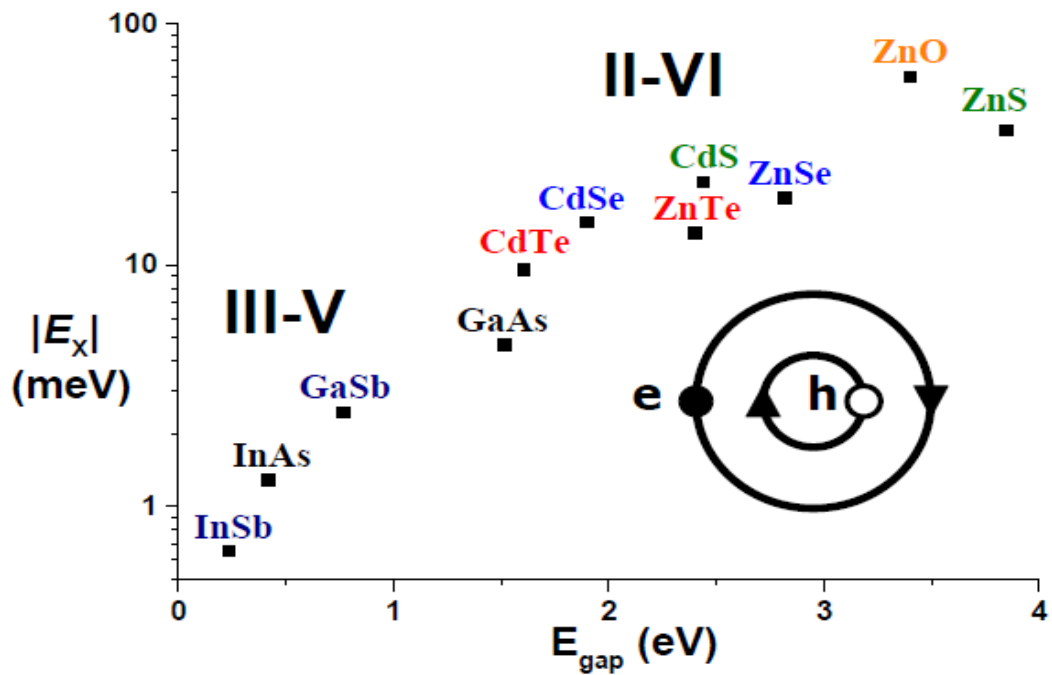


Figure I-7: Energie de liaison de l'exciton (libre) pour les III-V et II-VI ($m_h^* > m_e^*$).

Tableau I-5: les différentes propriétés des composés binaires II-VI structure Zinc-blende[20].

propriétés	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
$a[A^\circ]$	$a=3.2495, c=5.2069$	5.410	5.573	6.101
$E_g[ev]$	3.4	3.765	2.704	2.276
$e\chi[ev]$	4.1	3.9	4.09	3.5
$\Delta s_0[ev]$	0.60	0.067	0.42	0.97
m_e^*/m_0	0.24	0.28	0.17	0.15
m_{hh}^*/m_0	0.59	1.76	1.44	1.27
$\mu_e[cm^2/Vs]$	2000	230	400	1500
$\mu_h[cm^2/Vs]$	5-50	40	110	102

IV. Applications des semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical [14].

IV.1. Sources de la lumière

a) Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique[14].

b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante[14].

IV.2. Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [21] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet commença à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restent trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [22]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO_2 .

IV.3. Biologie

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescentes pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le groupe d'Avisos effectua la

première expérience sur l'emploi en biologie de nano agrégats semi-conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [14].

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [23].

V. Phénomène de recombinaison dans les semi-conducteurs

V.1. Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs: la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme:

- La recombinaison par effet Auger : l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude.
Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.
- La recombinaison exciton que: c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.
- La recombinaisons photonique: dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau[14].

V.2. Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou.

Dans les semi-conducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de Recombinaisons. Les deux cas de figure suivants peuvent se présenter:

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.
- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction [14].

VI. Propriétés des semi-conducteurs II-VI à base de Zinc (ZnO, ZnSe ...)

La première caractéristique que l'on peut donner du ZnSe est qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, d'une valeur de $E_g = 2.7$ eV à 300°K. Le ZnSe contribue dans la conception de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires en film mince, les photo-détecteurs bleu-UV, lentille (pour les lasers IR), miroir diélectrique, il est aussi utilisé comme absorbant saturable pour les lasers impulsions grâce à sa valeur de photo-résistivité importante [24-26]. Le ZnSe et les semi-conducteurs II-VI en général, peuvent être utilisés pour la réalisation de semi-conducteurs dilués magnétiques qui présentent des propriétés ferromagnétiques ou antiferromagnétiques suivant la nature du dopant [27-30]. Ils peuvent être ainsi appliqués dans le domaine de la spintronique.

Le séléniure de zinc cristallise dans le système cubique zinc-blende. Chaque atome de Zn (Se) est entouré de 4 atomes de Se (Zn) voisins formant un tétraèdre régulier. Il cristallise aussi dans la forme wurzite (hexagonale) mais elle est moins stable à la température ambiante [31].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de large gap valeur de $E_g = 3.765$ par conséquent transparent [32,33] ZnO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: varistances (dispositifs électroniques en céramique poly cristallins avec des caractéristiques courant-tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension [34]. ZnO peut également trouver de applications en optoélectronique, cathodo luminescence [35], photoluminescence [36,37], électroluminescence [38]; comme sonde de produit chimique dans la couche mince [39], et comme matériel piézoélectrique [40]. ZnO montre un grand degré de photoconductivité [41].

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté certaines propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs II-VI et nous nous sommes concentrés sur les semi-conducteurs à base de zinc (ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe).

Lorsqu'on sait qu'il contient un gap direct [42] tel que l'oxyde de zinc (ZnO) et le séléniure de zinc (ZnSe), ce qui confère au semi-conducteur II-VI des propriétés permettant

la production de dispositifs électroniques et optiques tels que la diode laser jaune-verte ZnSe sont exemples de luminescence dans le visible [43].

Références

- [1] S. Saib, N. Bouarissa, Phys. Stat. Sol. B 244,1063(2007)
- [2] F. Mezrag, W. Kara Mohamed, N. Bouarissa, Physica B 405,2272 (2010)
- [3] N. Bouarissa, Infrared Phys. Technol. 39,265 (1998)
- [4] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, J. Lumin. 135,243 (2013)
- [5] L. Hannachi, N. Bouarissa, Superlattice. Microstruc. 44,794(2008)
- [6] C.G.Van walle ‘wide –Bande –Gap Semi-conductors’ North Holland , Amsterdam (1993)
- [7] BENGHABRIT Siham ‘Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bainchimique CBD pour application photovoltaïque’, Thèse de doctorat présenté LMD enphysique, université «Mohamed BOUDIAF » d’Oran (24/06/2015)
- [8] S.Lamraoui et H.Lamraoui ‘ Piézoélectricité et constantes de couplage électromécaniques des semi-conducteurs de type II-VI’ Thèse de Mastre Académique (27/09/2020)
- [9] T. Desrues, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière, Thèse de doctorat, université de Lyon, (2009)
- [10] C. Kittel – Physique de l’état solide, Dunod Paris (1983)
- [11] M. Wautelet, Techniques de l’ingénieur - RE 19-1 (2004)
- [12] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat.Chem And Phys. 68,22 (2001)
- [13] Maïlys Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, thèse de doctorat, L’institut national des sciences appliquées de Lyon, (2012)
- [14] Badr-Eddine Nabil BRAHMI ‘ Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc’ thèse de doctort (13/06/2013)
- [15] A.S. Povarenkh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972)

- [16] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg .archives-ouvertes.fr(1995)
- [17] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003)
- [18] Frank Tinjod ‘‘Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques ‘‘ (04/11/2003)
- [19] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)
- [20] A. Seghiri et M. Selikh ‘‘Etude par simulation des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés II-VI pour des applications photovoltaïques ‘‘Mémoire de Master (2019)
- [21] M. Graetzel, Coord. Chem Re. 111,167 (1991)
- [22] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6,999 (2003)
- [23] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004)
- [24] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, K. Kim, J. Yi, Physica B, **358**, 27 (2005)
- [25] B. Xiang, H.Z. Zhang, G.H. Li, F.H. Yang, F.H. Su, R.M. Wang, J. Xu, G.W. Lu, X.C. Sun, Q. Zhao, D.P. Yu, Appl. Phys. Lett. **82** (19), 3330 (2003)
- [26] A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, Material Chemistry and Physics, **106**, 215 (2007)
- [27] M. Jouanne, J. F. Morhange, E. Dynowska, E. Lusakowska, W. Szuszkiewicz, L.W. Molenkamp, G. Karczewski. Journal of Alloys and Compounds, **382**, 92 (2004)
- [28] W. Mac, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten, Y. Shapira, M. Demianiuk, Phys. Rev. B, **50**, 14144(1994)
- [29] J. E. Williams, V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, R. P. Camata, and S. B. Mirov, Opt. Express, **18**(25), 25999 (2010)
- [30] N. Myoung, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov, Opt. Lett. **36**(1), 94, (2011)
- [31] C.X. Shan¹, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, Nanotechnology, **17**, 5561 (2006)
- [32] www.crhea.cnr.fr/crhea/zno-opto_spin.htm.
- [33] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, pp. 15–18, Aug (2000)
- [34] G. D. Mahan, J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825–3832, July (1983)

- [35] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 1188–1195, Mar (1978)
- [36] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 65, pp. K131–K134, (1981)
- [37] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. (1998)
- [38] S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 9, pp. 1759–1760, (1981)
- [39] J. Muller and S. Weibenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 349, pp. 380–384, (1994)
- [40] B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 188–190, Aug (1974)
- [41] Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University (2003)
- [42] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993)
- [43] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003)

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de
Densité (DFT)

I. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudos potentiels seront décrits [1].

II. Equation de Schrödinger

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2].

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

Avec H : l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, Electrons). Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'hamiltonien s'écrit [3]

$$H_{\text{totale}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II-2})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (est l'énergie cinétique des électrons)} \quad (\text{II-3})$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \text{ (est l'énergie cinétique des noyaux)} \quad (\text{II-4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Interaction coulombienne entre les électrons.)} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (Interaction coulombienne entre les noyaux)} \quad (\text{II-6})$$

$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (Interactions coulombienne entre noyaux et électrons)} \quad (\text{II-7})$$

Où : e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = la masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Dans un cristal contenant N atomes d'un élément de nombre atomique Z, l'équation I-1 aura $3(Z+1)N$ variables. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ces conditions nécessite l'utilisation de quelques approximations [4].

II.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien défini à l'équation (II-2) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1), on considère que l'on peut séparer les mouvements noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un

Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \quad (\text{II-8})$$

Avec : T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du Noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors [6] .

$$H\Psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + E_H \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II-9})$$

Malgré que l'hamiltonien devienne plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autre approximation.

II.2. L'approximation de Hartree-Fock

D'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de Fonctions d'ondes mono électroniques [9]. L'approximation de Hartree ne présente pas encore Une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le systè En 1927, Hartree propose

Une méthode permettant de calculer des fonctions me décrit soit physiquement acceptable, les Électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de Deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (\text{II.10})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger Électronique [10]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques en Termes de Combinaison linéaire de déterminant de Slater [11], c-à-d le déterminant comprend les Fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [12].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \varphi_N(x_N) \quad (\text{II-11})$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N) \\ \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N) \\ \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Dans l'équation (I.19), le facteur $(N!)^{\frac{-1}{2}}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [13], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé

$$\left\langle \frac{\varphi^s}{\varphi^s} \right\rangle = 1 \quad (\text{II.13})$$

Les équations de Hartree -Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec Une forme intégrale d'opérateur [14].

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1. principe de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle à ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho(r)$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $\rho(r)$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [15] ainsi que Mermin [16], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [17], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, afin de décrire les Systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [18] et Fermi [19] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [20] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas-Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments.

Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

III.2. Théorèmes de Hohenberg et kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [15]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit

$$E=E[\rho(r)] \tag{II.14}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du

matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montrés que: pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.16})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \Psi |T + V_{ext}| + \Psi \quad (\text{II.17})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variation el. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

III.3. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [17] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

Où: $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ 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 $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme

$$\left| -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right| \varphi(\vec{r}) = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})|, i = 1 \dots N \quad (\text{II.19})$$

Où le potentiel effectif est de la forme

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.21})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées

$$[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

Les équations (II.19) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.18) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

III.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] d^3r \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a) Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) E_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r = \int \rho(r) \{ \varepsilon_x^{hom} \rho(r) + \varepsilon_c^{hom} \rho(r) \} d^3r \quad (\text{II.24})$$

Le terme d'échange peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Adler (CA) [21] et ensuite paramétré en différentes formes [22]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b) Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité n , mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$.

Une première approche (GGA) (Gradient Expansion Approximation) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman, et al.[23]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(\nabla\rho), \dots] d^3r = \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r \quad (II.25)$$

Où ε_x^{hom} : est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité n . Il existe de très nombreuses formes de, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke(B88) [24], Perdew et Wang (PW91) [24] et Perdew, Burke et Ernzerhof [25].

IV. Les implémentations dans un code ondes planes

IV.1. Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leur position d'équilibre et forment une structure qui se répète dans les trois directions de l'espace et d'une façon infini.

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (II.26)$$

$V(\vec{r})$: Est le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système.

\vec{R} : est un vecteur de translation du réseau direct correspondant une combinaison linéaire entière des 3 vecteurs unitaire

$$\vec{R} = l_1 \vec{\alpha}_1 + l_2 \vec{\alpha}_2 + l_3 \vec{\alpha}_3 \quad (II.27)$$

La variance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [26] en 1928. Car toute fonction mono électronique d'un réseau cristallin $\phi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{ik\vec{r}}$

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} u_k^n(\vec{r}) \text{ Avec } u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

K : est le vecteur d'onde de la 1^{ère} zone de Brillouin du réseau réciproque. n : est l'indice de bande. La base d'onde est Complète et ortho normale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane par conséquent une fonction périodique $u_k^n(\vec{r})$ peut être décomposée sur une base discrète d'onde planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque

$$u_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,k} e^{i(k+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{II.29})$$

\vec{K} Et Ω : représentés respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de cellule de simulation.

IV.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir les densités en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k -points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissant [27].

IV.3. La méthode onde planes

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, on la retrouve dans de nombreux codes: CASIEP, CPMD, Abinit, VASP,... Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées des conditions aux limites périodiques. La décomposition onde planes des fonctions d'onde $\phi_{\vec{k}}(r)$ consiste à exprimer ces fonctions à partir de séries de Fourier

$$\phi_{\vec{k}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,k} e^{i(k+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{II.30})$$

IV.4. L'énergie de coupure

Représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représentée en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}| < E_{cut} \quad (\text{II.31})$$

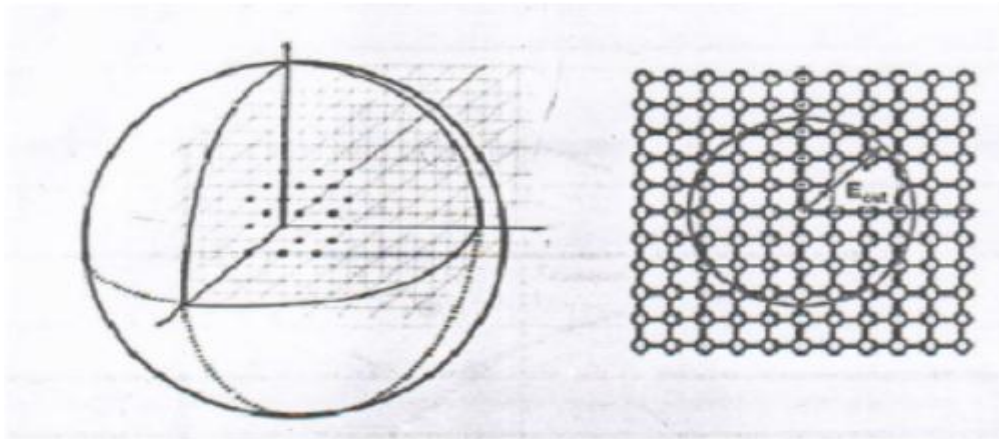


Figure II-1: convergence d' E_{cut}

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{K} de vecteur est défini comme

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II.32})$$

V. Méthode de calcul

Nous venons de voir qu'il était conceptuellement possible, moyennant quelques approximations, de calculer au moins une observable physique ρ d'un système de N_e électrons et de N_n noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT.

Nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons principalement utilisée : L'approche ondes planes-pseudo potentiels [1].

