

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/15/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE: Physique
OPTION: Physique des Matériaux.

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par :

LARBI Radhia

Intitulé

**Etude des propriétés structurales et électroniques et
optiques des semi conducteurs CdS et ZnO pour des
applications en photovoltaïques**

Soutenu devant le jury composé de:

SAHNOUNE Foudil	Université de M'sila	Président
GHEBOULI Mohamed Amine	Université de M'sila	Encadreur
SAIB Salima	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2020 /2021

DEDICACES

Je dédie ce travail :

*A ma mère, qui m'a toujours soutenu tout au long de
mes études.*

A mon père “ Que Dieu ait pitié de lui”.

A mes frères .

A toute ma famille.

A tout mes enseignants.

A tous ceux qui me sont chers

Larbi Radhia

REMERCIEMENT

*Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui m'a donné de l'espoir
et de l'énergie pour finir ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur «Monsieur.
GHEBOULI Med.Amine», qui a accepté de superviser mon
humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi son
exigence de rigueur. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont
aidé à achever ce mémoire de master.*

*J'aussi remercie les membres du jury, Mr **Foudil SAHNOUNE**
et Madame **Salima SAIB** Professeurs à l'Université de MOHAMED
Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Mes remerciements vont également à tous enseignants du
département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.
Mes remerciements à ma famille surtout ma mère, mes collègues et
mes amis pour leur soutien, Leur présence et leur encouragement.*

*Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près
ou de loin.*

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Références	3
<i>CHAPITRE I Généralités sur les semi-conducteurs</i>	
I. 1. Introduction.....	4
1. 2. Historique des cellules photovoltaïques	4
I. 3. Définition d'un semi-conducteur.....	4
I. 4. Types des semi-conducteurs	5
I. 4. 1. Semi-conducteur intrinsèque.....	5
I. 4. 2. Semi-conducteur extrinsèque.....	6
I. 4. 2. 1. Semi-conducteur type N.....	7
I. 4. 2. 2. Semi-conducteur type P.....	8
I.5. Bandes d'énergie.....	9
I-6 Bande interdite (gap énergétique)	9
I.6.1. Gaps direct et indirect.....	10
I.6.2. Electrons et trous.....	11
I. 7. Groupes de semi-conducteurs.....	11
I.7.1. Semi-conducteurs simples	11
I.7.2. Semi-conducteurs II-VI	11
I.7.3. Semi-conducteurs III-V	11
I. 7. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires	12
I. 8. Structure cristalline	12
I.8.1. Réseau cristallin	12
I. 8. 2. Réseau réciproque.....	12
I. 8. 3. Zone de Brillouin	12

I.9. Jonctions P-N.....	13
I.9.1. Jonction polarisée par une tension continue	13
I. 10. Source de l'énergie solaire	13
I.10.1. Formes de l'énergie solaire	14
I.11. Effet Photovoltaïque	14
I. 12. Cellule photovoltaïque.....	14
I.13.La troisième génération.....	15
I. 14. Association des cellules.....	15
I.14.1. Association en série	15
I.14.2. Association en parallèle	15
I.14.3. Association de cellules mixte (série/parallèle)	15
Références	16

CHAPITRE II Méthode de pseudopotentiel

I.1.Introduction.....	18
II.2. Description du cristal.....	18
II. 2.1. Théorème de Bloch	19
II. 2.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	20
II. 2.3. Energie de coupure	20
II.3. Méthode de pseudo potentiel.....	21
II.3.1. Approximation du cœur gelé.....	21
II.4. Pseudo potentiel.....	21
II.5. Construction de pseudopotentiel	22
II.5.1. Pseudopotentiel à norme conservée	23
II.5.2.Pseudo potentiel à norme conservée	25
1- Pseudo potentiel de Troullier et Martins.....	25

2- Pseudo potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter	26
II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel	27
II.7 Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique.....	27
II.8. Pseudopotentiel Ultra-soft (USPP)	28
II.9. Avantage de l'utilisation du pseudopotentiel.....	28

CHAPITRE III La théorie de la fonctionnelle de la densité

III. 1. Introduction	30
III.2. Equation de Schrödinger	30
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	31
III.4. Approximation de Hartree	32
III.5. Approximation de Hartree-Fock.....	32
III.6. Approximation de Thomas-Fermi	33
III.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33
III.7.1. Densité électronique	34
III.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
III.7.3. Approche de Kohn et Sham	35
a. Approximation de la densité locale (LDA)	36
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	36
III.7.4 La résolution des équations de Kohn et Sham	37
Références	40

CHAPITRE IV Résultats et discussions

IV. 1. Introduction.....	42
IV. 2. Propriétés structurales de ZnO et CdS.....	42
IV. 3. Détails des calculs.....	42
IV. 3. 1. Paramètres d'entrée	42

IV.3.1.1. Convergence Ecut et k-points.....	44
IV3.2.1. Effet de la pression sur les propriétés structurales de ZnO et CdS	46
IV2. Propriétés électroniques de ZnO et CdS	48
IV2. 1. Structure de bandes	48
IV2. 2. Gap énergétique	48
IV2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS)	51
IV3. Propriétés optiques	53
IV3. 1. Fonction diélectrique.....	53
IV3.2. Absorption optique.....	54
IV3. 3. Indice de réfraction	57
IV3. 4. Réflectivité et fonction de perte	58
IV3. 5. Conductivité.....	60
Reference	61

CHAPITRE V Simulation de Cellules Solaires à base de CIGS

V.1. Introduction	62
V2. La cellule photovoltaïque.....	62
V2. 1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	62
V3. Cellule solaire en CIGS.....	62
V3. 1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée	62
V4. Résistances parasites	63
V 4.1 Résistance série	63
V 4.2 La résistance parallèle (shunt)	63
V5. Schéma équivalent d'une cellule solaire	63
V5.1 Courant de court-circuit.....	63
V5.2 Tension en circuit ouvert.....	63

V5.3 Facteur de forme ‘FF’	63
V5.4 Rendement.....	64
V6. Résultats et discussions	64
V 6. 1. Introduction	64
V6. 2. Paramètres des différentes couches	65
V6. 3. Effet de la température	65
V6. 4. Effet de l'épaisseur CIGS	67
V6. 5. Effet de la résistance.....	68
Référence.....	71
Conclusion générale	73
Résumé	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig. I 1	Diagramme d'évolution des cellules photovoltaïques.	5
Fig. I 2	Conductivité électrique à température ambiante de différents matériaux.	5
Fig. I 3	Silicium dopé au Phosphore (dopage n) (a) $T = 0$ K et (b) $T \neq 0$	7
Fig. I 4	Silicium dopé au Bore (dopage p) (a) $T = 0$ K (b) $T \neq 0$ K	8
Fig. I 5	Structures de bandes énergétiques (isolant, semi-conducteur et métal)	9
Fig. I 6	Un schéma descriptif du gap direct et indirect	10
Fig. I 7	Les différents types de semi-conducteurs.	12
Fig. I 8	Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.	13
Fig. I 9	Caractéristique résultante d'un groupement série de cellules identiques.	15
Fig. II 1	Fig. II 1. Schémas d'un potentiel (<u>à gauche</u>) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (<u>à droite</u>) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonctions d'ondes se rejoignent est désigné par r_c .	23
Fig. II 2	Tracé d'un pseudo potentiel et d'une pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	24
Fig. II 3	Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.	28
Fig. III 1	Théorie de la fonctionnelle de la densité.	38
Fig. III 2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	39
Fig. IV 1	Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires ZnO et CdS.	43
Fig. IV 2	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour Kpoints (6x6x6)	44
Fig. IV 3	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point k pour $E_{cut} = 400$ eV.	45
Fig. IV 4	Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour k-point (6x6x6)	45
Fig. IV 5	Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction du nombre de points k pour $E_{cut} = 300$ eV	46
Fig. IV 6	Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés ZnO et CdS.	47