V.1. Pseudo potentiels

La 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'onde pour

la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [28], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [28 ,29] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [30]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [31] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) où aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge [32].La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'ondées électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « cœur », extrêmement localisées, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons de cœur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur.

a) Fondements

L'approche du pseudo potentiel dans sa formulation initiale [33] prend ses origines dans la méthode OPW, dans laquelle les fonctions d'onde de valence exactes sont développées en utilisant une base d'ondes planes ortho gonalisées avec les états du cœur

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \Phi_k^v(\vec{r}) \sum_c \left(\frac{\psi_k^c}{\Phi_k^v} \right) \psi_k^c(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

La somme est sur toutes les fonctions d'onde de cœur $\psi_k^c(\vec{r})$. Φ_k^v Est la partie onde plane de Ce développement

$$\Phi_k^v = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.34})$$

\vec{D} Désigne la vectrice translation du réseau réciproque. La fonction de valence exacte $\psi_{\vec{k}}^v$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre $\varepsilon_{\vec{k}}^v$

$$\widehat{H} \psi_{\vec{k}}^v = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \cdot \psi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \cdot \psi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.35})$$

En substituant la fonction d'onde (II.33) dans l'équation (II.35), on obtient

$$\widehat{H} \Phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\frac{\psi_{\vec{k}}^c}{\Phi_{\vec{k}}^v} \right) \widehat{H} \psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v (\Phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\frac{\psi_{\vec{k}}^c}{\Phi_{\vec{k}}^v} \right) \psi_{\vec{k}}^c) \quad (\text{II.36})$$

En désignant par $\varepsilon_{\vec{k}}^c$ les valeurs propres des fonctions de cœur solutions exactes de l'équation de Schrödinger $\widehat{H} \psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$ l'équation (II.36) peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de Schrödinger effective à laquelle doit satisfaire $\Phi_{\vec{k}}^v$, la partie de la fonction de Bloch qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes

$$(\widehat{H} + \widehat{V}^R) \Phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \Phi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.37})$$

L'opérateur \widehat{V}^R contient les termes associés aux fonctions de cœur centrées sur le site atomique \vec{R}

$$\widehat{V}^R \psi_{\vec{k}}^c = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left(\frac{\psi_{\vec{k}}^c}{\psi_{\vec{k}}^c} \right) \psi_{\vec{k}}^c \quad (\text{II.38})$$

Le pseudo potentiel est alors défini comme la somme du potentiel cristallin périodique V_{eff} et de \widehat{V}^R

$$\widehat{H} + \widehat{V}^R = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V^{\text{pseudo}} \quad (\text{II.39})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ($\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c > 0$). Ajouter V^R à V_{eff} conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de V_{eff} dans la région du cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels. L'équation à résoudre s'écrit donc

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Phi_{\vec{k}}^v + V^{\text{pseudo}} \Phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \Phi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II.40})$$

L'expression (II.38) montre bien que V^R et donc V^{pseudo} ne dépendent pas uniquement de la position \vec{r} mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux. La résolution de l'équation mono électronique (II.35) est donc remplacée par la résolution de l'équation (II.40), où le potentiel V_{eff} a été remplacé par le pseudopotentiel non-local V^{pseudo} . Les valeurs propres ε_k^v doivent être identiques dans les deux équations. Le pseudofonction d'onde ϕ_k^v peut-être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à ψ_k^v dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure R_c . Dans la région de cœur, le pseudo fonction varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de ψ_k^v .

b) Exemple de Pseudo potentiels

❖ Pseudo potentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudo potentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann *étal.* en 1979 [34]. Ce pseudo potentiel doit satisfaire quatre propriétés

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudo potentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
- La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure R_c (fig. II-2)

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) \quad \text{pour } r > R_c \quad (\text{II.41})$$

- Les dérivées logarithmiques au rayon R_c des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques

$$\left. \frac{\partial \ln \psi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} \quad (\text{II.42})$$

- Propriété de la conservation de la norme

$$\left(\phi_k^v(\vec{r}) \mid \phi_k^v(\vec{r}) \right) = \left(\psi_k^v(\vec{r}) \mid \psi_k^v(\vec{r}) \right) \quad (\text{II.43})$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon R_c pour les deux fonctions d'onde est la même.

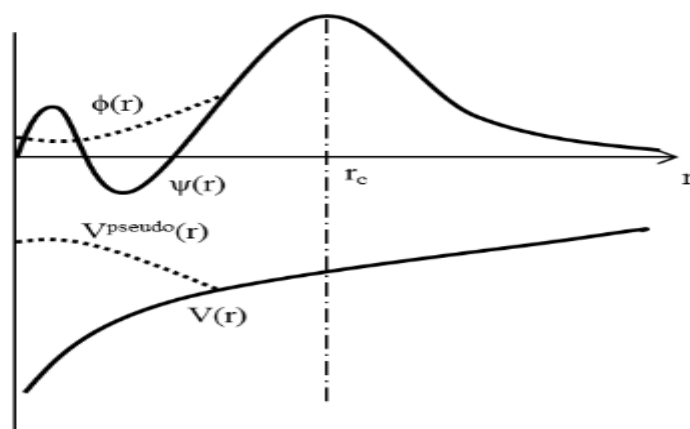


Figure II-2: Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotential $V^{pseudo}(r)$ [35].

❖ Pseudo potentiel ultra-doux (USPP)

A conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau. Il existe un autre formalisme de pseudo potentiels, dits ultra-doux (ultra soft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la charge dans la région de cœur. La première génération de pseudo potentiel ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [36].

Leur intérêt principal réside dans la convergence plus rapide par rapport au pseudo potentiel à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieur et une énergie de coupure également inférieure.

❖ Le Formalisme PAW

Une autre méthode permettant de générer des pseudo potentiels ultra doux est la méthode PAW (Projected Augmented Wave) introduite par Blöchl [37]. Cette méthode permet de générer des pseudo potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. Ces pseudo potentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [38]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo potentiels PAW est

exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure. La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II.44})$$

Où $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$ est le développement du $|\psi\rangle^{ps}$ sur une base de pseudo ondes partielles et $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$ est le développement du $|\psi\rangle$ sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume $\Omega_{\vec{R}}$ autour des sites atomiques repérés par \vec{R} . Les coefficients c_i sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région $\Omega_{\vec{R}}$.

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.45})$$

Au final la fonction d'onde exacte $|\psi\rangle$ s'exprime en fonction de la pseudo-fonction $|\psi\rangle^{ps}$ par

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle^{ps} - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.46})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets:

- es ondes partielles $|\phi_i\rangle$, obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques ε_i et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur.
- Le pseudo onde partielle $|\phi_i^{ps}\rangle$ qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.
- La fonction de projection $|p_i\rangle$ de chaque onde partielle, localisée dans la région $\Omega_{\vec{R}}$ et qui satisfait à la relation $\langle p_i | \phi_j^{ps} \rangle = \delta_{i,j}$.

VI. Code de CASTAB

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [39], est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies est totales ,les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes ,les spectres optiques et constants élastique. Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne [40] et commercialisé par Accelrys. CASTEP est programme basse sur la mécanique quantique et les calculs Sont effectué par l'utilisation de la technique pseudo-potentiel est d'ondes planes(PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de

densité(DFT) .Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [41]. Il peut exécute une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham employant la méthode de mélange des densités [42], pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d'es deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le cout des opérations .

VII. Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes [43].

Références

- [1] Soumia LARDJANE ‘‘ étude des propriétés structures, électronique et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt ‘’Thèse de Doctorat (2013)
- [2] H. Hellmann, J. Chem. Phys. 3,61 (1935)
- [3] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959)
- [4] E.Antončík, J. Phys. Chem. Solids 10,314 (1959)
- [5] C.Fiolhais, F. Nogueiraand M. Marques, A Primer in Density Functional Theory(Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003)
- [6] M.D Segall,P.J.Lindan.M.J.Probert, C.J. Pickard; P.J Hasnip,S.J Clark, M.C. payne, J.Phys: Condens.Matter. 14, 2717 (2002)
- [7] F.Bloch.Z.Phys., 59, 208 (1929)
- [8] H.T.Diep, Physique de la matière condensée, Dunod, Paris (2003)
- [9] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport .9, 115 (1989)
- [10] D.R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, Phys. Rev. 59, 208 (1929)
- [11] D.Vanderbilt,Phys. Rev. B 41, 7892 (1990)
- [12] S.Geodecker, M.Teter and J.Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)

- [13] Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004)
- [14] Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide 7e ed*, Dunod (1998)
- [15] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864 (1964)
- [16] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, (1965)
- [17] Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.* 140 (4A)1133 (1965)
- [18] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542-548, (1927)
- [19] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602-607 (1927)
- [20] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385 (1930)
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [23] F. Heman, J. P. Van Dyke, and I. P. ortendurger "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969)
- [24] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57, 309-319 (1996)
- [25] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38, 3098-3100 (1988)
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-atom correlation energy," *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992)
- [27] DJABALLAH Zahia " L'effet et la pression sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs à base de Zn " Thèse de Mastre Académique (25/06/2018)
- [28] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids Symmetry & Energy Bands in Crystals", Volume 2, Ch. 8 (1965)
- [29] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals", *Phys Rev.* 57, 1169-1177 (1940)
- [30] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential", *Phys. Rev.* 51, 846-851 (1937)
- [31] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", *Phys. Rev. B* 12, 3060-3083 (1975)
- [32] D. R. Hamann, "Semi-conductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudo potentials", *Phys. Rev. Lett.* 42, 662-665 (1979)

- [33] J.C. Phillips, L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules", Phys. Rev. 116, 287-294 (1959)
- [34] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudo potentials", Phys. Rev. Lett. 43, 1494-1497 (1979)
- [35] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", Rev. Mod. Phys. 64, 1045-1097 (1992)
- [36] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudo potentials in a generalized eigenvalue formalism", Phys. Rev. B 41, 7892-7895 (1990)
- [37] P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", Phys. Rev. B 50, 17953-17979 (1994)
- [38] G. Kresse, D. Joubert, "From ultra soft pseudo potentials to the projector augmented-wave method", Phys. Rev. B 59, 1758-1775 (1999)
- [39] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys: Condens. Matter, 14, 2717-2743 (2002)
- [40] M.C-Payne, M. P. Teter, D.C-Allan, T.A.Arias, J.D.Joannopoulos, "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics
- [41] H.J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" Phys. Rev. B 16, 1748-1749 (1977)
- [42] G. Kress, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plan-wave basis set Phys. Rev. B 54 11169-11186 (1996)
- [43] Badr-Eddine Nabil BRAHMI " Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc" thèse de doctorat (13/06/2013).

Chapitre III

Résultats de simulation

discussions

I. Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques électroniques et optique des composés: Oxyde de Zinc (ZnO), sélénure de zinc (ZnSe). Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1,2]. En utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA et GGA.

II. Propriétés structurales des composés ZnO et ZnSe

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques, élastiques et optique.

III. Détails des calculs

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes[3] (PP-PW) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec les deux approximations: la densité locale (LDA : locale Densité Approximation)[4] et l'approximation gradient généralisée (GGA; Generalized Gradient Approximation)[5].

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissant sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre[6].

III.1. Paramètre d'entrée

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

- Les éléments dans les matériaux.
- Le système cristallin réseaux de Bravais (groupe d'espace).
- Les paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ).
- Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau (III-1)

Nous avons traité les états Zn($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) et O($1s^2 2s^2 2p^4$) comme étant des états de cœur et les états Zn($3d^{10} 4s^2$), Se($4s^2 4p^4$), O($2s^2 2p^4$).

Tableau III-1: les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques du composée ZnX(X=O,Se) à base de Zinc

Composé	Type de Cristalline	Réseaux	Position de atome (x,y,z)	Paramètre	Angle	Space Group	Z	Etat de Valence
ZnO	Wurtzite	hexagonal	Zn: (1/3,2/3, 0) O: (1/3,2/3, 0.379)	a=b= 3.389 c =5.306	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	186 P-63mc	Zn:30 O: 8	Zn: 3d ¹⁰ 4s ² O: 2s ² 2p ⁴
ZnSe	Zinc Blende	cubique	Zn: (0,0,0) Se: (1/4,1/4, 1/4)	a=b=c= 4.063	$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	216 F-43M	Zn:30 Se :34	Zn: 3d ¹⁰ 4s ² Se: 4s ² 4p ⁴

La structure cristalline des composés II-VI à base de Zinc est représentée dans la figure Suivante:

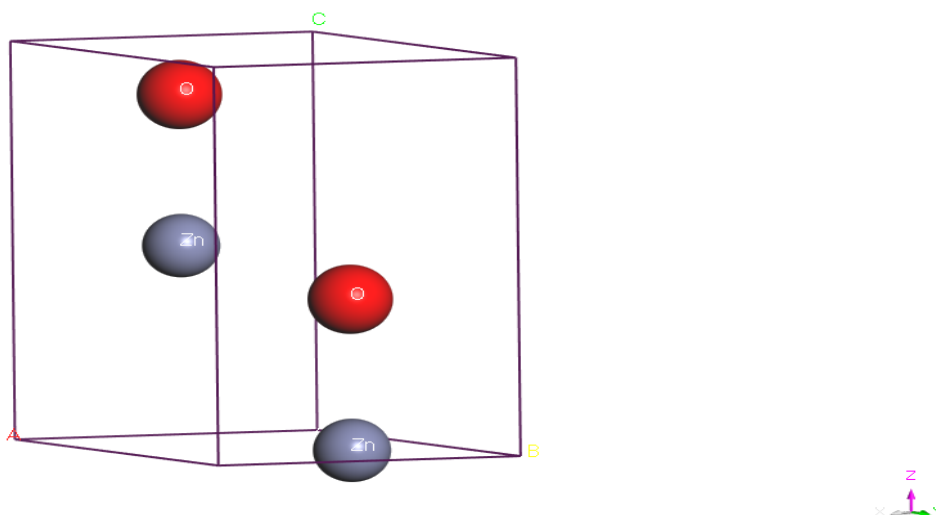


Figure III-1:les structures cristallines de Wurtzite des composées: (ZnO)

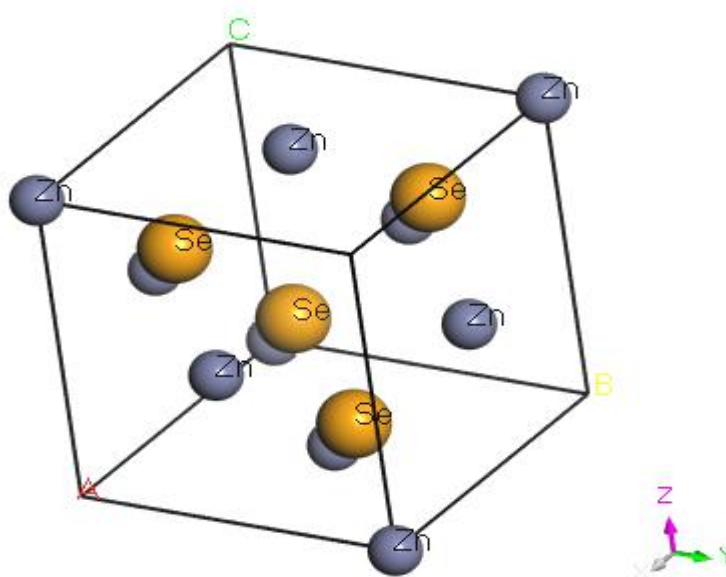


Figure III-2:les structures cristallines de Zinc-blende des composées : (ZnSe)

III.2. Convergence d'Ecute et NK-point

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée NK-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique découpe E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du

système avec plus de précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 300 à 1000 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie (cut-off).

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin.

Les valeurs du nombre de points K (N-K point) sont variées de (2 2 2) à (12 12 12) pour tous les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Les deux approximations : la LDA et la GGA sont utilisées pour la convergence.

❖ Pour le composé ZnO

1. Pour déterminer E_{cut} , nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction de E_{cut}

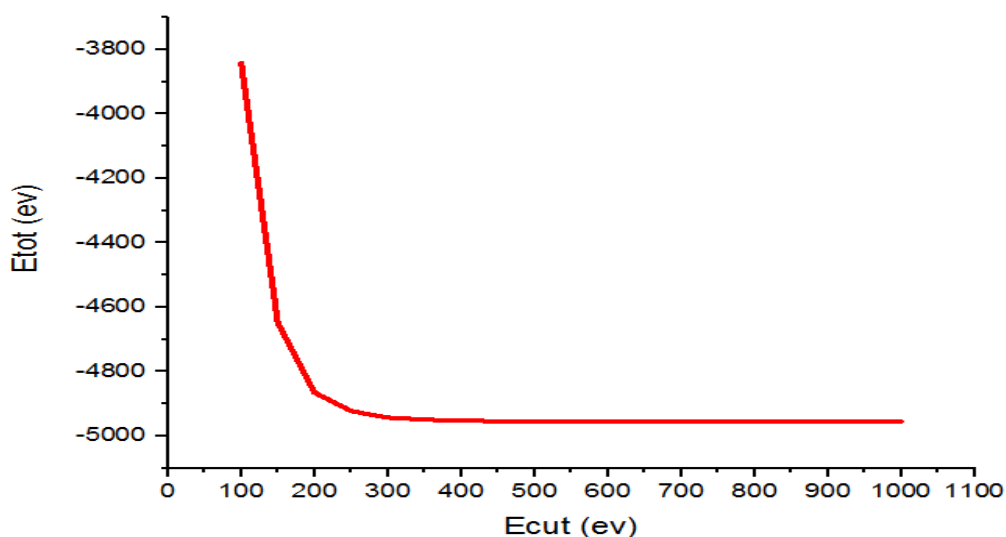


Figure III-3: Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (6 6 6) GGA

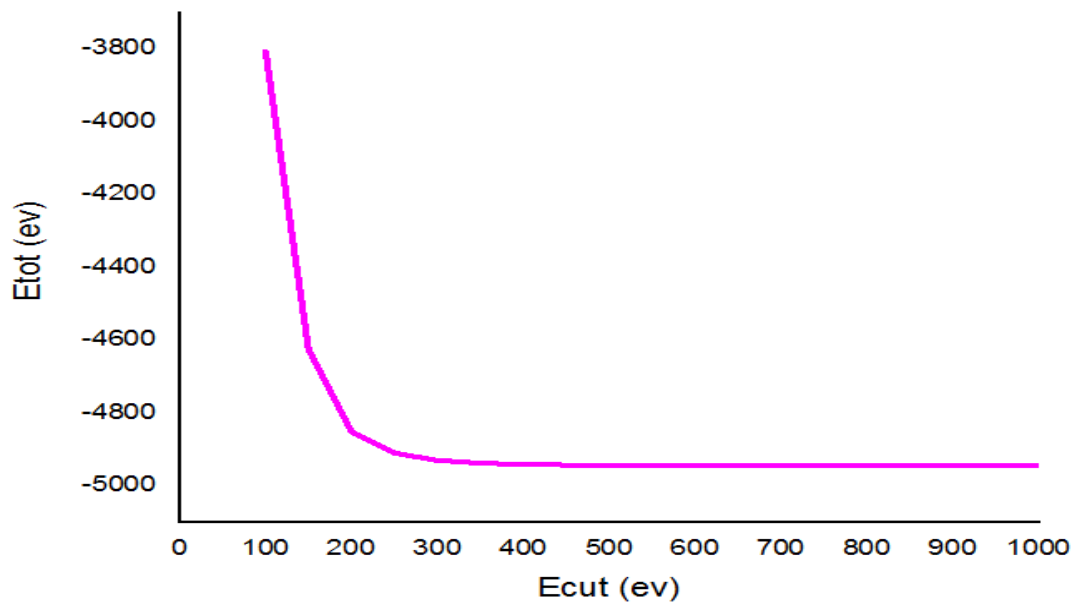


Figure III-4: Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (7 7 7) LDA

2. Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction du nombre des points

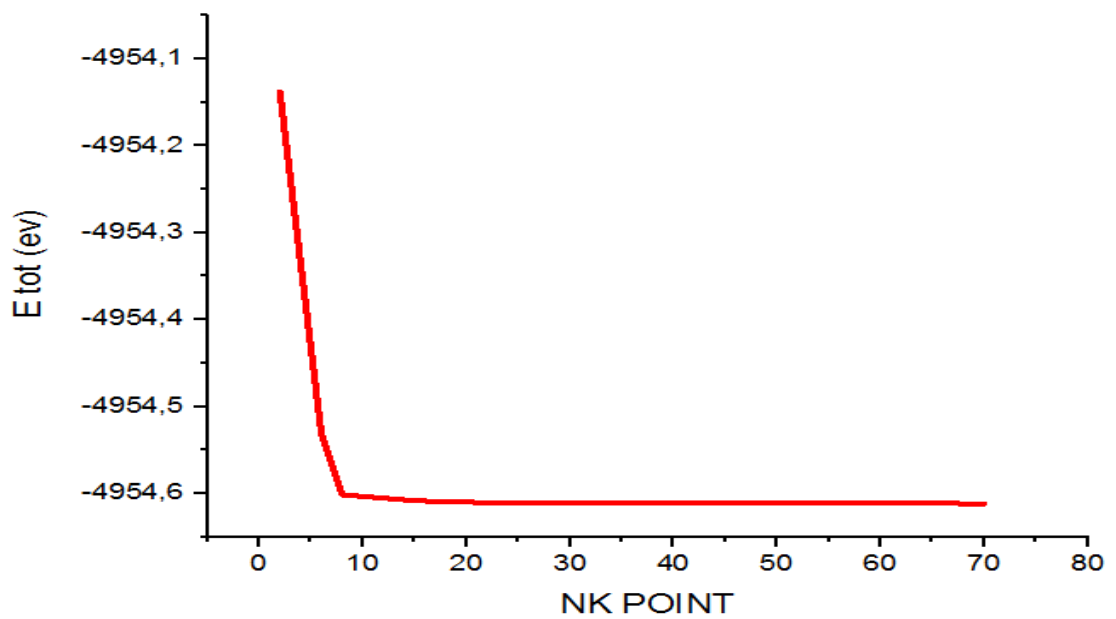


Figure III-5: Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point K pour $E_{cut} = 430$: GGA

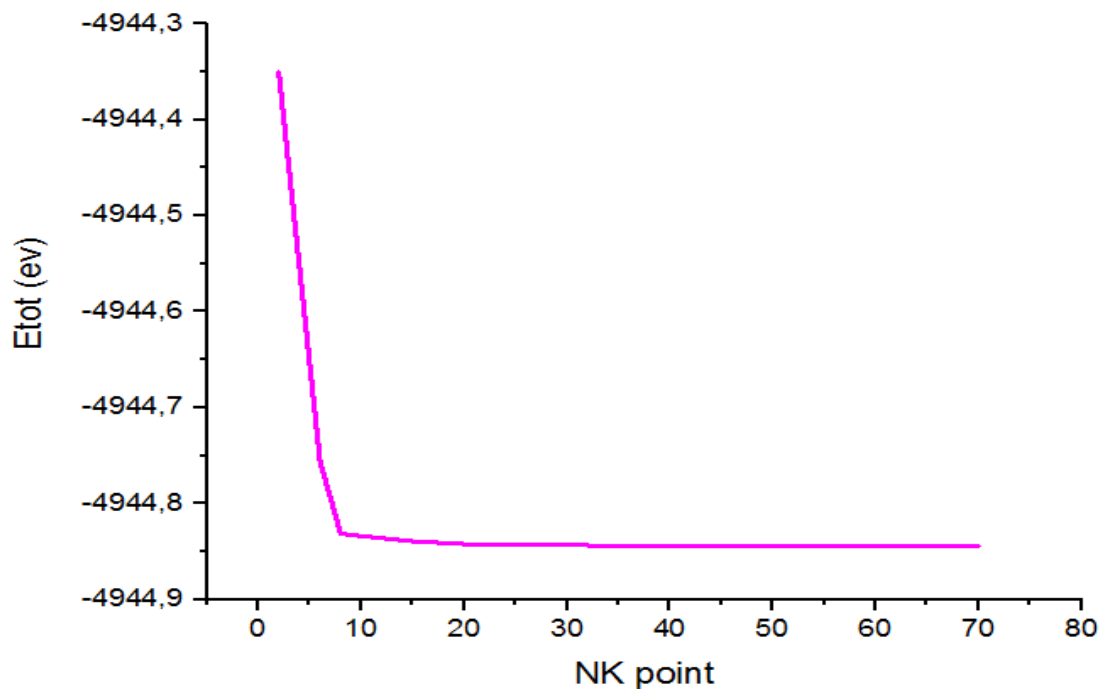


Figure III-6: Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point K pour $E_{cut} = 470$:LDA.

❖ **Pour le composé ZnSe**

1. Pour déterminer E_{cut} , nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction du E_{cut}

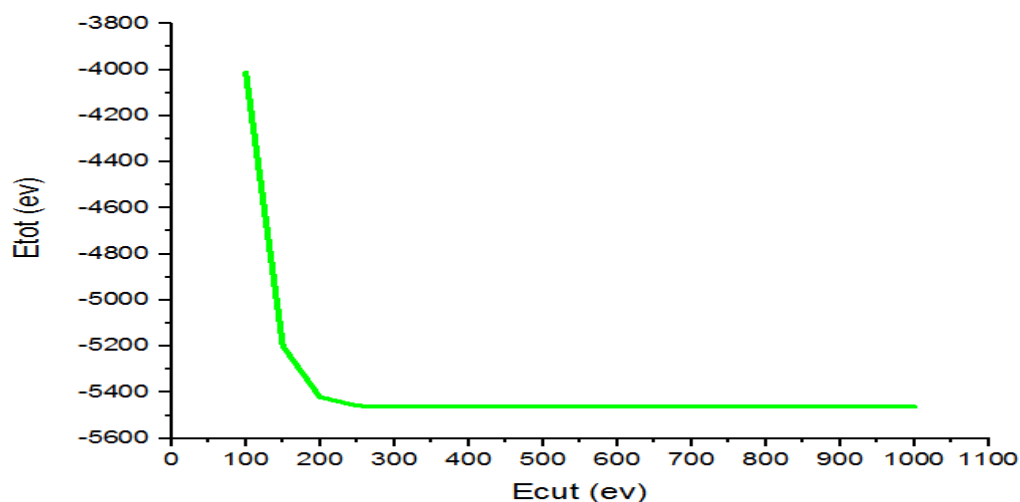


Figure III-7: Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction de l'énergie de -coupure (E_{cut}) pour NK-point (6 6 6) GGA

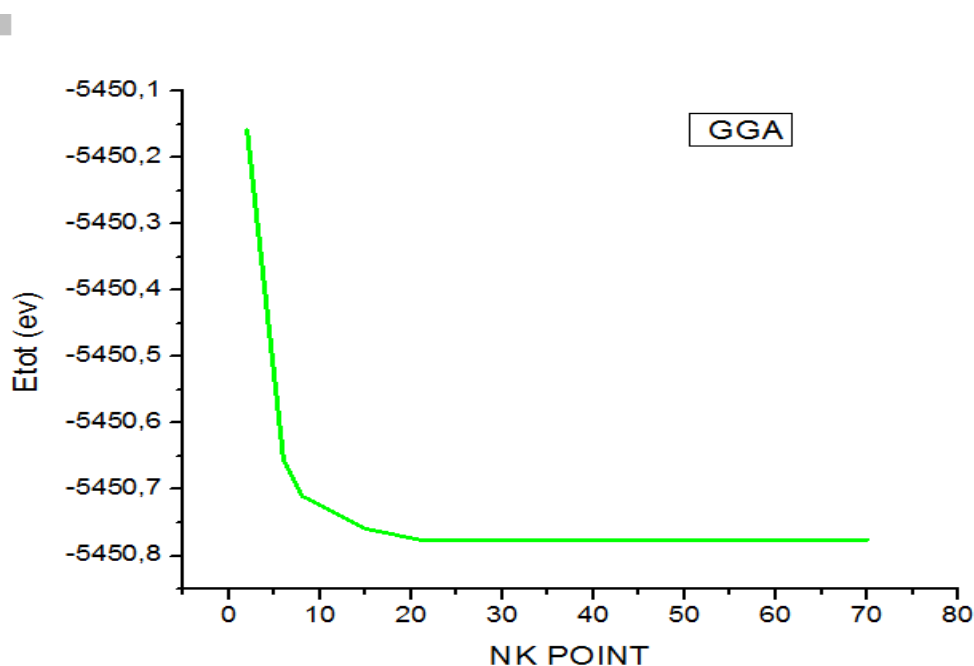


Figure III-8: Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) LDA

2. Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction du nombre des points

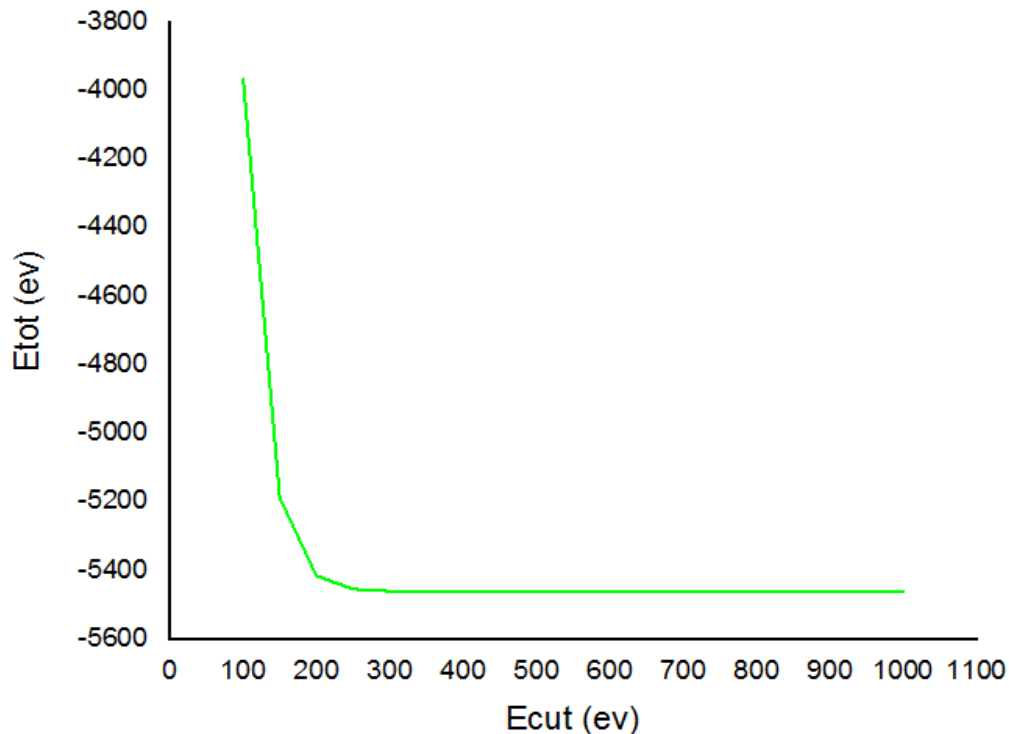


Figure III-9: Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction du nombre de point K pour Ecut =250 : GGA

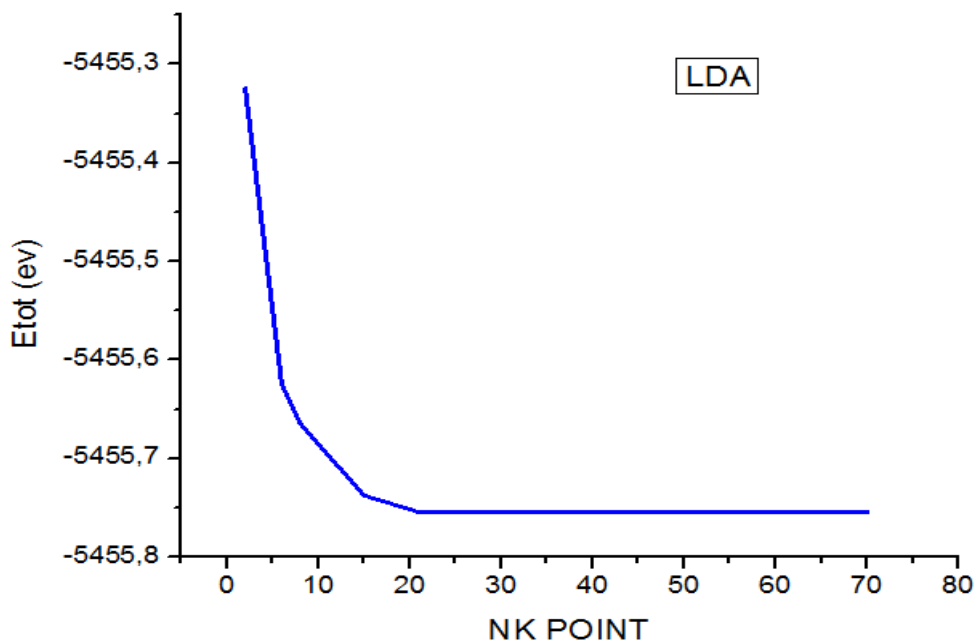


Figure III-10: Convergence de l'énergie totale de ZnSe en fonction du nombre de point K pour $E_{cut} = 300$: LDA

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-6} eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie on peut fixer une énergie cinétique de coupure E_{cut} et un nombre de point K pour optimiser la structure. Les résultats de convergence sont résumés dans le tableau (III-2).

Tableau III-2: les valeurs de convergence des ZnO et ZnSe par l'approximation LDA et GGA

L'approximation	Ecut(eV)		NK-point (eV)	
	LDA	GGA	LDA	GGA
ZnO	470	430	7 7 7	6 6 6
ZnSe	300	250	6 6 6	6 6 6

III.3.Optimisation de la structure

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des

paramètres de mailles c/a et du volume V et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation de Murnaghan [7], donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta_0}{\beta'(\beta'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] + \frac{\beta_0}{\beta'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où V_0 est le volume à l'état fondamental, $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , β_0 et β' sont respectivement le module de compressibilité (bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression nous renseigne sur la rigidité du cristal, ou bien, sur l'énergie requise pour produire une déformation du cristal : plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Il est donné par :

$$\beta_0 = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (\text{III.2})$$

III.3.1. Détermination des paramètres de maille

Utilisant le code CASTEP, on doit varier les paramètres des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Le code du calcul CASTEP utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [8].

❖ Pour tous les composés

Avec le code CASTEP et avec les critères suivant :

- Force maximal = $0,001 \text{ eV / \AA}^\circ$.
- Energie = 1.10^{-6} eV/Atm « GGA » et 1.10^{-6} eV/Atm « LDA ».
- Déplacement maximal = $5.10^{-4} \text{ \AA}^\circ$.

Toutes les structures étudiées sont optimisées par l'algorithme de « BFGS ». Le tableau III-3 regroupe les résultats des opérations d'optimisation des composés ZnO et ZnSe utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Tableau III-3: Les valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP des matériaux ZnO et ZnSe

Lattice paramètre	Avant l'optimisation	Après l'optimisation	
	a (Å)	GGA	LDA
ZnO	a=3.389 c=5.306	a=3.289 c=5.306	a=3.192 c=5.142
ZnSe	4.060	4.061	3.937

III.3.2. Optimisation du volume

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation, nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et la détermination des paramètres de maille : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués utilisant les deux approximations LDA et GGA.