Fig. IV 7	Structure de bandes de ZnO et CdS pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K.	49
Fig. IV 8	Gap directe E_{Γ}^{Γ} en fonction de la pression pour ZnO et CdS	50
Fig. IV 9	Gaps indirects E_{X}^{Γ} , E_{L}^{Γ} et E_{K}^{Γ} en fonction de la pression pour ZnO.	50
Fig. IV 10	Gaps indirects E_{X}^{Γ} , E_{L}^{Γ} et E_{K}^{Γ} en fonction de la pression pour CdS.	51
Fig. IV 11	Densité d'état totale et partielle de ZnO et CdS.	52
Fig. IV 12	Constante diélectrique de ZnO en fonction de longueur d'onde.	55
Fig. IV 13	Constante diélectrique de CdS en fonction de la longueur d'onde.	56
Fig. IV 14	Spectre d'absorption linéaire en fonction de longueur d'onde pour ZnO et CdS.	57
Fig. IV 15	Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde pour ZnO et CdS.	58
Fig. IV 16	Réflectivité et perte en fonction de la longueur d'onde pour ZnO et CdS.	59
Fig. IV 17	Effet de la longueur d'onde sur la conductivité de ZnO et CdS.	60
Fig .V 1	Schéma équivalent d'une cellule solaire	63
Fig .V 2	Représentation d'une cellule solaire.	64
Fig .V 3	(a)Variation du J_{sc} et V_{oc} , (b) Variation de η et FF en fonction de la température.	66
Fig .V 4	Effet de l'épaisseur du CIGS sur (a) J_{sc} et V_{oc} , (b) sur η et FF.	68
Fig .V 5	Effet de la résistance série sur (a) η et FF, (b) J_{sc} et V_{oc} .	70

Liste des Tableau

Tableau	Titre	Page
Tableau IV1	Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et ZnO	43
Tableau IV2	Constante de la maille, module de compressibilité et sa dérivé dans CdS et ZnO.	47
Tableau IV3	Gaps direct et indirect de ZnO et CdS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie.	48
Tableau V 1	Paramètres physiques des couches ZnO, CdS et CIGS donnés par SCAPS.	65
Tableau V 2	Les variations des performances de la cellule solaire pour des différentes valeurs de la température.	65
Tableau V 3	Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule.	67
Tableau V 4	Effet de la résistance série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.	69

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

En raison des besoins du développement industriel et la croissance de la population mondiale la consommation de l'énergie a augmentée rapidement pendant ces dernières décennies. Aujourd'hui, une grande partie utilise dans le monde les combustibles fossiles ou "non renouvelables" (le pétrole, le gaz naturel, le charbon). Ces énergies sont considérées comme ressources épuisées. Donc, il faut chercher d'autres alternatives pour produire cette énergie. En plus de leurs caractères épuisables, les ressources fossiles posent les inconvénients tels que le réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre, la pollution radioactive, l'émanation de CO₂ ... etc.

Pour ces raisons le monde fait recours aux énergies renouvelables telles que l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse, l'énergie géothermique, l'énergie solaire photovoltaïque. Ces énergies renouvelables sont d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein des matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété la libération des porteurs de charge (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure. Les cellules photovoltaïques standards mises sur le marché, ont un rendement électrique voisin de 17 %.

Les semi-conducteurs qui rentrent dans la fabrication des cellules solaires sont l'objet de multiples recherches. Les cellules de première génération à base de matériau constitué d'une plaquette de silicium occupent une place importante. La méthode de production est très coûteuse, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de la technologie des couches minces. Cette technique joue un rôle considérable dans la réduction du coût de fabrication des cellules. Dans cette génération, la filière la plus courante est à base des chalcogénures. Ces matériaux sont prometteurs à cause de leur grand coefficient d'absorption et leur gap optimal pour la conversion photovoltaïque.

Notre travail consiste à comprendre les comportements des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ZnO, CdS. Puis, on propose de nouvelles structures de cellules solaires à base de CIGS pour réduire le cout et améliorer la performance.

Ce travail comporte deux parties, où on étudie les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ZnO, CdS avec le code CASTEP. On vérifie que les propriétés citées ci-dessus sont adéquates.

INTRODUCTION GENERALE

La seconde partie est consacrée à la simulation numérique de nouvelle structure de cellules solaire à base de CIGS, en utilisant le simulateur SCAPS-1D. Le but est l'amélioration de caractéristiques électriques telles que le rendement électrique, le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert.

Ce modeste mémoire est réparti en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion générale.

On présente dans le premier chapitre des généralités sur des semi-conducteurs.

Dans le second chapitre, on décrit la méthode de pseudo potentiel utilisée par logiciel de calcul.

Le troisième chapitre est une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » utilisée dans les calculs ab-initio.

Le quatrième chapitre englobe l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ZnO, CdS à l'aide de l'approximation GGA.

On présente dans le dernier chapitre la cellule solaire à base de la couche absorbante CIGS, et comporte les hétérojonctions ZnO/CdS/CIGS. La simulation a été réalisée par le logiciel unidimensionnel appelé SCAPS-1D. Dans cette étude, on traite l'effet de l'épaisseur CIGS, la température et la résistance série R_s sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire. Ces paramètres sont la tension en circuit ouvert, la densité de courant en court-circuit J_{sc} , le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque η de la cellule solaire.

INTRODUCTION GENERALE

Références

[1] Ziani Zakarya, Etude des Propriétés Physiques et Optiques des Couches Minces et des Nanomatériaux pour les Matériaux IV-IV. Application aux Cellules Solaires d Troisième Génération, thèse de doctorat, université Abou-Bakr BelkaidTlemcen(2012).

[2] Bouchama Idris, contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires CuIn_{1-x}GaxSe₂, thèse de doctorat, université Sétif (2012).

CHAPITRE I
***Généralités sur les semi-
conducteurs***

I. 1. Introduction

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en une énergie électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste en l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération des porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction. La cellule solaire est une jonction PN dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire, la génération et la collecte des charges. Dans ce chapitre on présente des généralités sur des semi-conducteurs, le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques et les différentes voies technologiques.

1. 2. Historique des cellules photovoltaïques

En 1839 l'effet photovoltaïque a été découvert en observant le comportement électrique des électrons dans un liquide. Il en conclut que si un matériau est exposé à un rayonnement solaire suffisant, les électrons génèrent un courant électrique continu qui traduit l'effet photovoltaïque et l'énergie photovoltaïque. En 1875, Werner Von Siemens publie un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. William dépose son brevet en 1913 qui montre que la cellule photovoltaïque convertit l'énergie solaire en une énergie électrique. Les travaux de Robert Millikan confirment l'étude d'Albert Einstein (fait en 1905) en 1916 et fut le premier à produire de l'électricité à courant continu avec une cellule photovoltaïque. Les panneaux photovoltaïques font un grand pas en avant grâce à la crise pétrolière et la recherche d'énergie pour les satellites. En 1954, les chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque à un rendement d'environ 6%, et en 1958 il atteint environ 9%. En 1973, l'Université de Delaware alimente la première maison par des cellules photovoltaïques et installe les panneaux (ensemble de cellules) dans cette maison. Après toutes ces avancées ce n'est qu'entre 1995 et 2001 que les panneaux photovoltaïques ont été commercialisés[1]. On schématise l'évolution des cellules photovoltaïque sur la Fig. I 1.

I. 3. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts cristallins)[2, 3]. La conductivité électrique à température ambiante des isolants, semi-conducteurs et conducteurs est schématisée sur la Fig. I 2.

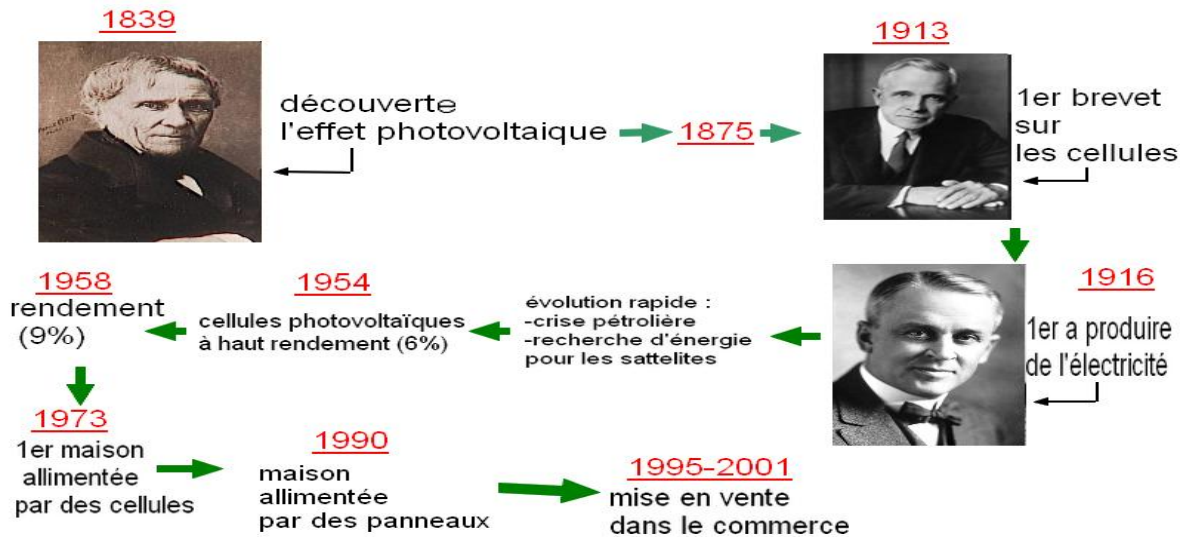


Fig. I 1. Diagramme d'évolution des cellules photovoltaïques.