❖ Pour le composé ZnO

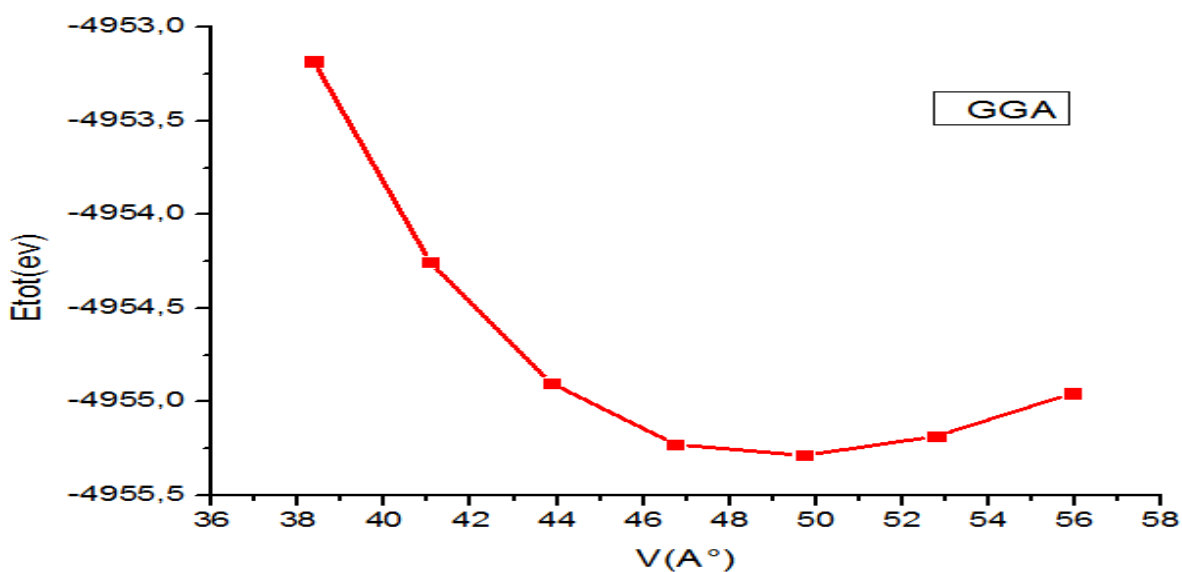


Figure III-11: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnO GGA

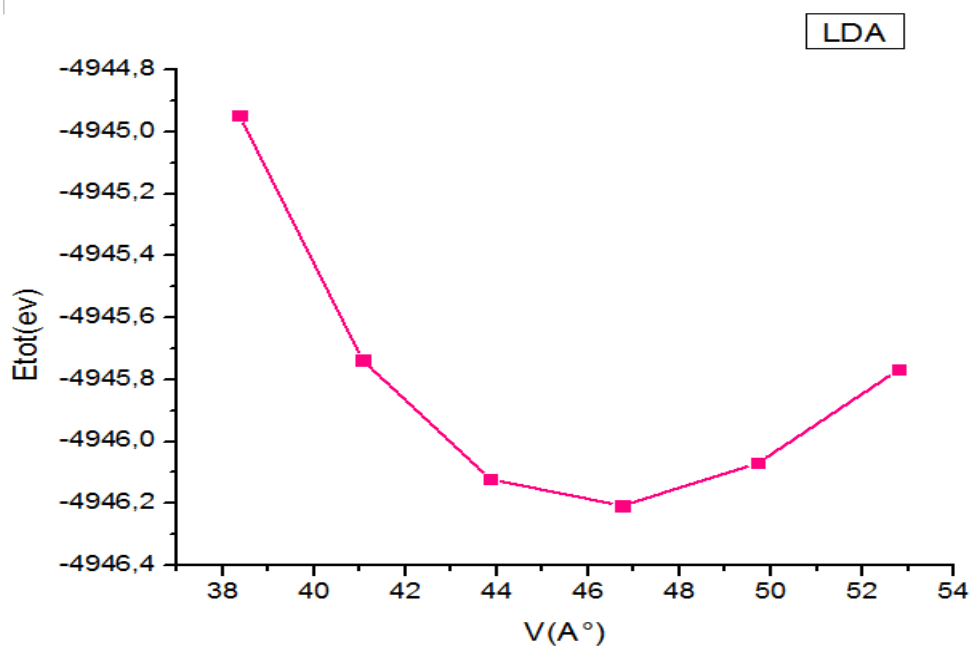


Figure III-12: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnO LDA

❖ Pour le composé ZnSe

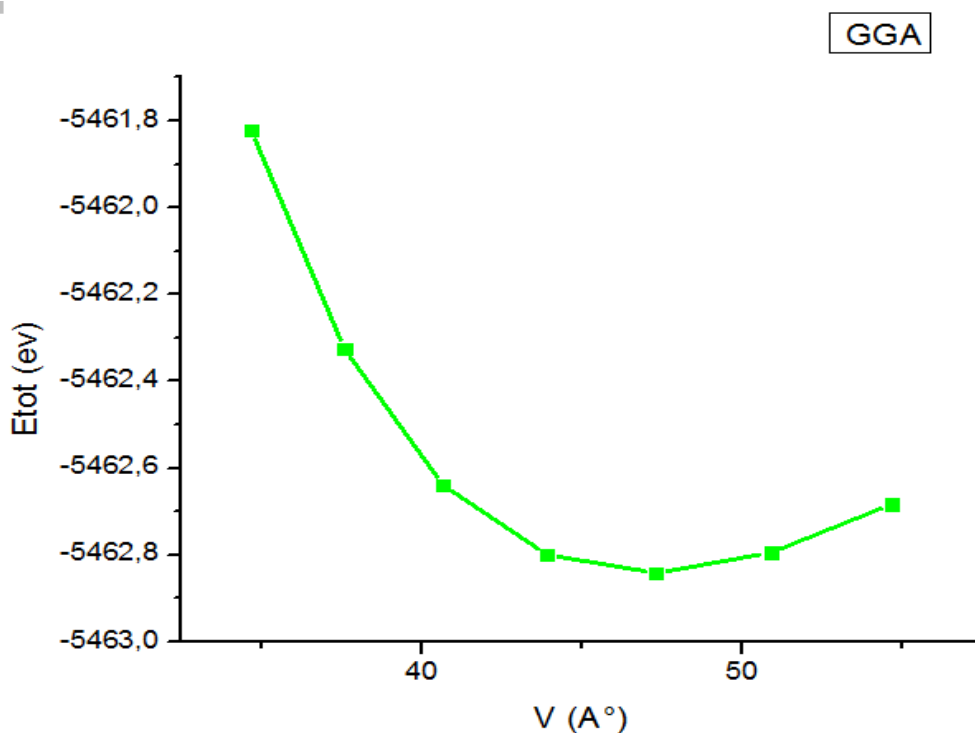


Figure III-13: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnSe GGA

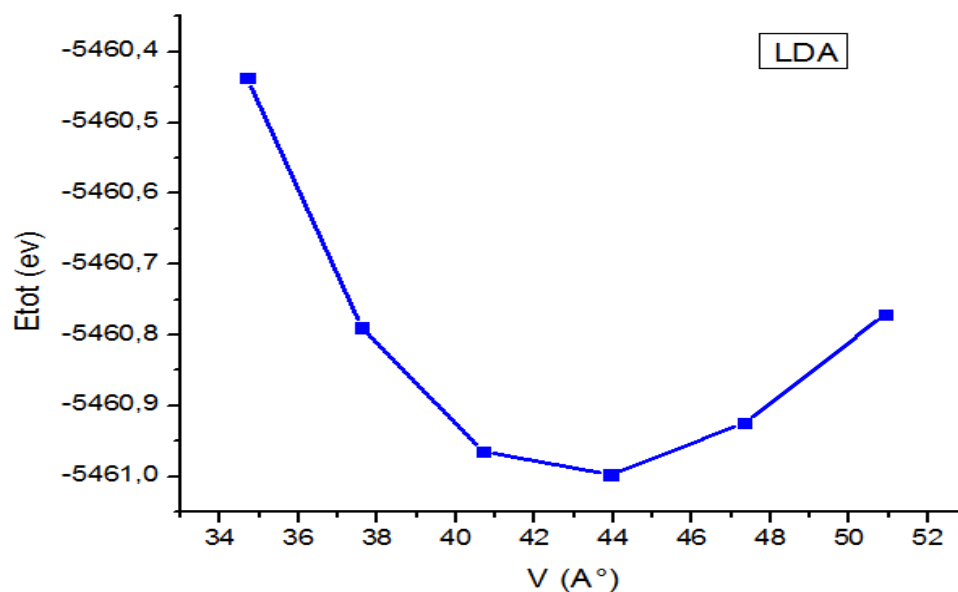


Figure III-14: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de ZnSe LDA

Tableau III-4 : Les propriétés structurales de ZnO, ZnSe, les paramètre du maille, le Volume et le module de compressibilité B_0 .

Méthode Nos calculs	a (Å) c	V (Å ³)		B (Gpa)	Autrecalcul c=5.254 ^[9]	Expérimentale c=5.21 ^[10]
		GGA	LDA			
ZnO Wurtrite	a=3.289 c=5.295	49.7187	46.7414	154 [?]	a=3.280 ^[9] c=5.254 ^[9]	a=3.25 ^[10] c=5.21 ^[10]
ZnSe	3.9407	47.3377	43.9256	11.24 [?]	4.0604 [?]	5.573 ^[11]

IV. Propriétés électroniques

IV.1. Structures de bands

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique.

Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les bandes d'énergie permise sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise.

Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées[12].

Les matériaux binaires ZnO et ZnSe sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur figure). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

❖ Pour le composé ZnO

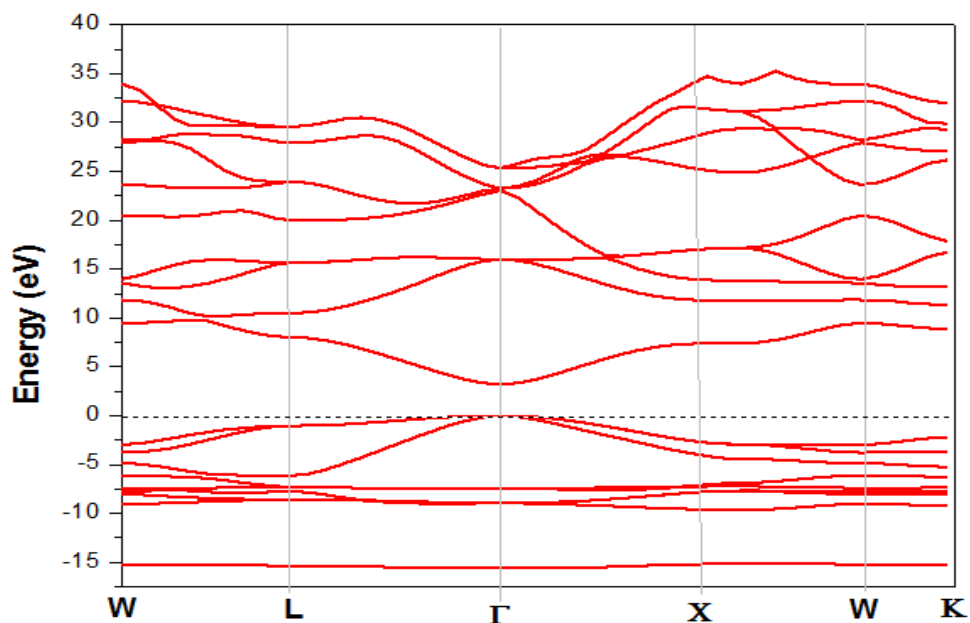


Figure III-15: Structure de bande d'énergie et le gap de ZnO

❖ Pour le composé ZnSe

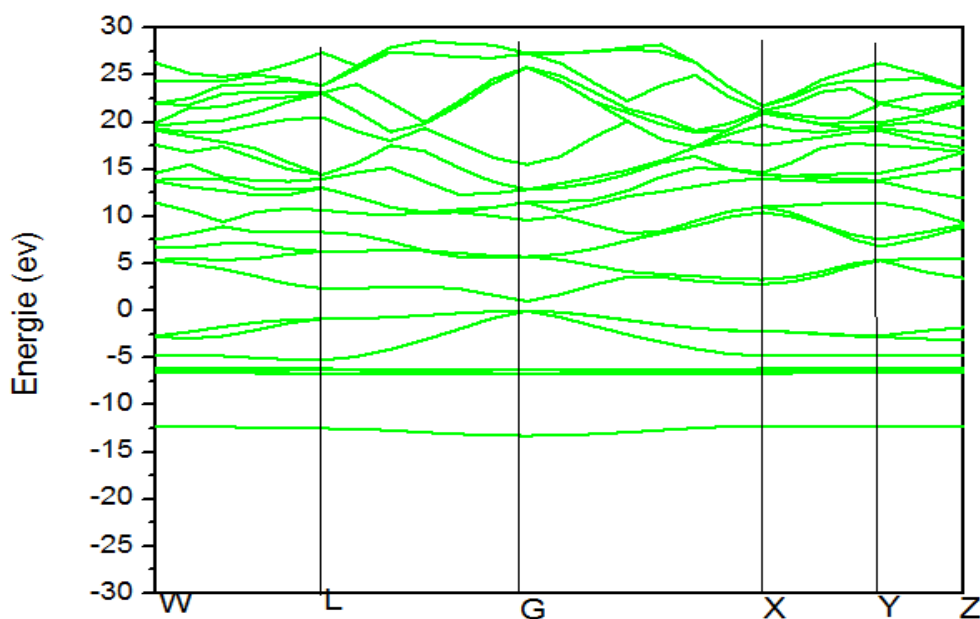


Figure III-16: Structure de bande d'énergie et le gap de ZnSe

La bande de conduction débute à partir de [3.2, 1.06] eV respectivement pour ZnO, ZnSe. Ces valeurs représentent aussi la largeur de la bande interdite E_g . Les valeurs d'énergies de transition bandes interdite selon la direction de haute symétrie sont représentées au tableau III-5. Les valeurs du gap obtenu sont comparées à d'autres études théoriques utilisant la même approximation d'échange-corrélation (GGA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux

Tableau III-5: Largeur de la bande interdite calculé ZnO, ZnSe

	Type	E_g (eV)
ZnO	Directe	3.2
ZnSe	Directe	1.06

IV.2. La densité d'états électronique

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) des composés ZnX (X = O, Se) en utilisant l'approximation GGA. La densité d'états totale (TDOS) à l'équilibre est présentée à la figure III-(17,18), respectivement, aux composés ZnO et ZnSe.

❖ Pour le composé ZnO

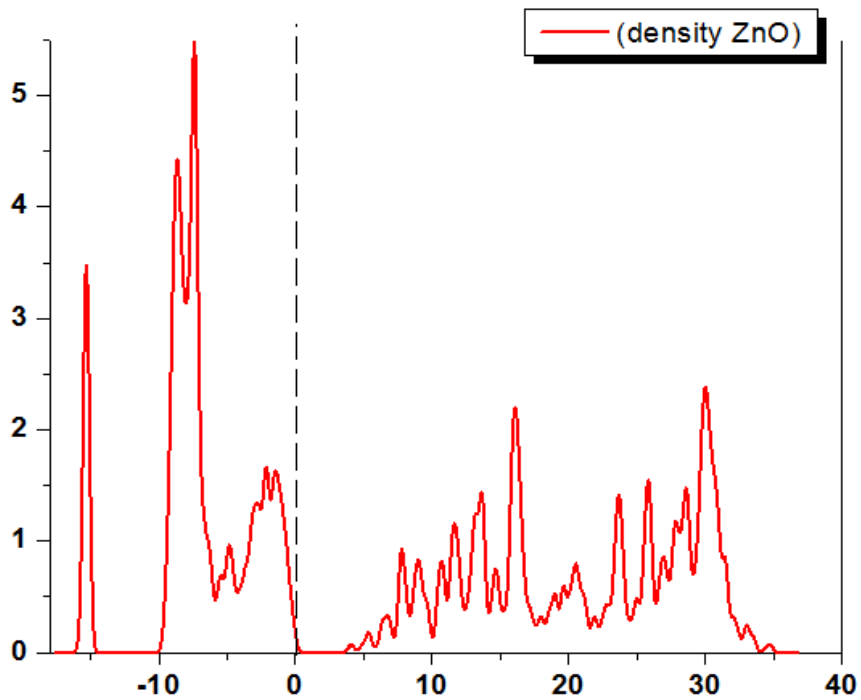


Figure III-17: Profile de DOS totale des composées ZnSe

❖ Pour le composé ZnSe

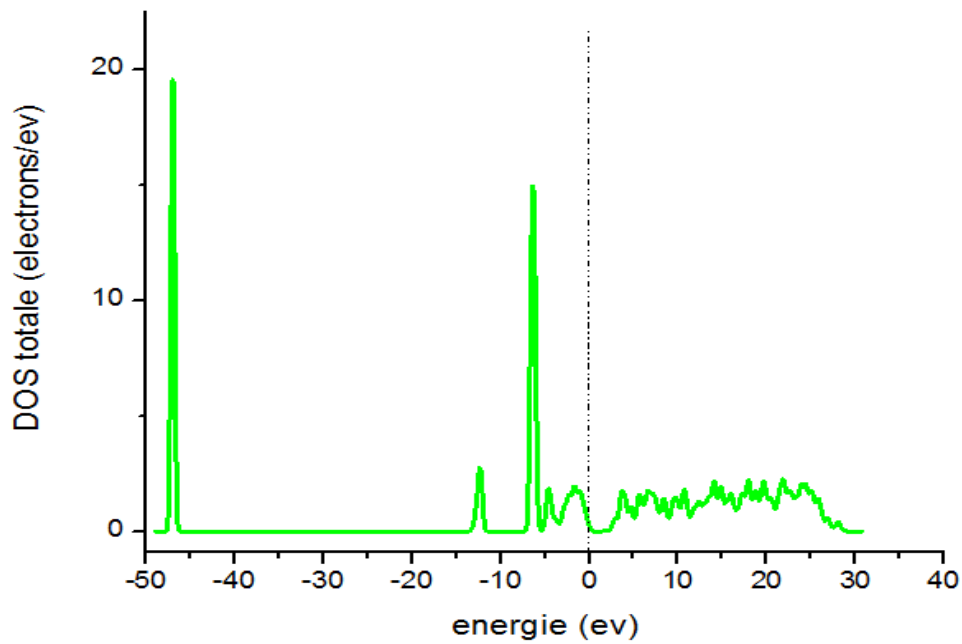


Figure III-18: Profile de DOS totale des composées ZnSe

V. Les propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion, l'émission et la réflectivité.

Le calcul direct des propriétés optiques base sur les résultats de structure de bande en relie avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toutefois, le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points k. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus a la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (Energie) dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio base sur la méthode DFT et utilise pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des semi-conducteurs qui sont dues aux transitions électronique et en utilisant l'approximation GGA-PBE et LDA-CAPZ.

V.1. L'absorption

Dans les figures III-(19, 20, 21,22) on présente le spectre du coefficient d'absorption calculé le long d'une direction en fonction de l'énergie, respectivement, pour les composés ZnO, ZnSe dans la structure cubique, pour les deux approximations GGA et LDA.

❖ Pour le composé ZnO

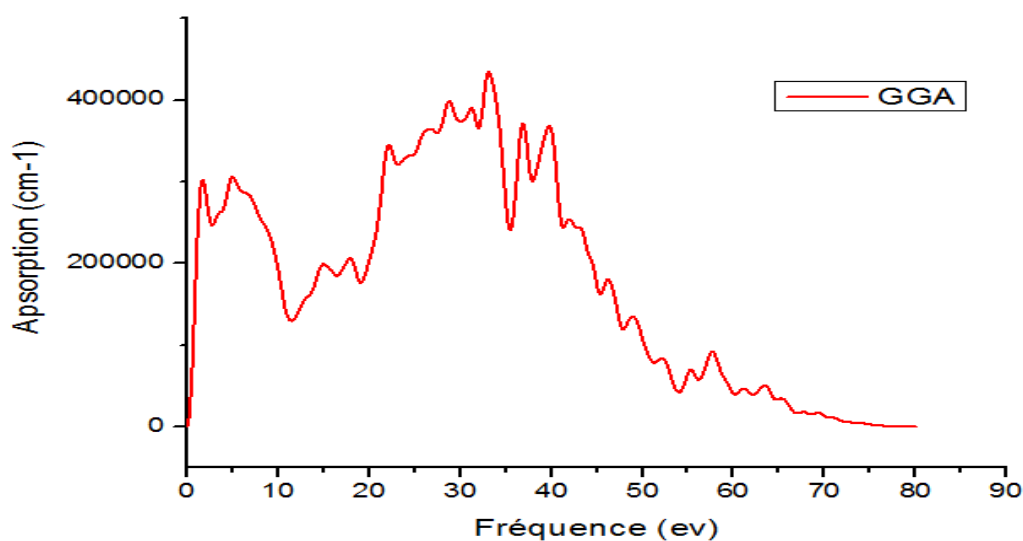


Figure III-19: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie des composées ZnO

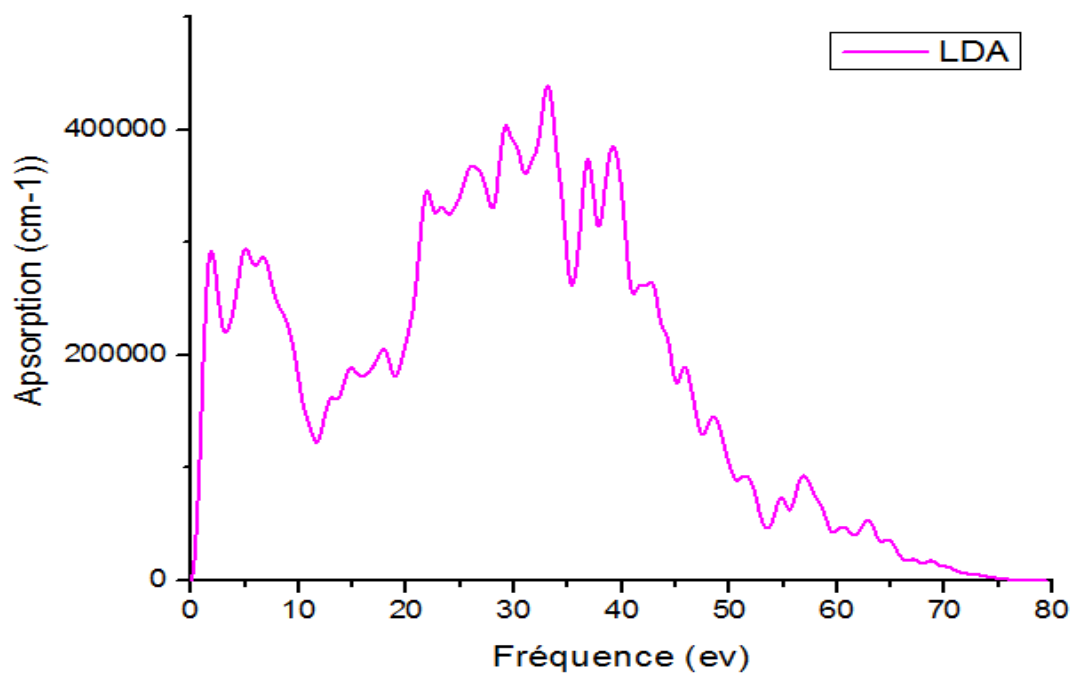


Figure III-20: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie des composées ZnO pour l'approximation LDA

❖ Pour le composé ZnSe

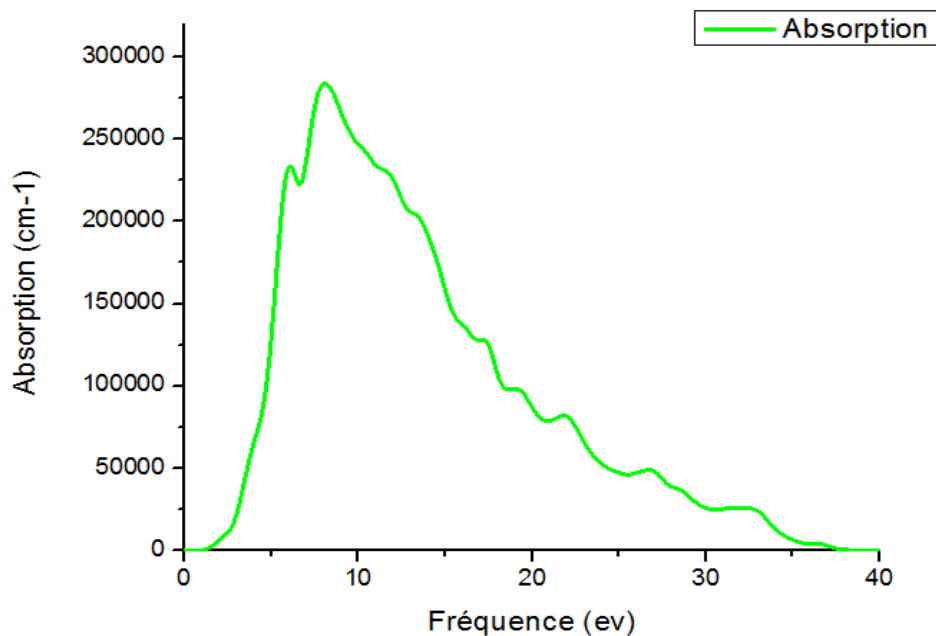


Figure III-21: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie des composées ZnSe pour l'approximation GGA

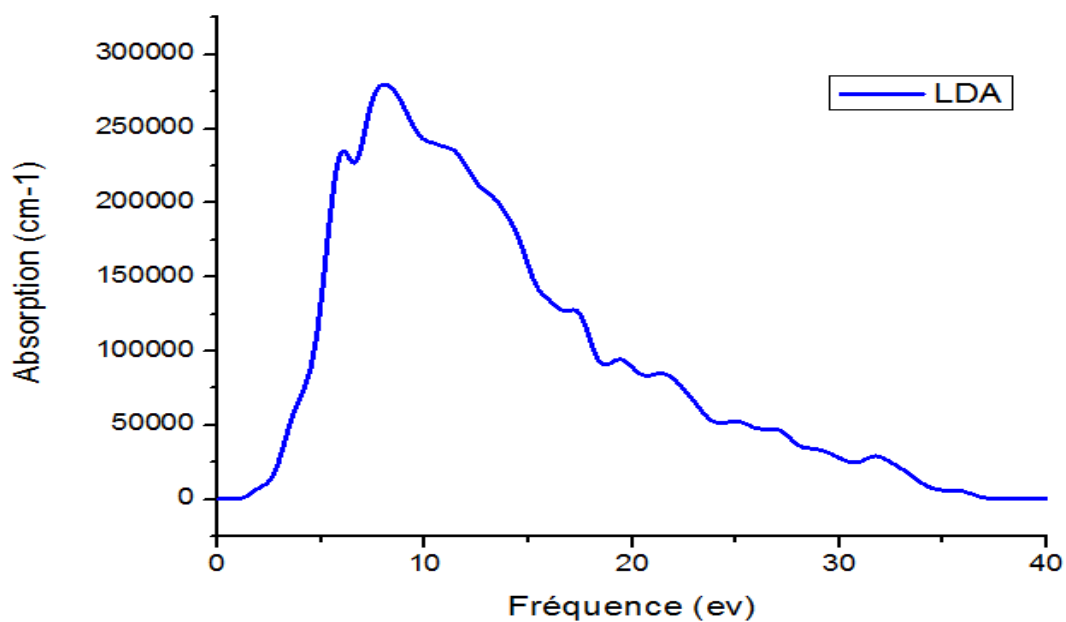


Figure III-22: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie des composées ZnSe pour l'approximation LDA

Tableau III-6: Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 .

Composée	α_0 (cm ⁻¹)	
	GGA	LDA
ZnO	4.37*10 ⁵	4.32*10 ⁵
ZnSe	2.82*10 ⁵	2.75* 10 ⁵

V.2. La conductivité

Les figures III-23, III-24, III-25, III-26 présentent l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle en fonction de l'énergie, respectivement, pour les composées ZnX (X = O, Se).

❖ Pour le composé ZnO

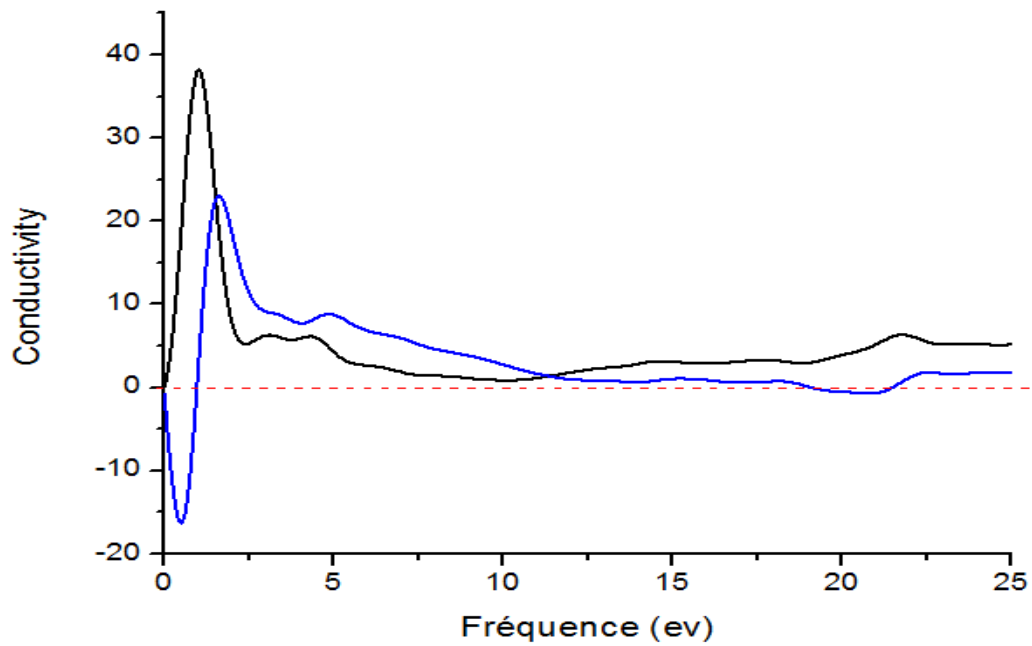


Figure III-23: Variation de la conductivité de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

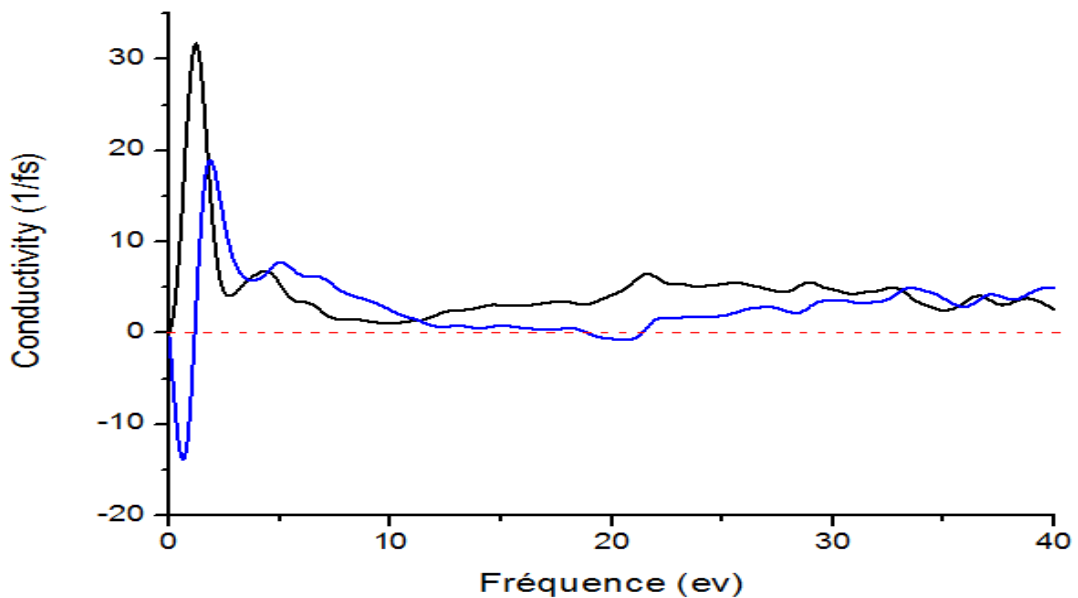


Figure III-24: Variation de la conductivité de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

❖ Pour le composé ZnSe

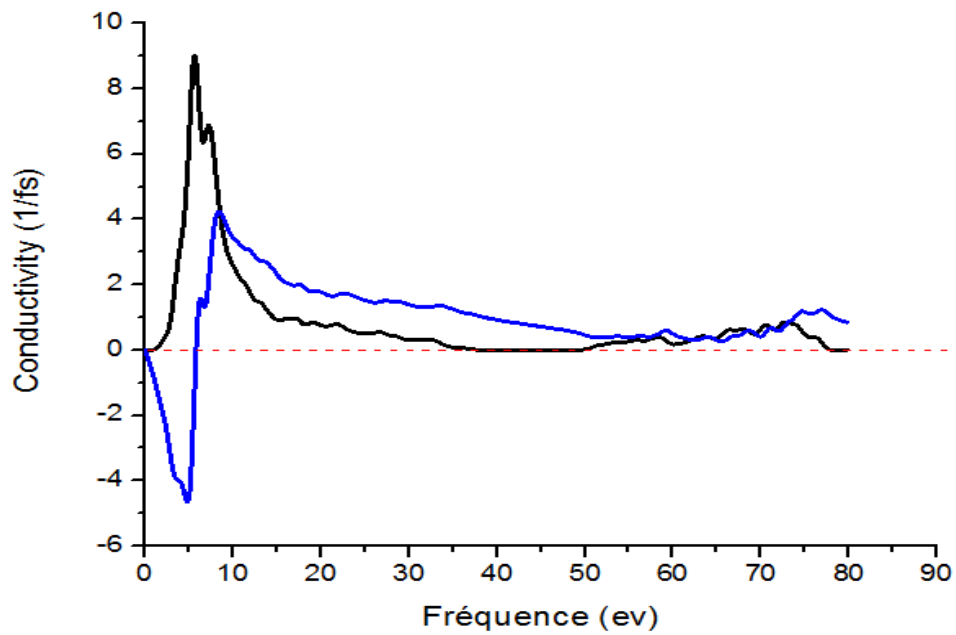


Figure III-25: Variation de la conductivité de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

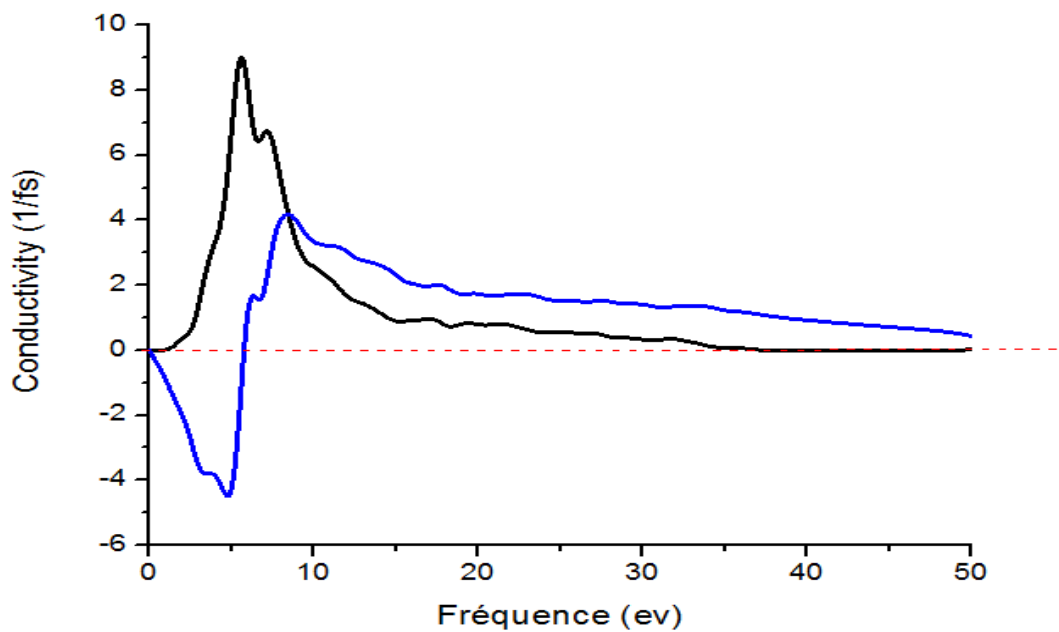


Figure III-26: Variation de la conductivité de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

Tableau III-7 : Valeurs de la partie réelle du coefficient de conductivité $\sigma(\omega)$.

Composée	$\sigma(\omega)$	
	GGA	LDA
ZnO	30.82	30.325
ZnSe	9.035	8.98

V.3. La réflectivité

Les spectres de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés ZnX (X = O, Se) pour les deux approximations GGA et LDA ont été calculés en fonction de l'énergie et représentés à les figures III-27, III-28, III-29, III-30. Les valeurs de coefficient de réflectivité R_0 sont regroupées dans le tableau III-8

❖ Pour le composé ZnO

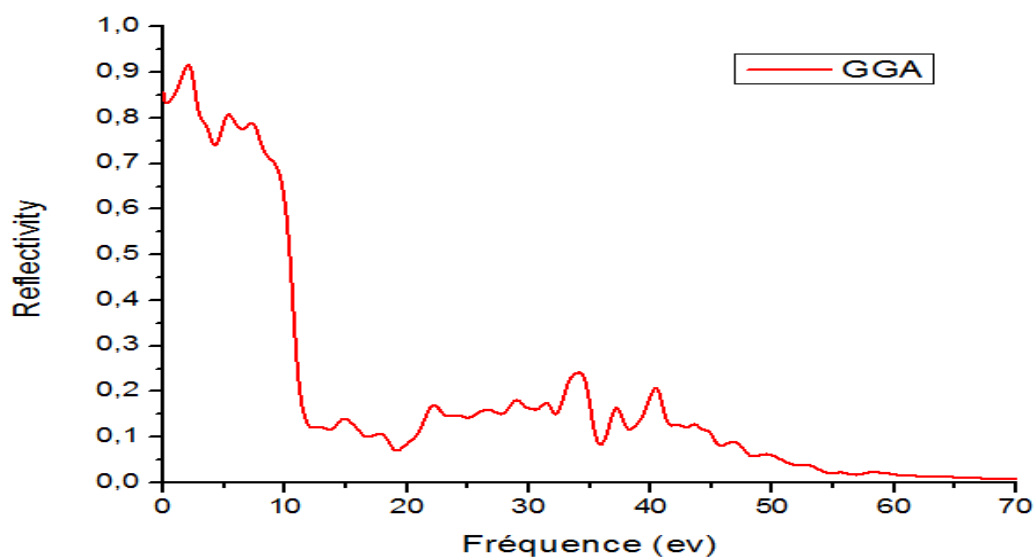


Figure III-27: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ZnO pour l'approximation GGA