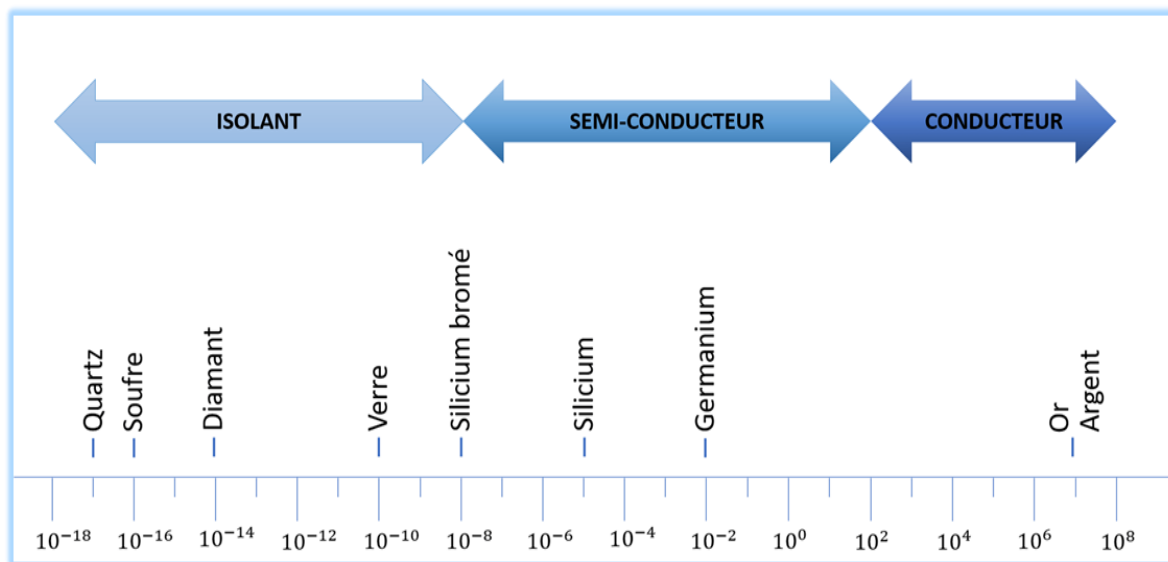


Fig. I 2. Conductivité électrique à température ambiante de différents matériaux.

I. 4. Types des semi-conducteurs

I. 4. 1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur **intrinsèque** est dit **pur** ou non dopé quand les porteurs de charges proviennent de la rupture de la paire électron-trou due à l'agitation thermique du réseau cristallin. Le comportement électrique dépend uniquement de la structure et de l'excitation thermique.

1- Quand $T = 0$ K, le matériau est isolant.

2- En chauffant un matériau, le nombre d'électrons arrachés dans la bande de valence augmente et le matériau devient un conducteur.

On note qu'un semi-conducteur n'est jamais intrinsèque car il correspond à un modèle parfait sans défauts structurels ni impuretés chimiques et il conduit peu au courant, exception à températures élevées. La technique du dopage permet de pallier ce problème. Dans un semi-conducteur intrinsèque, chaque électron de la bande de conduction correspond à un trou dans la bande de valence, Ceci s'exprime par la relation $n_i = n = p$ correspondant à une densité intrinsèque homogène, tel que n est le nombre d'électrons qui se déplacent et p le nombre de trous générés.

$$\begin{cases} n = N_C \exp - \frac{E_C - E_F}{K_B T} \\ p = N_V \exp - \frac{E_F - E_V}{K_B T} \end{cases} \quad (I.1)$$

$$\begin{cases} N_C = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e K_B T)^{\frac{3}{2}} = 2.510^{19} \left[\frac{m_e}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{T_0} \right]^{3/2} \\ N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m_h K_B T)^{\frac{3}{2}} = 2.510^{19} \left[\frac{m_h}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{T_0} \right]^{3/2} \end{cases} \quad \dots (I.2)$$

n_i est appelée densité des porteurs intrinsèques, qui est une caractéristique du semi-conducteur à une température donnée.

N_C représente la densité effective d'état dans la bande de conduction.

N_V représente la densité effective d'état dans la bande de valence.

E_C est le niveau énergétique du bas de la bande de conduction du semi-conducteur.

E_V est le niveau énergétique du haut de la bande de valence du semi-conducteur.

E_{Fi} est le niveau de Fermi intrinsèque.

Le niveau de Fermi délimite dans un système énergétique les états occupés des états vides.

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est au milieu de la bande interdite à température ambiante.

$$E_{Fi} = \frac{E_C - E_V}{2} \quad (I.3)$$

Il est aussi important de noter la loi d'action de masse :

$$n_i^2 = np = N_C N_V \exp - \left(\frac{E_g}{K_B T} \right) \quad (I.4)$$

I. 4. 2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de

l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types de semi-conducteurs.

I. 4. 2. 1. Semi-conducteur type N

Un semi-conducteur dopé N possède un grand nombre d'électrons libres, la plupart de ces électrons libres proviennent des impuretés dopantes. Cela correspond aux températures usuelles, à un grand nombre de places occupées dans la bande de conduction [4]. Si on remplace un atome de silicium par un atome pentavalent (Phosphore). 4 électrons de la bande de valence du dopant assurent ainsi les liaisons avec les 4 atomes voisins du Si tandis que le cinquième est libre dans la bande de valence en émigrant aisément vers la bande de conduction, ce qui fait augmenter le nombre des électrons libres $n \gg p$. L'atome du phosphore qui fournit un électron libre est appelé atome donneur. Il a perdu sa neutralité en devenant un ion positif fixe. Pour une température ambiante, la totalité des atomes donneurs sont ionisés. La concentration N_d des atomes donneurs libèrent une population n d'électrons libres, tel que $n = N_d^+$ (porteurs majoritaires) La loi d'action de masse relie, à une température T, la densité de porteurs (électrons ou trous) avec la densité intrinsèque du semi-conducteur par $n_i^2 = nP$. On en déduit la concentration des porteurs minoritaires dans un semi-conducteur dopé N par $P_n = \frac{n_i^2}{N_d}$. En conséquence, le niveau de Fermi E_{Fn} se déplace du milieu de la bande interdite E_{Fi} vers la bande de conduction de façon que $E_{Fn} - E_{Fi} = KT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right)$. On schématise un réseau cristallin de Silicium dopé au phosphore sur la Fig. I 3.

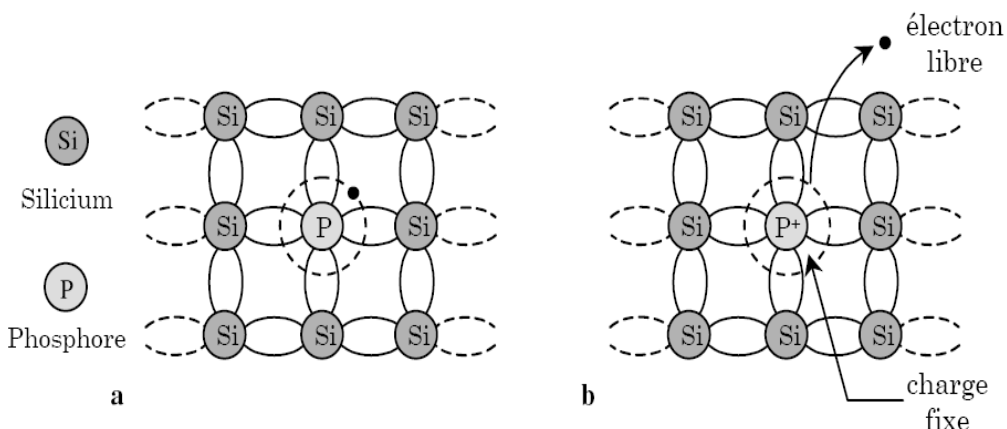


Fig. I 3. Silicium dopé au Phosphore (dopage n) (a) T = 0K et (b) T ≠ 0

I. 4. 2. 2. Semi-conducteur type P

Un semi-conducteur type p possède plus de trous, dont la globalité résultent de l'introduction d'atomes accepteurs dans le cristal. Ceci se traduit par plus de places vides d'électrons dans la bande de valence [4]. Si on introduit des atomes trivalents (Bore) à la place des atomes de Si, les trois électrons assurent les liaisons covalentes avec trois atomes voisins et laissent un trou au quatrième. Dans ce cas, le nombre de trous est très supérieur au nombre d'électrons libres.

L'atome de bore qui capte un électron d'un atome de silicium voisin est appelé atome accepteur et perd sa neutralité et devient un ion négatif fixe. À température ambiante, la totalité des atomes donneurs sont ionisés. Si N_a est la concentration des atomes accepteurs qui libèrent une population p de trous libres donnée par $p = N_a = N_a^-$. Comme les concentrations en électrons libres n et en trous libres p sont toujours liées par la loi d'action de masse $n_i^2 = nP$. On représente sur la Fig. I 4 un réseau cristallin de Si dopé de Bore.

On en déduit la concentration de porteurs minoritaires dans un semi-conducteur dopé P $n_p = \frac{n_i^2}{N_a}$.

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fi}}{KT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_V}{KT}\right) = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad (I 5)$$

$$\begin{cases} n = n_i \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_F}{K_B T}\right) \\ P = n_i \exp\left(-\frac{E_F - E_{Fi}}{K_B T}\right) \end{cases} \quad (I 6)$$

Par conséquent, le niveau de Fermi E_{FP} se déplace du milieu de la bande interdite E_{Fi} vers la bande de valence de façon que $E_{Fi} - E_{FP} = KT \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)$. On schématise un réseau cristallin de Silicium dopé au Bore sur la Fig. I 4.

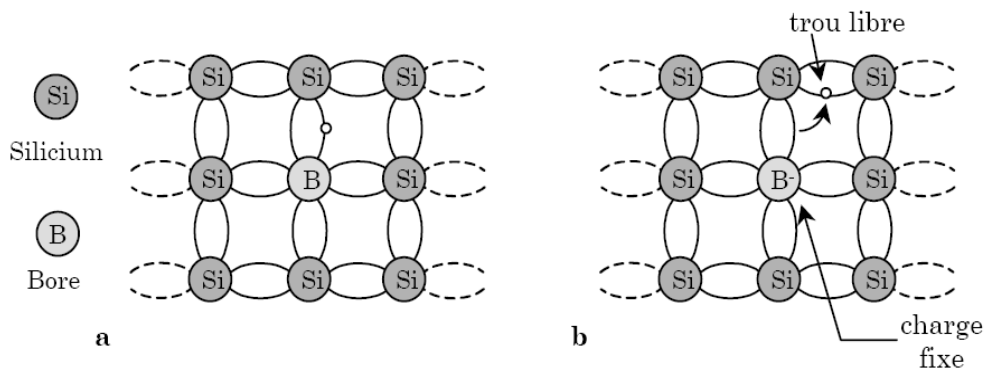


Fig. I 4. Silicium dopé au Bore (dopage p) (a) T = 0K (b) T ≠ 0K [5].

Dans chaque type de semi-conducteur le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande de porteurs majoritaires que le dopage est important.

I.5. Bandes d'énergie

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande[2].

- 1- Bande de valence qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
- 2- Bande de conduction qui est le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.
- 3- Bande interdite (gap) représente l'énergie fournie à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

I-6 Bande interdite (gap énergétique)

Dans un semi-conducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et celle de valence est appelé largeur de bande interdite ou gap noté E_g , où un porteur de charge ne peut se retrouver. C'est un paramètre fondamental déterminant dans les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Dans les isolants, cette grandeur est assez large où les électrons ne peuvent la surpasser. Alors que pour les semi-conducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Une structure de bandes comparative des trois types de matériaux métal, semi-conducteur et isolant est représentée sur la Fig. I 5.

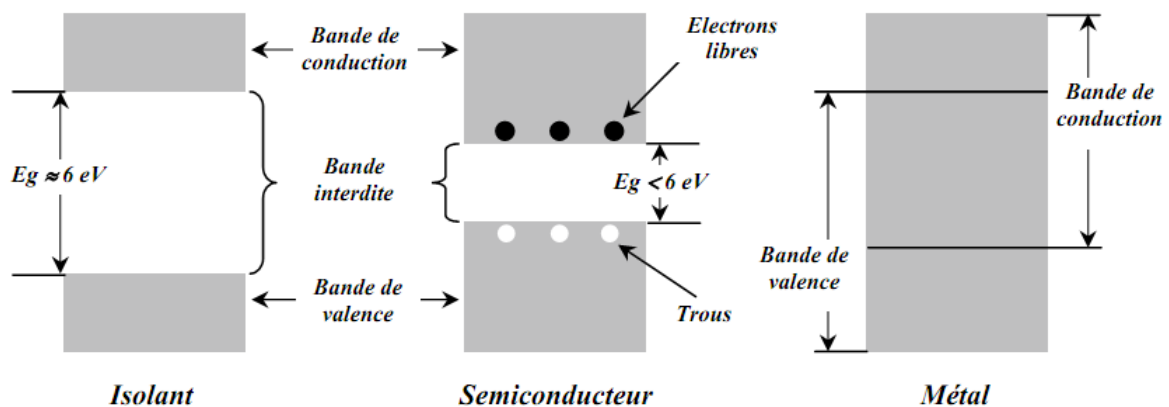


Fig. I 5. Structures des bandes énergétiques (isolant, semi-conducteur et métal) [6].

Par contre dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, où les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [2].

I.6.1. Gaps direct et indirect

a- Gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde \vec{k}) dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la Fig. I 6 (a). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ($\Delta\vec{k} = 0$).

Dans ce cas ($\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} = 0$). \vec{k} est le vecteur d'onde associé à l'électron.

$\vec{p} = \hbar\vec{k} = mv$: La quantité de mouvement.

$E_c(\vec{k})$ $E_v(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence. E_c et E_v sont respectivement l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence.

b- Gap indirect

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance $\Delta\vec{k} \neq 0$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la Fig. I 6 (b). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement $\Delta\vec{p}$, Le vecteur d'onde n'est pas conservé ($\Delta\vec{k} \neq 0$ et $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$).

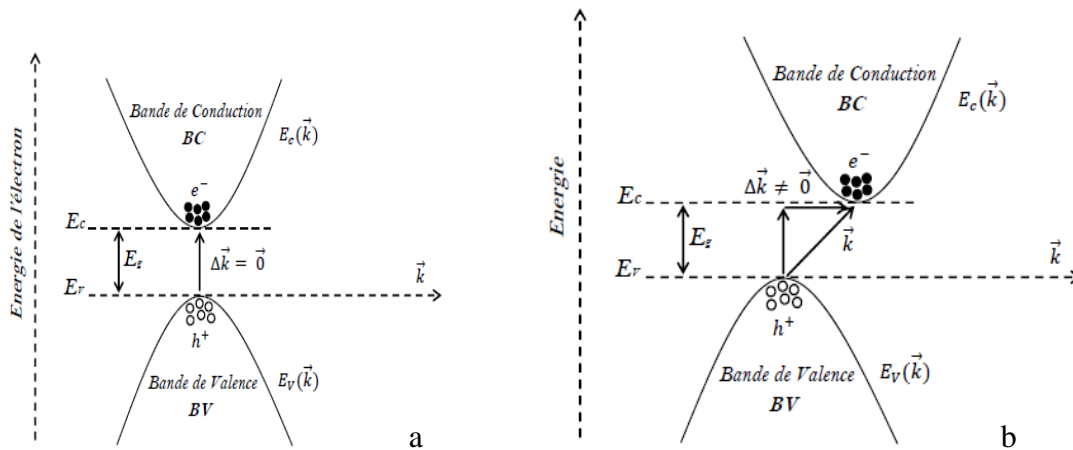


Fig. I 6. Un schéma descriptif du gap direct et indirecte [7].

I.6.2. Electrons et trous

On brise une liaison de valence quand on apporte une énergie suffisante. On arrache un ou plusieurs électrons engagés dans ces liaisons, ces électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction appelés électrons libres. Ces électrons participent à la conduction électrique et ne participe pas à une liaison cristalline. Un électron libre qui quitte la bande de valence s'installe dans la bande de conduction et laisse une place vide appelée trou. Il en résulte que la conduction électrique dans un semi-conducteur a pour origine les électrons libres dans la bande de conduction et les états inoccupés ou trous, présent dans la bande de valence[5].

I. 7. Groupes de semi-conducteurs**I.7.1. Semi-conducteurs simples**

Un semi-conducteur simple est constitué d'un seul élément tels que le semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique comme le silicium(Si) et le germanium(Ge)[7].

I.7.2. Semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs binaires de la classe (IIVI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre de la colonne VI du tableau périodique. On cite oxyde de Zinc (ZnO), Sulfure de cadmium (CdS), Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Tellure de zinc(ZnTe), Séléniure de cadmium (CdSe)[7].