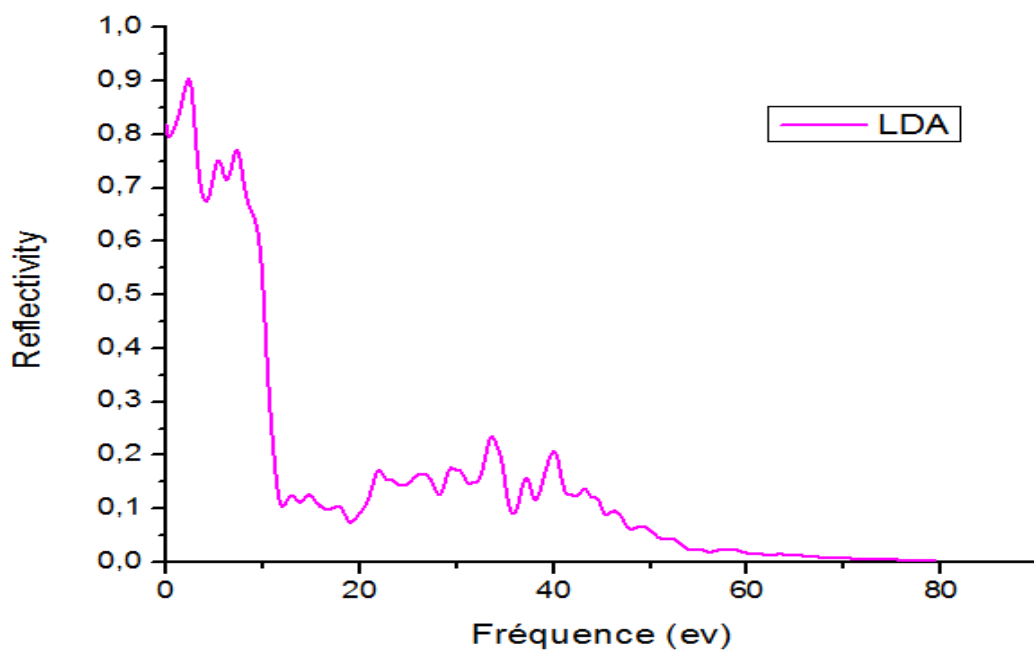


Figure III-28: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour les composées ZnO pour l'approximation LDA

❖ Pour le composé ZnSe

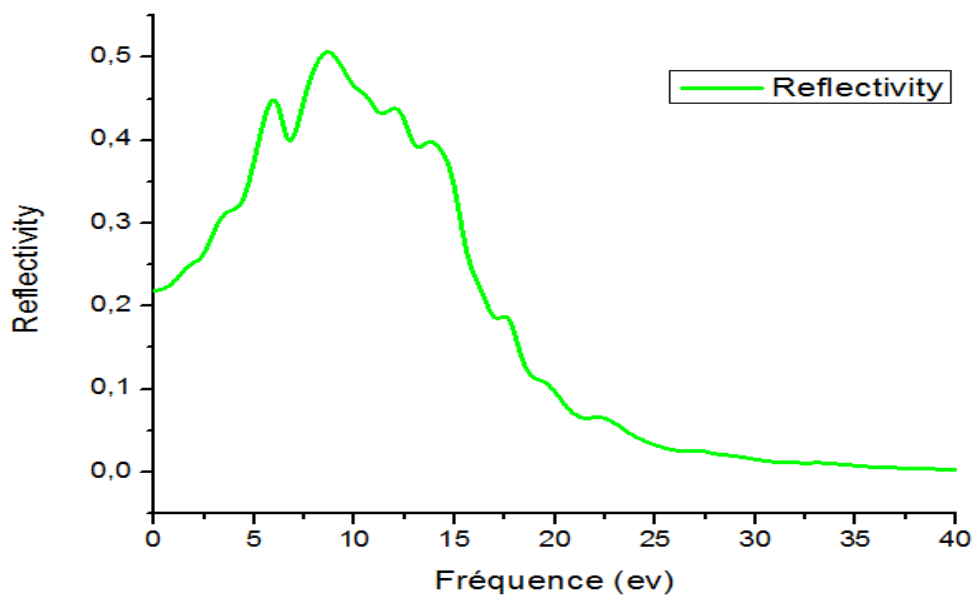


Figure III-29: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour les composées ZnSe pour l'approximation GGA

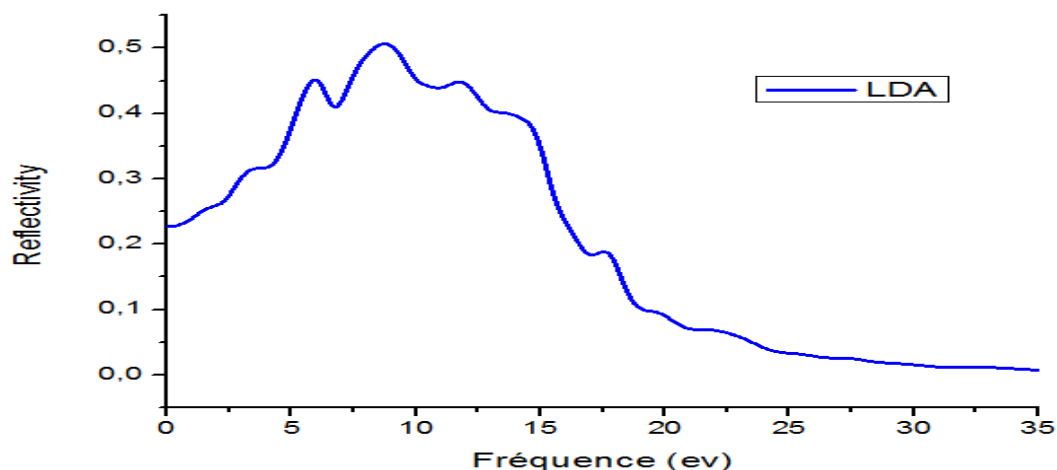


Figure III-30: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ZnSe pour l'approximation LDA

Tableau III-8: Valeurs des coefficients de réflectivité R_0 pour les composés ZnO, ZnSe pour deux approximations GGA et LDA.

Composée	R_0	
	GGA	LDA
ZnO	0.93	0.91
ZnSe	0.50	0.49

V.4. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. La variation de l'indice de réfraction des propagations parallèle à la direction cristallographique a, b, c (100).

La variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie est présentée dans les figures III-31, III-32, III-33 et III-34, respectivement, pour les composés ZnX (X = O, Se) pour les deux approximations GGA et LDA.

❖ Pour le composé ZnO

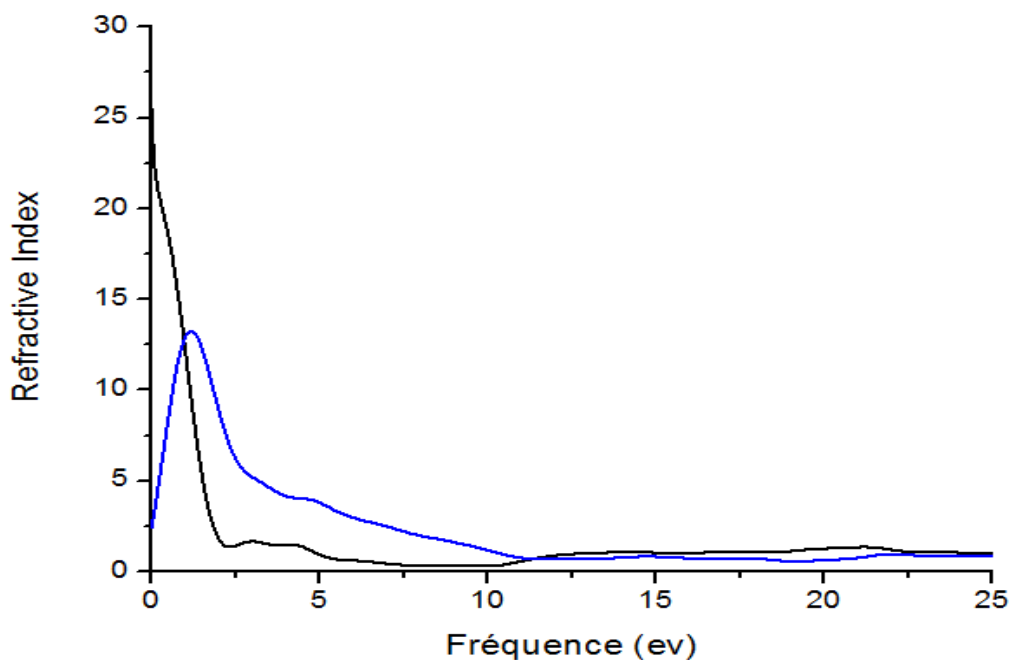


Figure III-31: Variation de l'indice de réfraction de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

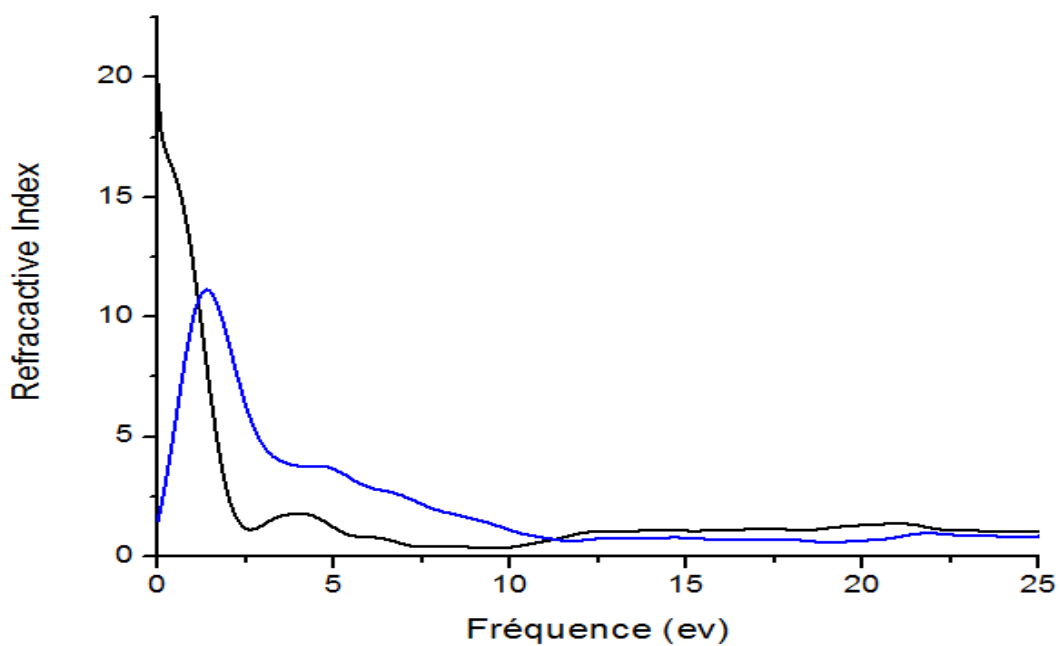


Figure III-32: Variation de l'indice de réfraction de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

❖ Pour le composé ZnSe

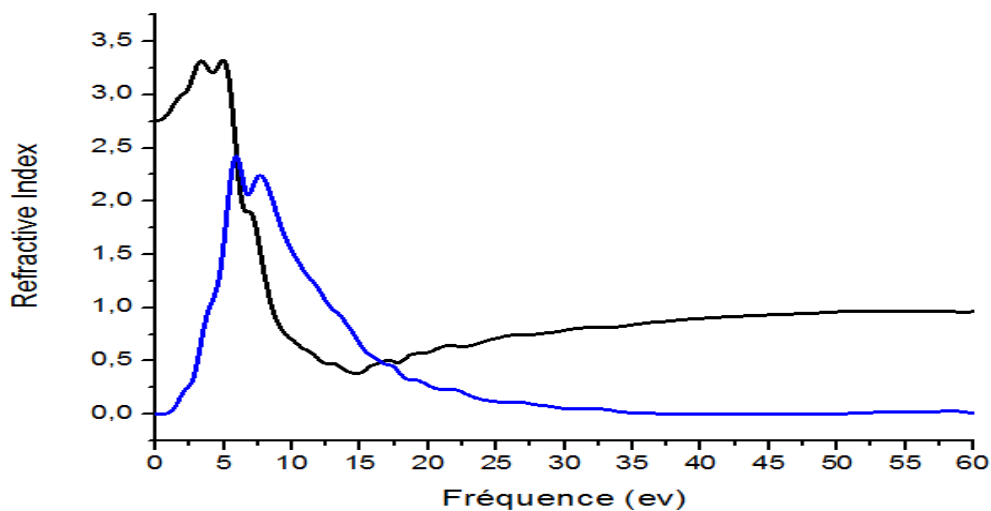


Figure III-33: Variation de l'indice de réfraction de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

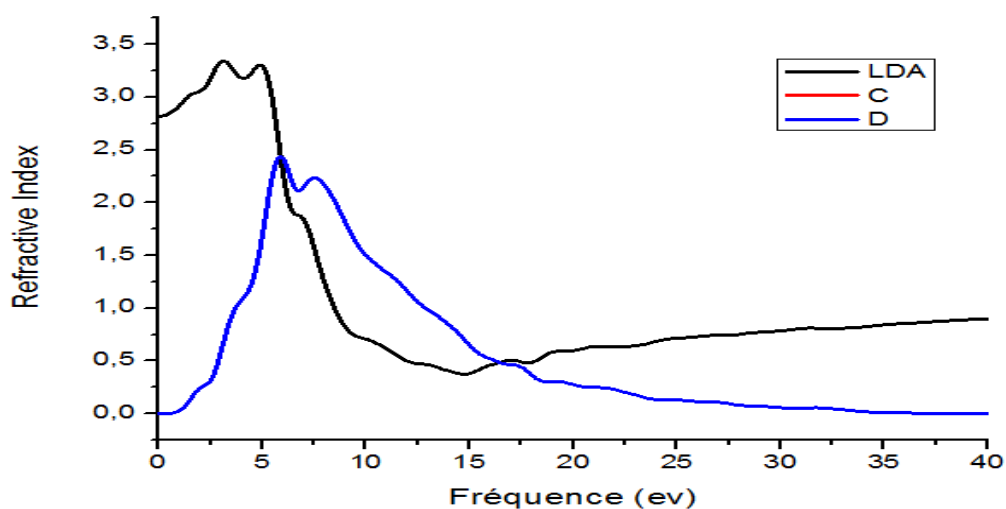


Figure III-34: Variation de l'indice de réfraction de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

Tableau III-9: Valeurs de l'indice de réfraction n_0 pour les composés ZnX (X = O, Se) pour les approximations LDA et GGA.

Composée	n(0)	
	GGA	LDA
ZnO	26.5	19.63
ZnSe	3.37	3.32

V.5. Fonction diélectrique des composés ZnX (X = O, Se)

Les figures III-35, III-36, III-37 et III-38 présentent l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle du constant diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie, respectivement, pour les composés ZnX (X = O, Se).

D'autre part, les propriétés optiques peuvent être décrites par le diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$, où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire. La connaissance de ces dernières pièces permet de calculer des valeurs optiques importantes des fonctions telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$.

Les valeurs de la partie réelle du constant diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ sont regroupées dans le tableau III-10.

❖ Pour le composé ZnO

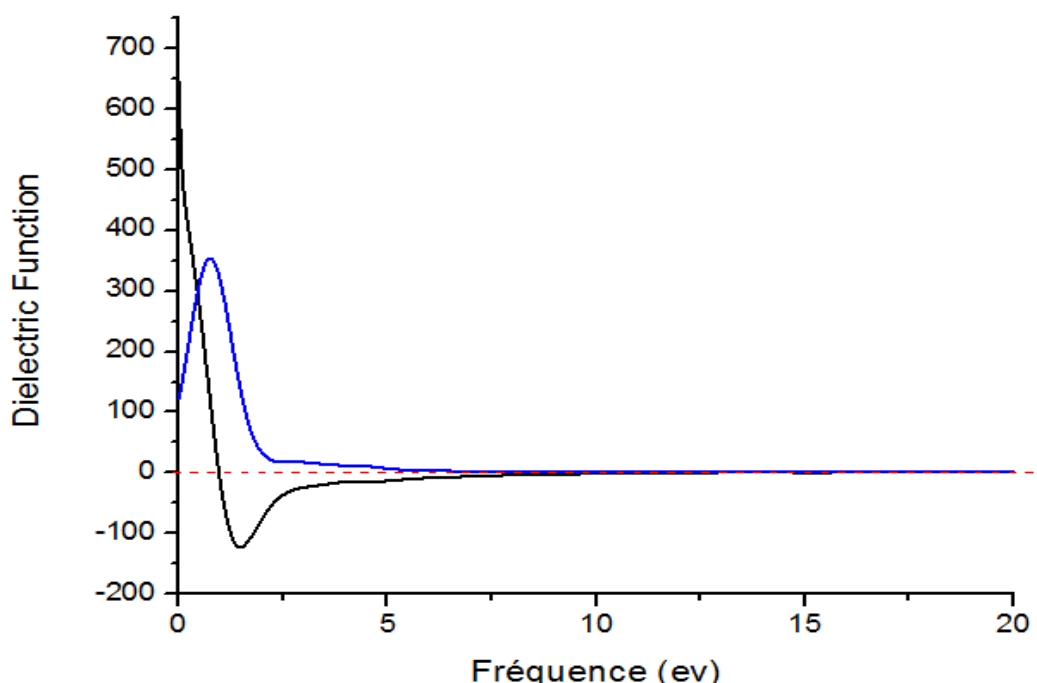


Figure III-35: Variation du constant diélectrique de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

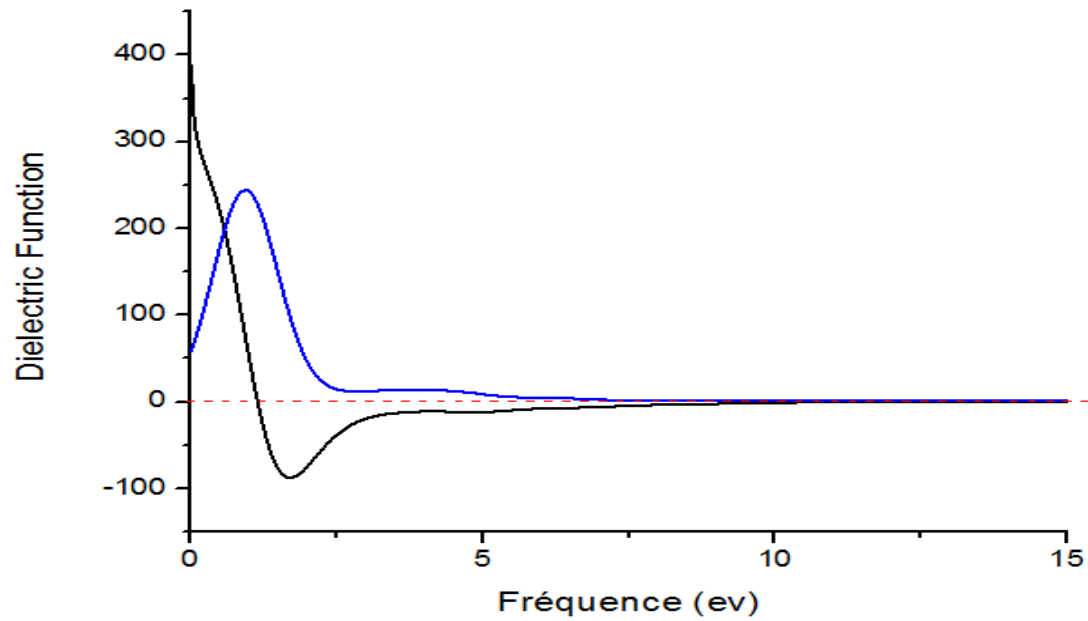


Figure III-36: Variation du constant diélectrique de ZnO en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