I.7.3. Semi-conducteurs III-V

Un **semi-conducteur III-V** est un composite fabriqué à partir des éléments de la colonne III du tableau périodique (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et des éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). **Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :**

- 1- Ils sont robustes.
- 2- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- 3- Leur point de fusion est élevé.
- 4- Ils ont une bande interdite directe.

Ces matériaux sont utilisés en microélectronique dans les circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais). On montre ces types de semi-conducteurs sur la Fig. I 7.

	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
II	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Fig. I 7. Les différents types de semi-conducteurs.

I. 7. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires

Certains composés formés des éléments III et V présentent des propriétés d'un semi-conducteur. On note aussi des semi-conducteurs II et VI. Cette catégorie de composé est constituée d'au moins deux types d'atomes différents. Ils existent des semi-conducteurs ternaires formés par des éléments appartenant à trois groupes différents. Les composés incluant le bore, l'aluminium ont un intérêt dans le domaine électronique[8]et l'optoélectronique[9].

I. 8. Structure cristalline

La matière condensée prend un état solide qui dépend de sa formation. On distingue l'état amorphe, où la disposition des atomes est aléatoire. Un état cristallisé est caractérisé par un arrangement périodique des atomes. On note les structures blende de zinc et hexagonale.

I.8.1. Réseau cristallin

Les solides cristallins sont caractérisés par un arrangement périodiquement d'atomes suivant les trois directions de l'espace appelé réseau cristallin. Il existe 14 types de réseaux cristallins appelés réseaux de Bravais. On cite comme exemple le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC), hexagonale compacte (HC) et diamant [10].

I. 8. 2. Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs K tels que: $e^{iKR}=1$, K est un vecteur du réseau réciproque et R est un vecteur de translation du réseau direct.

I. 8. 3. Zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont dépendent du vecteur d'onde de l'électron. La structure de bandes d'énergie du semi-conducteur est

représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} . Le réseau réciproque, associé à la structure blende de zinc est représenté sur la Fig. I 8. La maille élémentaire de la structure blende de zinc correspond à la première zone de Brillouin, qui a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine Γ . La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive du réseau réciproque. D'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs[11, 12].

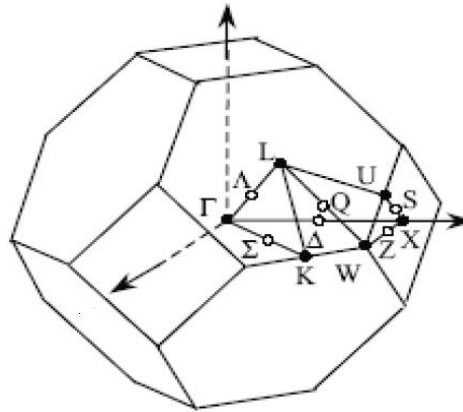


Fig. I 8. Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.

I.9. Jonctions P-N

Une jonction P-N est constituée de deux zones dopées P et N et juxtaposées de telle manière que l'on suppose abrupte (transition de la zone P à la zone N se fait brusquement), L'assemblage des deux régions provoque une différence de concentration entre les porteurs majoritaires des régions P et N. Il en résulte une circulation d'un courant de diffusion qui tend à égaliser la concentration de ces porteurs d'une région à l'autre[13].

I.9.1. Jonction polarisée par une tension continue

La polarisation d'une jonction PN consiste à appliquer une différence de potentiel entre les régions N et P. On distingue alors deux types de polarisation directe et inverse.

I. 10. Source de l'énergie solaire

Le Soleil est une énorme boule de gaz chaud qui produit de l'énergie et qui rayonne. Le Soleil est l'étoile la plus proche de la terre (150 millions de kilomètres). Son rayon est de 100 fois le rayon terrestre, et sa masse 330000 fois celle de la terre.

I.10.1. Formes de l'énergie solaire**a- L'énergie solaire thermique**

L'énergie solaire thermique est utilisée principalement dans le chauffage de l'eau ou des locaux. On utilise pour cela des capteurs thermiques [14].

b- L'énergie solaire photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » est formé de deux mots : "photo" qui signifie lumière et de volta nom du physicien Alessandro Volta inventeur de la pile électrique en 1800 [15]. Il désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs, cette conversion appelée effet photovoltaïque.

I.11. Effet Photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la transformation directe de la lumière en électricité. Lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap est absorbé par le matériau semi-conducteur, il passe une partie de son énergie par collision à un électron. L'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et laisse un trou derrière lui, d'où l'apparition d'une paire électron- trou, c'est la génération des charges libres [16].

I. 12. Cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est un phénomène physique appelé effet photovoltaïque, qui consiste à établir une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée varie en fonction du matériau utilisé et autres paramètres. Une cellule PV est réalisée généralement à partir de deux couches, une dopée P et l'autre dopée N, créant ainsi une jonction PN avec une barrière de potentiel. Cette jonction est constituée d'un même matériau (homo jonction P-N) ou entre deux matériaux (hétérojonction) [17].

a- Filière chalcopyrite

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et prometteur dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbent sont CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaSe_2 avec des énergies de gap respectives 1.04, 1.5, 1.7eV. Le CuInSe_2 est le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5% [18].

I.13. La troisième génération

La troisième génération comprend les nouvelles cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. L'abondance, le faible coût de ces matériaux et la technique simple de conception ont fait de cette technologie très attractive. On distingue Les cellules à colorant de Gratzel, Les cellules organiques et Les cellules à pérovskites [19, 20, 21].

I. 14. Association des cellules

I.14.1. Association en série

L'association en série des photopiles délivre une tension égale à la somme des tensions individuelles et un courant égal à celui d'une seule cellule comme le montre la Fig. I 9.

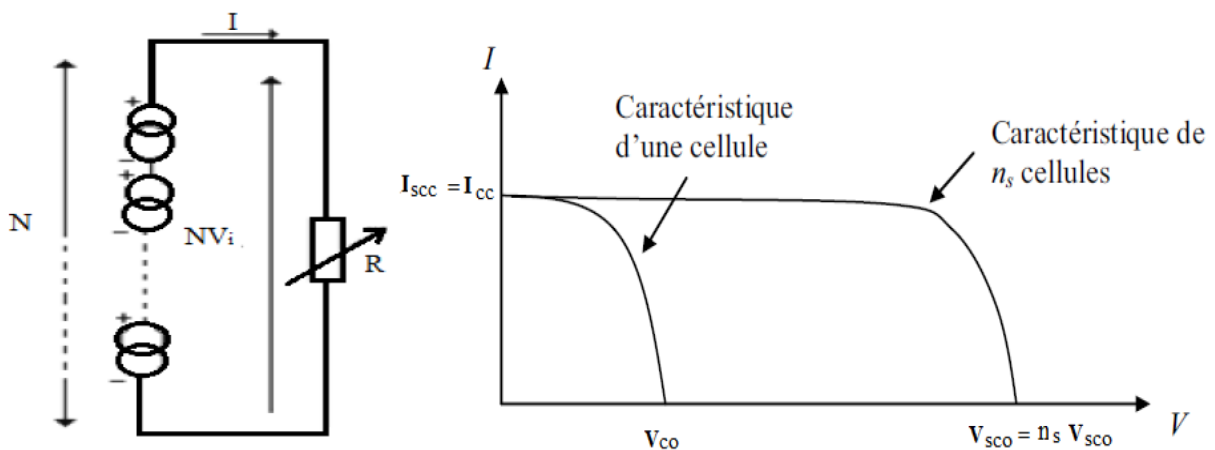


Fig. I 9. Caractéristique résultante d'un groupement série de cellules identiques.

I.14.2. Association en parallèle

L'association en parallèle des photopiles délivre un courant égal à la somme des courants individuels et une tension égale à celle d'une seule cellule [22].

I.14.3. Association de cellules mixte (série/parallèle)

On peut également grouper les cellules dans des panneaux selon les tensions et courants désirés qui dépendent des besoins d'utilisation. Cette branche de l'énergie solaire est un autre vaste domaine de spécialité.