❖ Pour le composé ZnSe

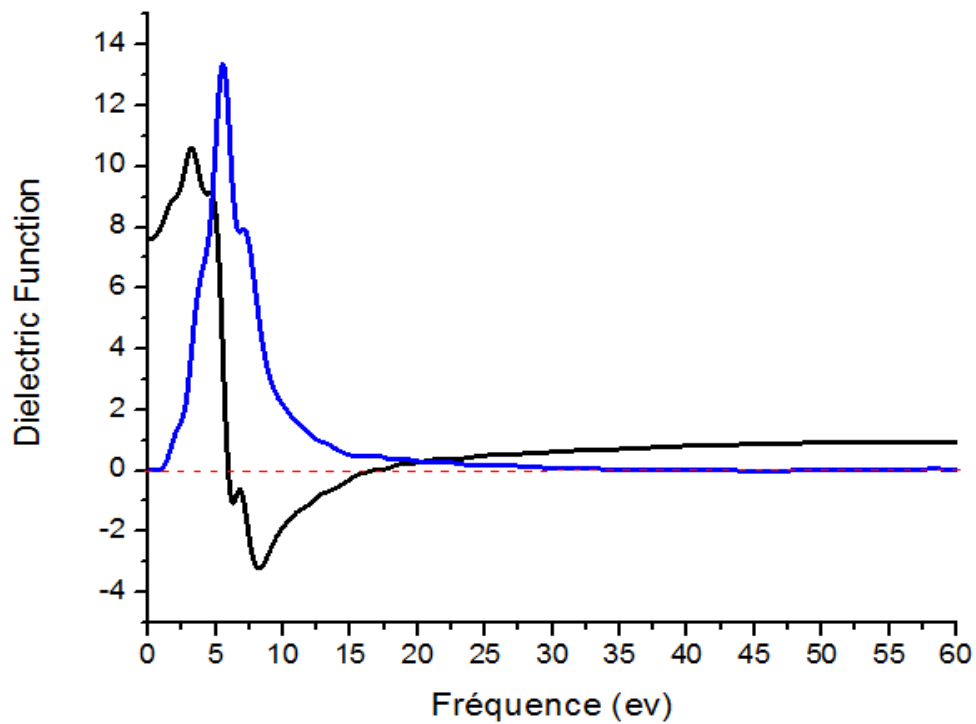


Figure III-37: Variation du constant diélectrique de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation GGA

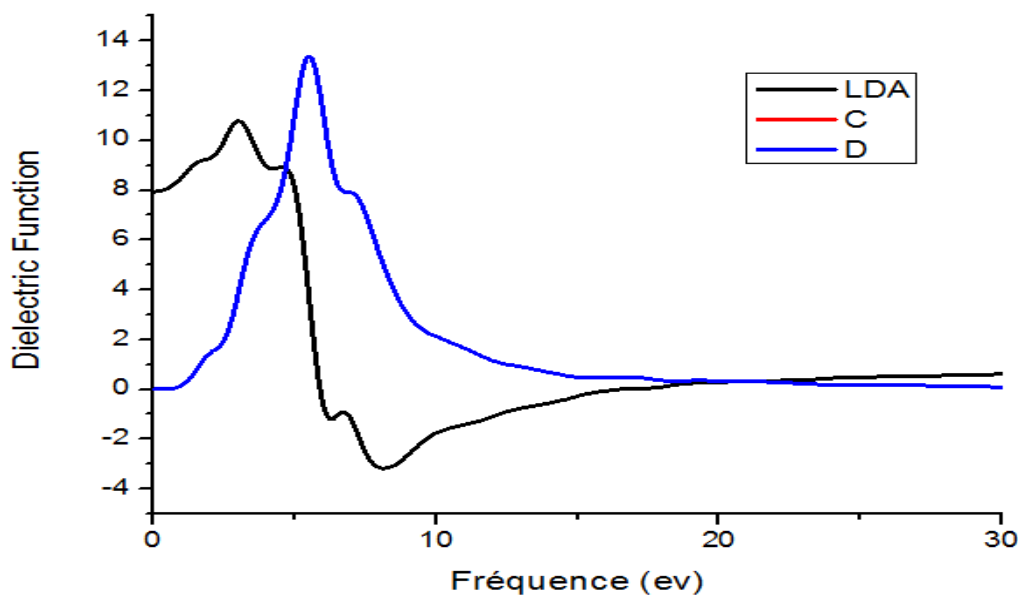


Figure III-38: Variation du constant diélectrique de ZnSe en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA

Tableau III-10: Valeurs de la partie réelle du constant diélectrique $\epsilon(0)$ pour les composés ZnX (X = O, Se).

	$\epsilon(0)$	
Composée	GGA	LDA
ZnO	350	248
ZnSe	11.60	10.92

VI. Conclusion

Dans ce chapitre on a réussi de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO et ZnSe par les deux approximations (GGA et LDA) en utilisant la technique du pseudo-potential et la méthode de la base des ondes planes et cela dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CASTEP. Plusieurs remarques ont été tirées:

- Les propriétés structurales obtenues, à l'état d'équilibre, sont en bon accord avec ceux calculées par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales. On a remarqué

aussi que le paramètre de maille, le volume et le module de compressibilité B_0 , calculés dans notre travail, sont en bonne concordance avec d'autres calculs.

- On a remarqué que les composés ZnO et ZnSe ont des gaps directs. Les valeurs calculées de gap de ces composés en utilisant l'approximation GGA sont plus proches avec ceux d'autres calculs ab-initio.
- Les propriétés optiques obtenues, telles que: la réflectivité, la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le coefficient de conductivité et l'indice de réfraction sont meilleurs et acceptables pour une application photovoltaïque. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Références

- [1] W.Khon.L. J. Sham, Phys, Rev.140A 1133 (1965)
- [2] P. Hohenberg, W.Khon, Phys .Rev. 136 864 (1964)
- [3] N. Ashcroft and N .Mermin, Physique des solides (EDP Sciences), (2002)
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, «Ground state of the electron gas by a stochastic method» , Phys Rev.Lett., 45, 566-569 (1980)
- [5] J. P Perdew., K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996)
- [6] H. C. Andersen, « Molecular dynamics simulations at constant pressure and /or Temperature », J .Chem.P hys.7 2, 2384- 2393 (1980)
- [7] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994)
- [8] Schlegal, J. Comp. Chem.3, 214(1982)
- [9] H. Zerfaoui, D. Dib, M. Rahmani, "Study by simulation of the SnO₂ and ZnO anti-reflection layers in n-SiC/p-SiC solar cells", AIP Conference Proceedings 1758, 030029 (2016)
- [10] K.Elmer. "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit". Journal of Physics D: Applied physics, vol. 34, no. 21, page 3097, 30, 40 (2001)
- [11] T. Desrues, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière, Thèse de doctorat, université de Lyon, (2009)
- [12] Badr-Eddine Nabil BRAHMI " Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc" thèse de doctorat (13/06/2013)

Chapitre VI

Applications aux cellules solaires couches minces

I. Introduction

La cellule solaire est un composant électronique qui convertit la lumière du soleil en électricité dans un matériau semi-conducteur. L'objectif actuel réside dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque ayant une meilleure performance. Les cellules solaires en couches minces à base de séléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS) représentent l'approche la plus prometteuse au plan de réduction du coût de production. L'avantage de ce matériau est son élaboration facile, sa stabilité et montre une grande résistance au rayonnement [1,2].

II. La cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est un élément de base dans la conversion du rayonnement solaire. Les matériaux semi-conducteurs, particulièrement le silicium et le germanium sont les plus utilisés. La structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction p-n [3].

II.1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

La cellule solaire est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique sous éclairage. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire.

III. Cellule solaire à base de CIGS

Le développement de cellules solaires à base de CIGS est dû à l'utilisation des semi-conducteurs en couches minces [4]. L'utilisation de substrats métalliques à la place du verre constitue une véritable problématique additionnelle.

III.1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée

Dans sa structure la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposées successivement sur un substrat. Les principaux éléments dans la cellule sont l'absorbeur en CIGS, la couche tampon et la fenêtre.

- a) L'absorbeur est la couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque, du fait qu'elle absorbe le rayonnement. L'absorbeur est utilisé d'un matériau à bande interdite directe et un coefficient d'absorption important et sa conductivité est de type p [5,6].
- b) La couche tampon est un semi-conducteur de type n située entre l'absorbeur la fenêtre [7]. Divers matériaux sont utilisés comme couches tampons tels que

ZnS, ZnSe, ZnO et CdS. La couche tampon protège la surface de l'absorbteur [7].

- c) La couche fenêtre recouvre la couche tampon. Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (TCO). L'épaisseur de la couche fenêtre est dans la gamme 300 nm à 500 nm.

IV. Schéma équivalent d'une cellule solaire

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque comporte une source de courant variable, monté en parallèle avec une diode D caractérisant la jonction P-N et une résistance parallèle simulant les courants de fuites dans la jonction. La résistance est due aux contacts et de connexions, elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur.

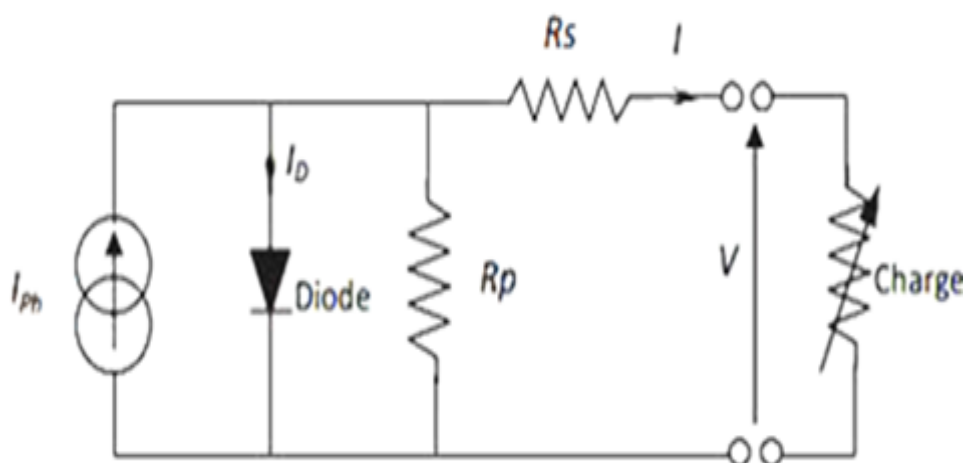


Figure VI-1: Schéma équivalent d'une cellule solaire

IV.1. Courant de court-circuit

Le courant de court circuit est la plus grande intensité générée par la cellule et qui correspond à une tension du générateur photovoltaïque nulle.

IV.2. Tension de circuit-ouvert

La tension de circuit-ouvert est celle qu'on applique à la diode dans le sens passant pour générer un courant égal au photo-courant.

IV.3. Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF indique le degré d'idéalité de la caractéristique courant-tension. Le facteur de forme représente le rapport entre la puissance de sortie maximale et la puissance idéale.

IV.4. Rendement de conversion

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre la puissance générée par la cellule et la puissance radiative incidente sur la surface de cette dernière [8].

V. Présentation du logiciel de simulation numérique SCAPS

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS), à l'université de Gent en Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué au développement de ce logiciel: Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Dégrave [9-11].

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche). Il fonctionne sur PC sous les systèmes d'exploitation Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, Windows 8 et occupe à peu près 50 MB d'espace sur le disque.

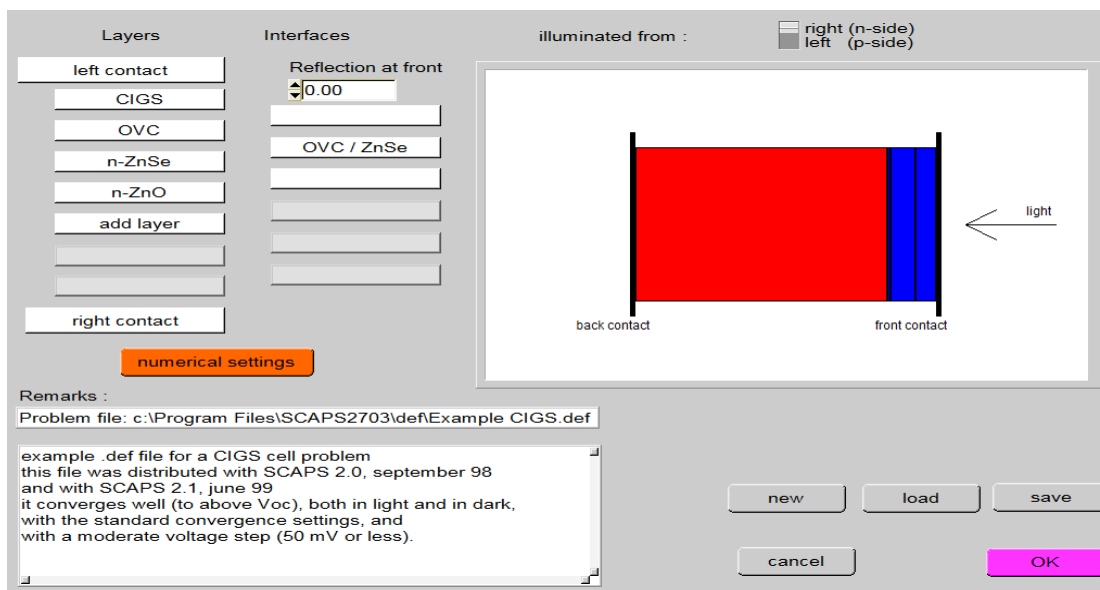


Figure IV-2: La cellule solaire dans SCAPS.

VI. Résultats et discussions

Dans cette partie, on étudie la cellule solaire à base de séléniure de cuivre, d'indium et de gallium $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). L'absorbeur est un semi-conducteur de type p et constitue la zone où les paires électrons-trous sont générées sous illumination. La jonction est formée avec le ZnSe/ZnO. On utilise un simulateur de capacitance de cellule solaire à un dimension (SCAPS-1D). Notre travail consiste à modéliser une cellule solaire à base de CIGS. Dans notre étude, on utilise une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes: une couche fenêtre de ZnO/une couche buffer de ZnSe/une couche absorbante de CIGS. Cette structure est représentée sur la Figure VI-3.

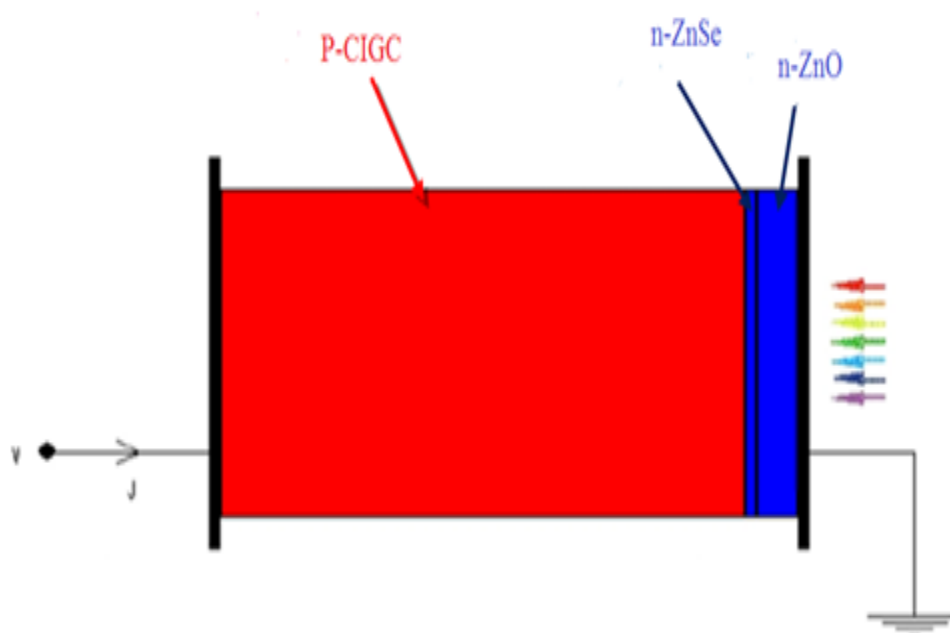


Figure IV-3: Représentation d'une cellule solaire ZnO/ZnSe/CIGS.

VI.1. Paramètres des différentes couches

Pour simuler notre structure par SCAPS, il est obligatoirement d'introduire des paramètres physiques de chaque couche, le rôle de ces paramètres est de définir le type de conductivité, l'épaisseur et les concentrations des porteurs...etc. Le Tableau IV-1 regroupe tous les paramètres introduits dans SCAPS-1D.

Tableau IV-1: Paramètres physiques des couches ZnO, ZnSe et CIGS introduit dans SCAPS.

Le nom de la couche	n-ZnO	n-ZnSe	p-CIGS
Epaisseur (μm)	0.080	0.5	3.000
Bande de gap E_g (ev)	3.300	1.070	1.200
Affinité électronique (eV)	4.450	4.200	4.450
Constante diélectrique	9.000	10.000	13.600
N_c (cm^{-3})	2.200E+18	2.200E+18	2.200E+18
N_v (cm^{-3})	1.800E+19	1.800E+19	1.800E+19
La vitesse thermique des électrons (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
La vitesse thermique du trou (cm/s)	1.000E+7	1.000E+7	1.000E+7
Mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1.000E+2	1.000E+2	1.000E+2
Mobilité du trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	2.500E+1	2.500E+1	2.500E+1

VI.2. Effet de l'épaisseur de CIGS

On a étudié l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante, en le variant dans la gamme de 0.2 à 3 μm , sur la performance de la cellule solaire. Les épaisseurs des semi-conducteurs ZnSe et ZnO sont maintenues constantes à 0.05 μm et à la température $T = 300\text{K}$. On a obtenu un rendement maximum de 23.38%. Les résultats de simulation sont illustrés dans le Tableau VI-2 et à la Figure IV-4.