Références

- [1] <http://s3.e-monsite.com/2011/02/03/16229405histoire-bmp.bmp> .
- [2] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [3] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [4] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Edition Masson, Paris, 1996.
- [5] A. Chovet, P. Masson «physique des semi-conducteurs», Département Micro-électronique et télécommunications (2004-2005).
- [6] M. Labidi, Thèse Doctorat, Univ Badji Mokhtar Annaba (2011).
- [7] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014).
- [8] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989)... qui demande des semi-conducteurs, à forte.
- [9] S.Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [10] GHEBOULI MOHAMED AMINE, Etude des propriétés des semi-conducteurs $CaxMg_{1-x}A$ ($A=S, Se$ et Te) et $MnxCa_{1-x}S$ par les méthodes ab-initio, UNIVE de BORDJ BOU ARRERIDJ, 2014.
- [11] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys. 53 (10). October (1982).
- [12] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995).
- [13] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Edition Masson, Paris, 1996.
- [14] COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE : “Le Soleil : De l'étoile à l'énergie domestique” ?, Direction de la communication, Yvette cedex ; (2004).
- [15] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [16] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque, 3ème édition, Dunod Paris, 2006.

[17] N. Oleksiy, Simulation fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.

[18] D. Lincot, Découverte N° 344-345, (2007) augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé Cu (In, Ga) Se₂.

[19] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).

[20] WWW. Grenoble-isere.com, (2010).

[21] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S.Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).

[22] F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19- 196208(2007).

CHAPITRE II

Méthode de pseudopotentiel

I.1.Introduction

La théorie semi-potentiel a été présentée par Fermi dans son étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potentiel [1-4]est très efficace dans l’investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Les propriétés physiques des matériaux solides dépendent des électrons de valence plus que le cœur. Les électrons de valence ne participent pas à l’établissement de liaisons chimiques. On assemble les électrons de cœur avec un noyau pour former des ions rigides qu’on appelle approximation du cœur gelé [1]en tenant compte des interactions du noyau avec les électrons du cœur, du potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur, Une composante d’échange-corrélation due à l’interaction entre électrons de cœur de valence et a prise en considération partielle des effets relativistes. Avec cette approximation, le problème des électrons de cœur est résolu l’étude se limite à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d’interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif qui interagit seulement avec les électrons de valence [5].

II.2. Description du cristal

Dans les parties précédentes, on introduit une description du système {noyau + électron}. Nous aboutie aux équations de Kohn et Sham de type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon self-consistante.

$$H_{eff} \varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \tag{II1}$$

Où $V_{eff}(\vec{r}) = V_{pseudo}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r}))$

Dans un cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel que crée le réseau périodique des pseudos noyaux et les autres électrons. Il en reste la représentation d’une infinité d’électrons se déplaçant dans le potentiel d’une infinité noyaux. On calcule une fonction d’onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Donc il est indispensable de tirer profit de la périodicité du cristal pour simplifier le problème. Pour atteindre ce but, on se sert de la symétrie du cristal.

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le système étudié consiste en une collection d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les côtés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. Le potentiel a la symétrie de translation du réseau:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II2})$$

Où \vec{R} est un vecteur primitif du réseau $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ et n_i sont des entiers. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ ont \vec{R} Comme vecteur de translation:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II3})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R})$$

(II4)

Cette périodicité de potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ constitue la base sur laquelle on développe théorème de Bloch.

II. 2.1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [6] utilise la périodicité du réseau pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du réseau. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plan $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité du réseau :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{II5})$$

Où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est une fonction périodique et s'exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du réseau :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II6})$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (\text{II7})$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi m$ (m est un entier).

Le vecteur \vec{k} est appelé vecteur de Bloch

II. 2.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'équation (III) se résolve pour chaque vecteur d'onde \vec{k} de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues sont indexées par i . La description du système se fait en termes de bandes d'énergies $\epsilon_i(\vec{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie décrite par \vec{k} . Numériquement, il est impossible de résoudre les équations monoélectroniques en un nombre infini de points \vec{k} et les solutions sont intégrées sur un nombre fini de points \vec{k} dans la zone de Brillouin. Cet échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Les bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précises si l'équation (III) est échantillonnée par un grand nombre de points \vec{k} . Dans un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points \vec{k} mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points \vec{k} pour décrire avec précision la surface de Fermi. On doit trouver un compromis entre le temps de calcul et un nombre de points \vec{k} qui donne une bonne convergence de l'énergie totale ($< 10^{-3} meV$). De nombreuses procédures d'élection existent pour l'échantillonnage des points \vec{k} . On cite celles de Chadi et Cohen [7], celles de Joannopoulos et Cohen [8], celles de Evarestov et Smirnov [9] ou celles de Monkhorst et Pack [10].

II. 2.3. Energie de coupure

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un grand nombre d'ondes planes. Les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ des ondes planes de faible énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont inversement proportionnels à leur énergie cinétique [11]. On traite les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle de coupure:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \tag{II8}$$

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \tag{II9}$$

La sélection des ondes planes consiste en la recherche d'une sphère de rayon $|\vec{G}_{max}|$ centrée à l'origine de l'espace réciproque et vérifie la condition $|k + G| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante:

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \tag{II10}$$

où N_k et Ω sont le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. Un choix adéquat de l'énergie de coupure conduit à la convergence de l'énergie totale et donne le degré d'exactitude du calcul.

II.3. Méthode de pseudo potentiel

Dans le formalisme de DFT, certaines observables à plusieurs corps sont représentées par des observables dans le problème à une particule, Mais il y a un problème dans la manipulation du nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. La fonction d'onde se calcule pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème est surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ceci conduit à l'utilisation d'une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque[5].

II.3.1. Approximation du cœur gelé

En physique du solide [12], il est connu que les propriétés physicochimiques dépendent des électrons de valence que les ceux du cœur. Les électrons de cœur ne participent pas dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par modifications de l'environnement atomique. On approxime la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec le noyau, pour constituer des ions rigides qu'on appelle approximation du cœur gelé [13]. Le traitement des électrons de cœur avec cette approximation est résolu, et l'étude se limite à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Tous les systèmes sont traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces présentes [14].

II.4. Pseudo potentiel

On étudie le système {noyau + électrons} et on calcule :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III1})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω est le volume de la cellule. On distingue deux types des électrons, les électrons de cœur (ceux des couches les plus proches du noyau, qui sont peu affectés par le potentiel créé par les noyaux environnants et les électrons de valence. Les orbitales de cœur ont une énergie basse, Elles

sont localisées près du noyau et peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau et déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. L'idée introduite par Fermi est la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. Cette approximation est dite des cœurs gelés. L'effet des électrons de cœur est remplacé par un pseudo potentiel effectif. Le système qu'on traite n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence}. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques restent inchangés.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur et conduit à une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres régulières en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure. Ces fonctions propres, appelées pseudo fonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudo potentiel possède une douceur et une transférabilité. Le terme douceur caractérise le calcul de l'énergie du système avec une petite valeur de l'énergie de coupure E_{cut} . Plus ce paramètre est petit, le pseudo potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo potentiel est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré. Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients:

- ❖ Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [15].
- ❖ Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [16].
- ❖ Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [17, 18].
- ❖ Les pseudopotentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmentedwave » [19], qui ne conservent pas la norme.

On choisie les pseudo potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II.5. Construction de pseudopotentiel

Le pseudopotentiel vérifie les propriétés suivantes:

- 1- Il est additif, le pseudopotentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudopotentiels des atomes individuels.
- 2- Il est transférable, l'environnement chimique différent nécessite l'utilisation du même pseudopotentiel.
- 3- il induit des variations de potentiel faibles que dans le cas d'un potentiel de cœur réel.
- 4- il est nécessaire d'avoir différents pseudo potentiels pour l'état s, p, d, car le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la Fig.II 1.

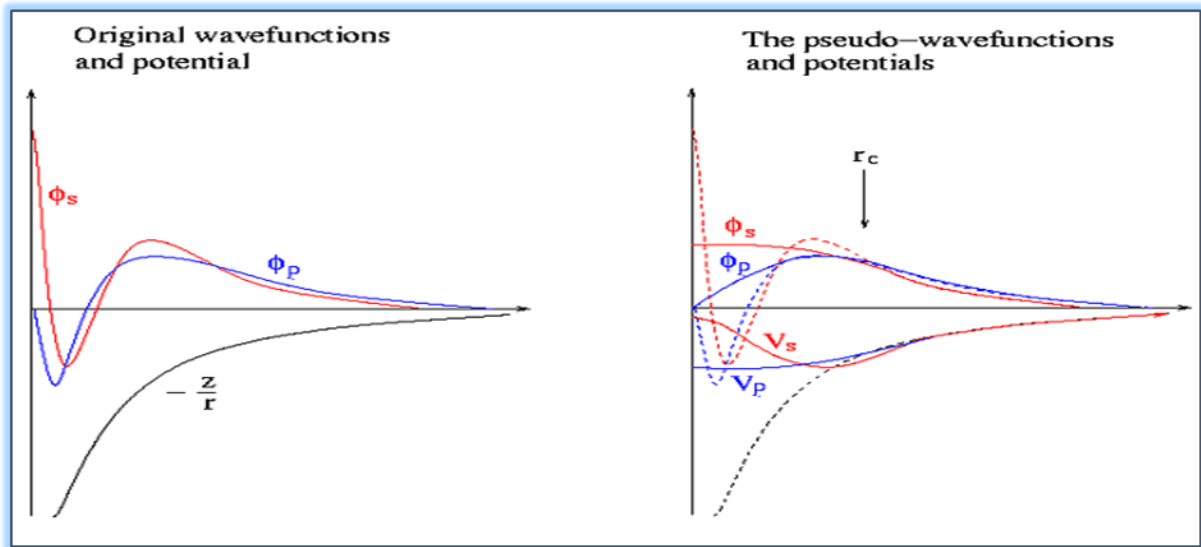


Fig. II 1. Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonctions d'ondes se rejoignent est désigné par r_c .

II.5.1. Pseudopotentiel à norme conservée

On se place dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{II12}$$

Où $R_{n,l}$ est la partie radiale et $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

Comme l'atome montre une symétrie sphérique, on considère l'équation de Schrödinger radiale de fonction d'onde $R_{n,l}$. La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

1- Égalité des valeurs propres pseudo (PS : pseudopotentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée:

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS} \quad (II13)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudofonctions sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c ,

$r > r_c$, on a :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (II14)$$

3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (II15)$$

La Fig. II 2 illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [20].

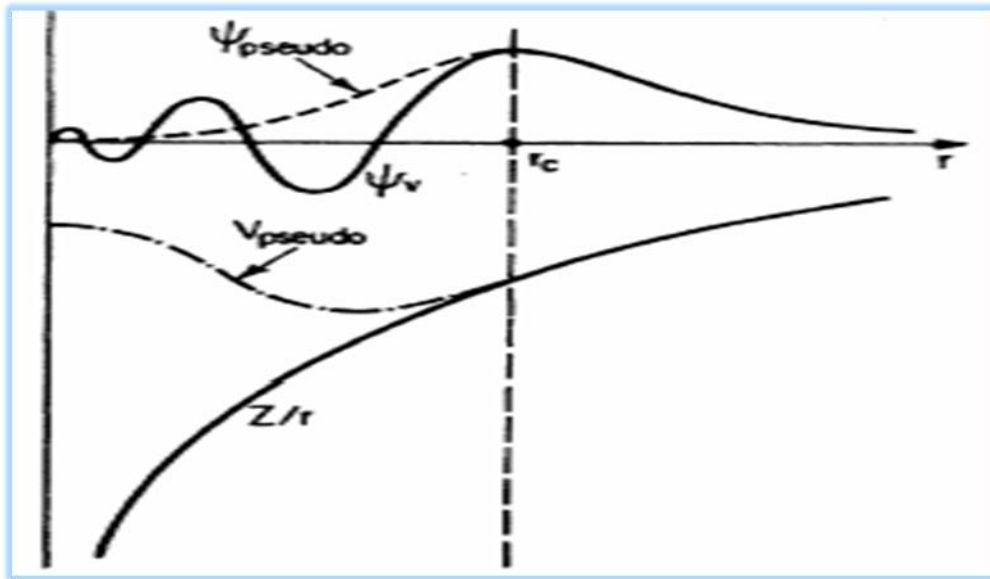


Fig. II2. Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale:

$$V_{scr,l}^{PS} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} [rR_l^{PS}(r)] \quad (II16)$$

On note que le pseudopotentiel permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors un pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté

l'écrantage des électrons de valence. Ceci se fait par soustraction du potentiel de Hartree $V_H^{PS}(\vec{r})$ et d'échange - corrélation $V_{xc}^{PS}(\vec{r})$ calculés à partir des pseudofonctions d'ondes.

On obtient un pseudopotentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}) \quad (II17)$$

Chaque composante du moment angulaire de la fonction d'onde donne un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (radiale) et une partie non-locale. On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (II18)$$

Où $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel local, $V_{nonlocal,l}^{PS} = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel non local pour la composante de moment angulaire l , et \hat{P}_l est la projection de la seconde composante de $l \left(\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle \langle Y_{l,m}| \right)$. Ce pseudopotentiel ionique remplace $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham.

Il existe différentes formes des pseudopotentiels à norme conservées. On utilise le pseudopotentiel de Troullier-Martins [21].

II. 5. 2. Pseudo potentiel à norme conservée

1- Pseudo potentiel de Troullier et Martins

Troullier et Martins proposent des pseudopotentiels à normes conservées. Ils prolongent le pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & si \ r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & si \ r \leq r_c \end{cases} \quad (II19)$$

$$Où \ p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

Les coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes

1- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (II20)$$

2- Continuité du pseudo fonction d'onde et les quatre premières dérivées a r_c :

$$\begin{aligned}
 p(r_c) &= \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \\
 p'(r_c) &= \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \\
 p''(r_c) &= 2V''_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \\
 p'''(r_c) &= 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \\
 p^{IV}(r_c) &= 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c)
 \end{aligned} \tag{II21}$$

3- Une courbure nulle du pseudo potentiel écranté à l'origine $V''_{scr,l}(0) = 0$.

$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0$ dans le cas d'un pseudo potentiel lisse.

Où $p(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont obtenues par rapport à r

2- Pseudo potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter

Hartwigzen Geodecker Hutter introduisent des modifications sur la forme analytique du pseudopotentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [22] est aussi utilisée dans leur construction [18]. La partie locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}} \right) + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \times \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + c_4 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] \tag{II22}$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique (charge totale moins la charge de valence). La contribution non locale au pseudopotentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \tag{II23}$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $P_i^l(r)$

$$\text{sont de forme Gaussiens : } p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp \left(\frac{-r^2}{2r_i^2} \right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma \left(l + \frac{4i-1}{2} \right)}} \tag{II24}$$

Γ représente la fonction gamma.

II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel

Le pseudopotentiel reproduit le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Il faut qu'il ait la meilleure transférabilité. La transférabilité d'un pseudopotentiel dépend de [23] :

- 1- La valeur des rayons de coupure.
- 2- La linéarisation du terme d'échange-corrélation cœur-valence.
- 3- L'approximation cœur-valence sous-adjacente.
- 4- La transformation de la forme semi-locale en une forme séparable du pseudopotentiel

II.7 Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la Fig. II3. À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on choisie celles que l'on considère comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (rayons de coupure). On vérifie par rapport la précision que [23]:

- 1- les pseudofonctions d'ondes des états de valence sont égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure.
- 2- les pseudos valeurs propres sont égaux aux valeurs propres AE des états de valence choisis. Quand ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il faut choisir une partie locale et on la teste.

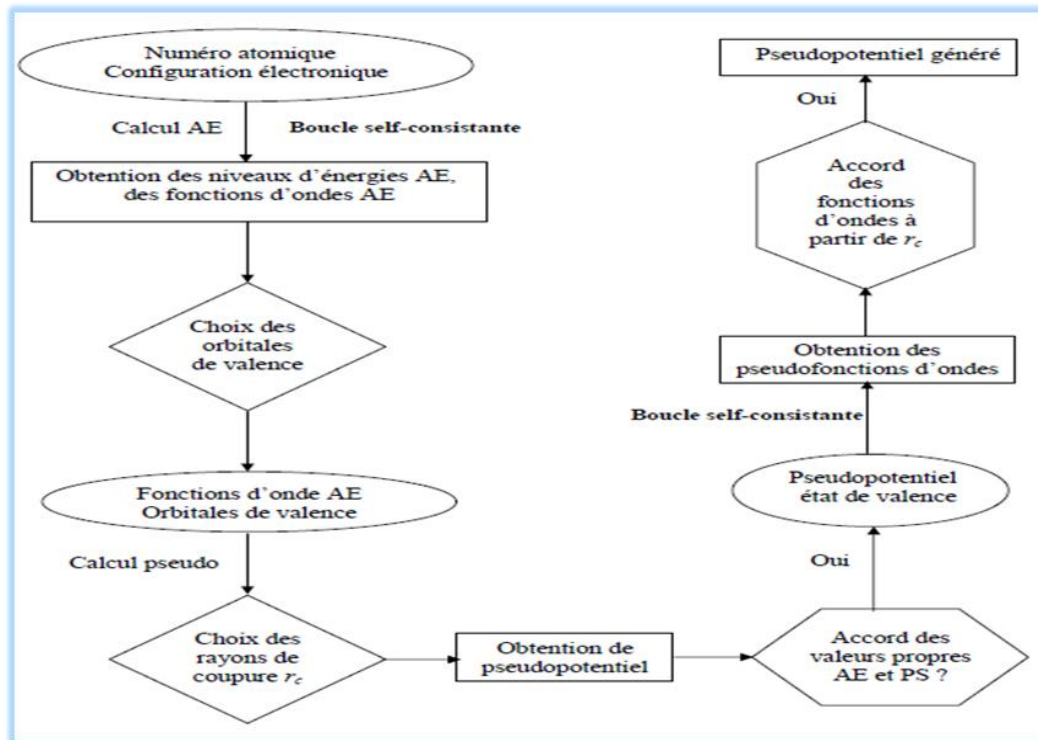


Fig. II.3. Méthode de génération d'un pseudopotential Troullier-Martins.