Tableau IV-2: Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule.

Epaisseur (μm) de CIGS	V_{OC} (V)	J_{sc} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF %	η %
0.2	0.5609	26.32313	69.03	10.19
0.4	0.6605	27.43709	77.35	14.02

0.6	0.681	29.17619	79.62	15.82
0.8	0.6925	30.44284	80.85	17.05
1	0.7022	31.38162	81.47	17.95
1.2	0.7133	32.10459	81.47	18.66
1.4	0.7244	32.68097	81.19	19.22
1.6	0.7356	33.15368	80.75	19.69
1.8	0.7456	33.55	80.18	20.09
2	0.7581	33.88949	79.55	20.44
2.2	0.7693	34.18389	78.87	20.74
2.4	0.7809	34.44272	78.16	21.01
2.6	0.7914	34.67728	77.43	21.25
2.8	0.8023	34.87904	76.7	21.46
3	0.8131	35.06543	75.97	21.66
4	0.865	35.78659	72.47	22.43
5	0.9128	36.28507	69.37	22.98
6	0.9559	36.6524	66.73	23.38
7	0.9559	36.6524	66.73	23.38
8	0.9559	36.6524	66.73	23.38
9	0.9559	36.6524	66.73	23.38
10	0.9559	36.6524	66.73	23.38

Le Tableau IV-3 et la Figure IV-4 montrent que les paramètres de sortie V_{OC} , J_{sc} , FF et η de la cellule solaire augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. On a obtenu un rendement de 18.78% avec une épaisseur de 3 μm . Le rendement optimal est obtenu pour une épaisseur de 5 μm . Ces résultats sont en accord avec des résultats théoriques cités dans la littérature [12,13]. Pour des faibles épaisseurs de la couche absorbante, la génération de paires électrons- trous se passe près de l'interface ZnSe et le contact arrière (forte densité de défauts donc de centres de recombinaisons) ce qui réduit le nombre de paires électrons-trous générées, donc le rendement est réduit. En revanche, plus l'épaisseur de cette couche augmente, plus de photons ayant des longueurs d'onde plus longues peuvent être participés à la génération et plus des électrons sont ensuite collectés dans les grilles métalliques [14].

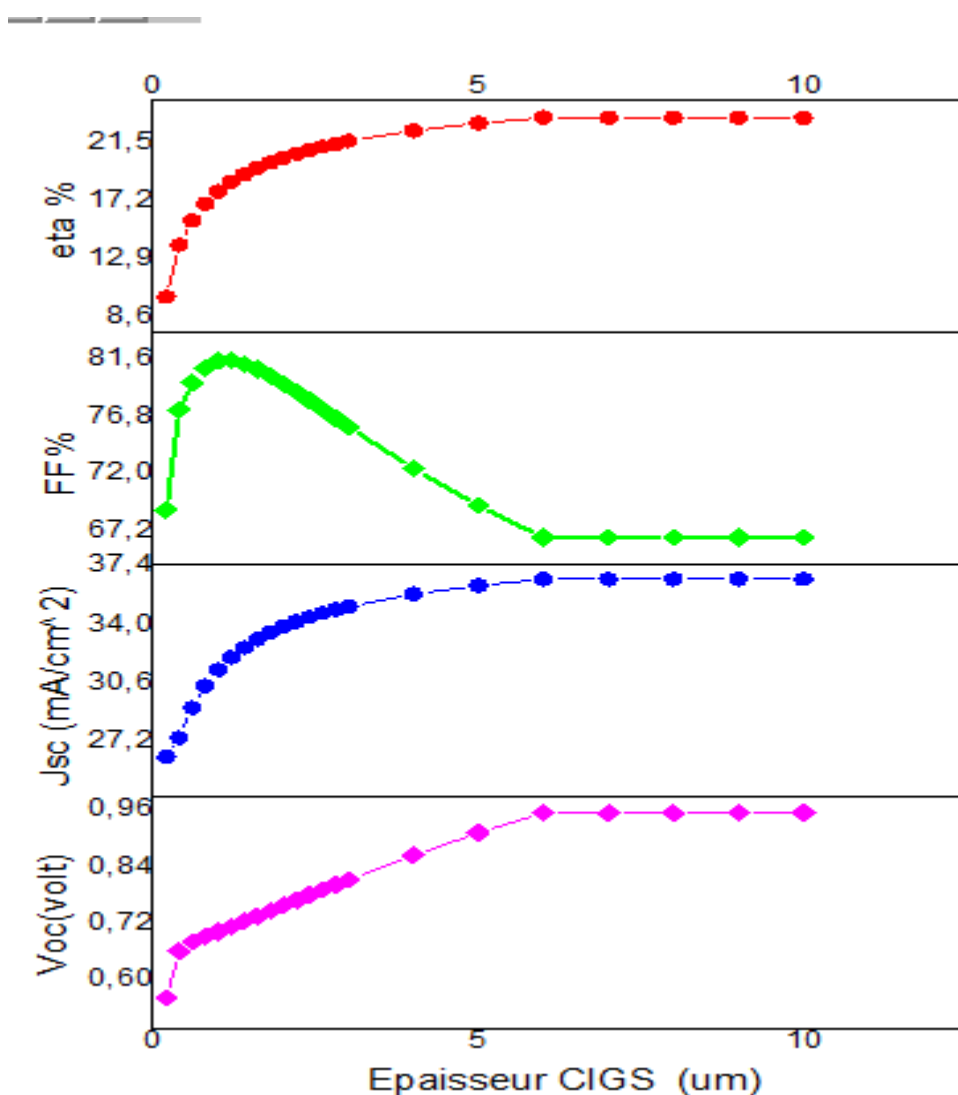


Figure IV-4: Performances de la cellule solaire à base d'une couche tampon de ZnSe en fonction de l'épaisseur de CIGS.

VI.3. Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnSe

La couche Tampon ou la couche buffer de ZnSe est étudiée théoriquement au chapitre III. Dans ce chapitre on va simuler notre structure pour voir ce que donne notre structure comme rendement. On va donc varier l'épaisseur de celle-ci dans la gamme de 0.2 au 10 μm . Le tableau IV-3 récapitule les résultats de simulation.

D'après la Figure IV-5, on remarque que les meilleurs performances sont obtenues pour des faibles épaisseurs de ZnSe. Un maximum du rendement de 22.8% est obtenu pour une épaisseur de 0.2 μm .

Tableau IV-3: Effet de l'épaisseur du ZnSe sur la performance de la cellule.

Epaisseur (μm) de CIGS	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF %	η %
0.2	0.7494	35,959897	84,55	22,79
0.4	0.7488	35,146022	84,53	22,25
0.6	0.7482	34,26197	84,5	21,66
0.8	0.7475	33,44335	84,47	21,12
1	0.747	32,74426	84,45	20,66
1.2	0.7466	32,17368	84,43	20,28
1.4	0.7462	32,17368	84,41	19,98
1.6	0.7459	31,36236	84,39	19,74
1.8	0.7457	31,08314	84,38	19,56
2	0.7455	30,86496	84,38	19,41
2.2	0.7454	30,69409	84,37	19,3
2.4	0.7453	30,55972	84,36	19,21
2.6	0.7452	30,45345	84,35	19,14
2.8	0.7451	30,36882	84,35	19,09

3	0.7451	30,30091	84,35	19,04
4	0.7445	30,10731	84,34	18,91
5	0.7448	30,02344	84,34	18,86
6	0.7448	29,97846	84,33	18,83
7	0.7448	29,95062	84,33	18,81
8	0.7447	29,93178	84,33	18,81
9	0.7447	29,91817	84,33	18,79
10	0.7447	29,90776	84,33	18,78

1 2 3 4

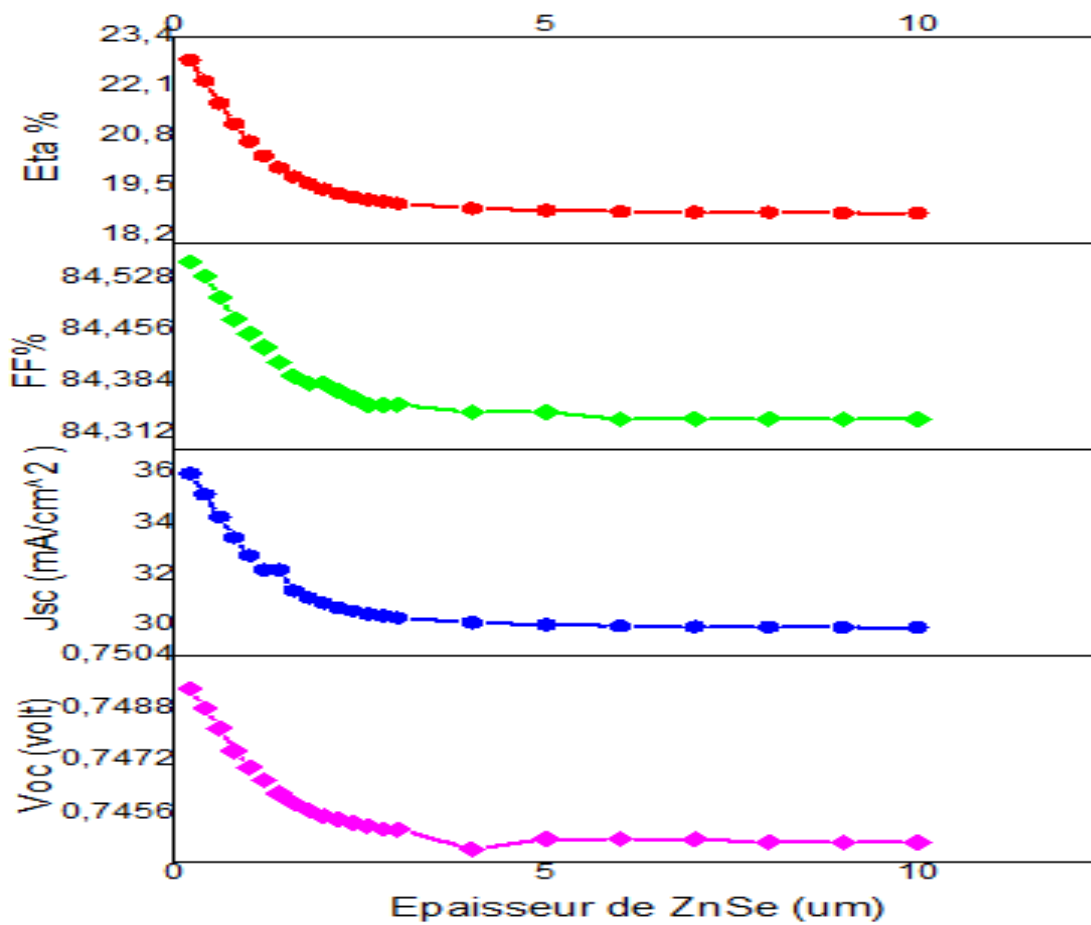


Figure IV-5: Paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de ZnSe.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions nécessaires sur les cellules photovoltaïques. On a expliqué le fonctionnement de la cellule solaire et ces différentes caractéristiques et composants de base. Ensuite, nous avons cités les différentes technologies photovoltaïques, l'outil de simulation et la structure de cellules solaires en couches minces ZnO/ZnSe/CIGS.

Les résultats de simulation par SCAPS, montre que notre structure présente des meilleurs performances dans les deux cas suivants :

- ✚ Dans le cas d'une épaisseur optimale de la couche absorbante de CIGS égale à 5 μm ;
- ✚ Le deuxième cas lorsqu'on diminue l'épaisseur de la couche tampon ZnSe à des valeurs minimales.

Références

- [1] Ullaal HS, Zweibel K, Von Roedern B, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA ; p. 301 (1997).
- [2] M. Yamaguchi, "Radiation resistance of compound semiconductors solar cells", J. Appl. Phys, Vol 78, p1476 (1995).
- [3] BELAIDI Siham, Simulation par Excel d'une cellule solaire conventionnelle en Silicium, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, (2015).
- [4] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells. (2012).
- [5] DARANFED Ouarda, «Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄», Thèse de Doctorat, Université de MENTOURI DE CONSTANTINE 1, (2013) .
- [6] CHADEL Asma, « Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS», Thèse de Doctorat, Université de ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCEM. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. (2011).
- [7] ALPHOUSSEYNI Sagna, «Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbeurs Cu₂ZnSnS₄ en couches minces poly cristallines destinées à la

- réalisation de photopiles à faible coût», thèse de doctorat, UNIVERSITE DEPERPIGNAN VIA DOMITIA, (2016).
- [8] BEZZIOU FATMA, "Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction (Ga_{0.3}Al_{0.7}As/GaAs) par le logiciel TCADSILVACO », Thème De Master, Université Mohamed Khider –Biskra, (2015).
- [9] Mohammed Ouled Ali, "propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu(In,Ga)Se₂ appliquée aux cellules photovoltaïques", Mémoire de magister à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique, Oran, (2010).
- [10] A. Niemegeers, M. Burgelman, " Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solarcells, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", Washington DC, pp.901-904 (1996).
- [11] D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock, Sol. Energy Mat. Sol. Cells, vol. 281, 41-42 (1996).
- [12] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin "Performance analysis of copper– indium– gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS". Current Applied Physics, vol. 10, no 3, p. S387-S391 (2010).
- [13] N. Amin, P. Chelvanathan, M.I. Hossain, K. Sopian "Numerical modelling of ultra-thin Cu (In, Ga) Se₂ solar cells". Energy Procedia, vol. 15, p. 291-298, (2012).
- [14] J. Song, T.J. Anderson, S.S. Li "Material parameter sensitivity study on CIGS solar cell performance" In : Photovoltaic Specialists Conference, PVSC'08. 33rd IEEE. IEEE. pp.1-4 (2008).

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO et ZnSe par l'approximation GGA en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) utilisant le code CASTEP. La constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. La structure de bandes montre un gap direct Γ - Γ dans les composés ZnO et ZnSe. La densité d'état totale et partielle de la structure Zinc-blende et Wurtzite montrent quelles bandes de valence sont constituées des sites Zn:s, O:s, S:s et Cd:s. Le gap direct, ainsi que sa valeur et le coefficient d'absorption ont des valeurs adéquates et acceptables dans l'application de la cellule photovoltaïque. Tous les résultats obtenus pour ZnO et ZnSe sont en bon accord avec ceux relatifs aux valeurs théoriques et expérimentales citées dans la littérature.

A la fin de ce travail, on a réalisé une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) en utilisant l'outil de simulation SCAPS. La performance de la cellule solaire augmente quand l'épaisseur de l'absorbeur augmente dans une gamme déterminée. Nous pouvons dire que les caractéristiques de la cellule solaire à base de CIGS et des couches ZnO et ZnSe, dépendent étroitement aux paramètres physiques de la couche absorbante CIGS. Les résultats obtenus par le simulateur SCAPS sont satisfaisants et sont en accord avec les résultats publiés.

Ce travail de simulation ouvre la voie à des nouvelles perspectives dans le domaine photovoltaïque avec des applications potentielles dans le domaine de la photovoltaïque. Nous suggérons de:

- a) Etudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Pérovskite par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT et des composés Pérovskite par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT.
- b) Fabriquer des couches minces Pérovskite et les caractériser pour déterminer expérimentalement leurs propriétés, structurelles, morphologiques, électriques et optiques.
- c) Fabriquer la cellule photovoltaïque complète ZnO/ZnSe/Pérovskite/Métal.
- d) Effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à double ou à multi-jonctions en se basant sur ce composé.

Résumé

Les semi-conducteurs ZnO et ZnSe ont des propriétés importantes notamment dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. On a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO et ZnSe. On a calculé la constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée. L'étude de la structure de la bande gap montre un gap direct Γ - Γ pour les deux composés. L'étude des performances de la cellule solaire nécessite l'utilisation d'un outil unidimensionnel SCAPS-1D. On a calculé la performance de la cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). On a étudié l'effet de l'épaisseur du CIGS (couche absorbante), sur le courant de court-circuit J_{CC} , la tension de circuit-ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF et le rendement η .

Mots clés: CASTEP, DFT, GGA, Cellule solaire, Cu(In,Ga)Se₂, SCAPS-1D.

Abstract

The semi-conductors ZnO and ZnSe have an important properties in the fabrication of optoelectronic and photovoltaic devices. We studied the structural, electronic and optical properties of both ZnO and ZnSe. We calculated the lattice constant, bulk modulus. The band structure investigation shows a Γ - Γ direct band gap in both compounds. The performance study requires the use of one-dimensional SCAPS-1D tool. We calculated the solar cell performance based on Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). The effect of absorber thickness on short-circuit current J_{SC} , open-circuit voltage V_{OC} , the fill factor FF and efficiency have been investigated.

Key words: CASTEP, DFT, GGA, Solar cell, Cu(In,Ga)Se₂, SCAPS-1D.

المخلص

إن أنصاف النواقل للمركبات ZnO و ZnSe تتميز بخصائص مهمة في تصنيع الاجهزة الإلكترونية والكهروضوئية، في الجزء الأول من هذا العمل ، قمنا بحساب الخصائص البنوية ، الالكترونية والضوئية للمركبات ZnO و ZnSe باستعمال برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة الكمون الكاذب والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA، في الجزء الثاني قمنا باستخدام برنامج SCAPS-1D فعال ومناسب للغاية مع نوعية خليتنا الشمسية ، لدراسة أداء الخلايا الشمسية القائمة على أساس Cu(In,Ga)Se₂ CIGS نقيم في البداية، تيار الدارة القصيرة I_{sc} توتر الدارة المفتوحة V_{CO} ، عامل الشكل FF ، المردود الكهربائي η ، نهتم بعد ذلك بدراسة سمك الطبقة الممتصة CIGS. إن مردود هذه الخلية الشمسية جد ممتازة مع بقية الخلايا الشمسية .

، الطبقة الممتصة SCAPS-1D، Cu(In,Ga)Se₂، GGA، DFT، الكمون الكاذب، CASTEP: **الكلمات المفتاحية**