II.8. Pseudopotential Ultra-soft (USPP)

Dans ce type, la charge contenue dans la région du cœur est différente de la charge réelle dans cette région. Ce pseudo potentiel formulé par Vanderbilt [24] remplace celui à norme conservée pour les matériaux ayant des orbitales de valence localisées. Le pseudopotential ultra soft réduit le nombre d'ondes planes (réduction de l'énergie de coupure) et utilise un rayon de coupure plus grand que celui des pseudopotentials à norme conservé

II.9. Avantage de l'utilisation du pseudopotential

- 1- Le pseudopotential nécessite l'utilisation des ondes planes de base donnée dans la structure électronique car on assouplit le potentiel dans la région du cœur.
- 2- On formule les forces de Hellmann-Feynman et les pressions en utilisant les ondes planes
- 3- Le calcul de l'énergie totale par atome nécessite cinq chiffres effectifs dans l'approche du pseudopotential à cause de l'absence de la contribution du cœur.
- 4- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul de l'énergie avec l'utilisation de concept du pseudopotential [23].

Références

- [1] A. Qteish, A. Mu noz, J. Phys. : Condens. Matter 12,1705 (2000).
- [2] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52,4658 (1995).
- [3] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82,764 (2003).
- [4] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38,29 (2006).
- [5] Ferahtia Samia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [7] D. J. Hadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [8] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C. 6, 1572 (1973).
- [9] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. Phys. Statuts Solide, 119, 9 (1983).
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [11] 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 and Conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.
- [12] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940).
- [13] U.von Barth, C .D .Gelatt. Phys.Rev. B2222, 21.
- [14] J.Chelikowsky, and M.L Cohen, Phys. Rev B.14, 552 (1976).
- [15] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [16] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).
- [17] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [18] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [19] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (24), 17953 (1994).
- [20] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, p1993 (1991).
- [21] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C.Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [22] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [23] Chaouche Yassine, Etude des propriétés vibrationnelles des composés Mg₂Si et Mg₂Ge, Université 08 mai 1945, Guelma(2008).
- [24] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized Eigenvalue formalism, Phys. Rev. B 41, (1990) 7892.

CHAPITRE III

La théorie de la fonctionnelle de la densité

III. 1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation délicate. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, on l'utilise par conséquent dans cette étude.

III.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème réside dans le calcul des propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

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

E est l'énergie de l'état fondamental des particules décrit par la fonction d'onde Ψ .

H est l'Hamiltonien exact qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{III } 2)$$

Les termes $T_N, T_e, V_{N-N}, V_{N-e}$ et V_{e-e} sont l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie potentielle d'interaction répulsive noyau-noyau, l'énergie potentielle d'interaction répulsive électron-électron et l'énergie potentielle d'interaction attractive électron- noyau.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (\text{III3})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^M \Delta_k \quad (\text{III4})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{III5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III6})$$

$$V_{e-N} = - \sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{III7})$$

e , m et M sont la charge de l'électron, la masse de l'électron et la masse du noyau. r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j). R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l). Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (III1) est possible pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas des systèmes poly-électroniques, on fait recours à une approximation dite Born-Oppenheimer.

III.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Cette approximation de Born et Oppenheimer [2] néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et on prend en considération uniquement les électrons dans un réseau rigide périodique de potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux. On définit un nouveau Hamiltonien

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{III8})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E \Psi_e \quad (\text{III10})$$

L'équation (III10) est celle de N corps dont la résolution rigoureuse n'est pas possible analytiquement sauf dans les cas très simples comme l'atome d'hydrogène. Par conséquent, on introduit une autre approximation dite de Hartree-Fock.

III.4. Approximation de Hartree

Hartree considère que chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons[3]. L'Hamiltonien s'écrit comme une somme des Hamiltonien qui décrivent le comportement d'un électron.

$$H = \sum_i H_i$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{III11})$$

V_{ext} est le potentiel du $i^{\text{ème}}$ électron qui représente l'interaction coulombienne de cet électron avec tous les noyaux du système.

V_H est le potentiel de Hartree qui remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{III12})$$

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ dans l'équation est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{III13})$$

La somme est faite sur les N états monoélectroniques occupés. La fonction d'onde est le produit de fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$\Psi_e = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III14})$$

Dans ce cas, chaque fonctions d'onde monoélectroniques est une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme:

$$H_i(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III15})$$

La résolution de l'équation se fait de manière auto-cohérente.

La fonction d'onde donnée par cette équation ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe s'énonce que deux électrons ne peuvent occuper le même état électronique. La fonction d'onde antisymétrique vérifie la condition:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III16})$$

III.5. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation suppose que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4, 5].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_1(\vec{r}_2) \dots \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_2(\vec{r}_N) \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Phi_N(\vec{r}_1) \Phi_N(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III17})$$

C'est une façon simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations monoélectroniques de Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III18})$$

$$H_i \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III19})$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = -\sum_j \frac{\Phi_j^*(\vec{r}') \Phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{III20})$$

v_x est appelé potentiel d'échange de Fock, découle du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. L'évaluation du potentiel v_x implique une intégration sur la variable supplémentaire r' , ceci complique la solution des équations de Hartree – Fock [6]. Le calcul très lourd du point de vue numérique.

III.6. Approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est à l'origine du modèle de Thomas-Fermi. Thomas et Fermi [7, 8] expriment l'énergie totale en fonction de la densité. Ils utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (\text{III21})$$

Où $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie pour un gaz homogène d'électrons. Cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome.

III.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que variable dans les calculs. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du

problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Cette méthode est un choix de l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [9].

III.7.1. Densité électronique

La probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume correspond à la densité électronique. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité est donnée par [10] :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \\ \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{III28})$$

III.7.2. 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.

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ pour un potentiel externe donné V_{ext} .

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III29})$$

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental[11].

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ s'écrit sous la forme :

$$E_{HK}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{III30})$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale[12].

III.7.3. Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham [13, 14] proposent une approche pour déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant les méthodes à particules indépendantes. L'énergie fonctionnelle est donnée par :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{III31})$$

$E_{KS}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation, $T_e[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système de N électrons sans interaction dans un potentiel effectif, et $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb.

$$E_{KS}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{III32})$$

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Kohn et Sham.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système de N électrons en interaction par un système de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on définit un Hamiltonien mono-électronique et les équations de Kohn-Sham monoélectroniques sont résolues analytiquement, sa fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^{KS} s'écrit exactement par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater des orbitales monoélectroniques $\Phi_i(r)$ qui sont appelées orbitales de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III-33})$$

i représente le niveau de l'état d'énergie du système, ε_i est l'énergie correspondante à l'orbitale de Kohn-Sham $\Phi_i(r)$. Le potentiel de KS est donné par:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III34})$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_H(r)$ exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree), et $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation. La densité du système est déterminée par:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{III35})$$

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ est défini comme la dérivée de $E_{xc}[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III36})$$

Les équations de Kohn-Sham permettent de calculer le potentiel de KS, qui dépend de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation qui est complexe à définir. Il est nécessaire d'approximer cette énergie. Deux types d'approximations existent, l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), la densité électronique est traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons homogène, dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III 37})$$

$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Le potentiel d'échange-corrélation est donné par:

$$V_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{d \rho(r)} \quad (\text{III 38})$$

La densité d'énergie $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est donnée par différentes formes, on cite celle de Kohn et Sham [13], de Wigner [15], de Perdew et Zunger [16], de Hedin et Lundqvist [17], et de Perdew et Wang [18].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une amélioration de la LDA car elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Dans l'approximation de la GGA, l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (\text{III 39})$$

$f_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Cette énergie est définie par Perdew et Wang [18], Perdew, Burke et Ernzerhof [19], et ainsi que Perdew et Wang [20].

b.1 L'approximation du gradient généralisé avec le potentiel Becke et Johnson modifié (GGA-mBJ)

L'approximation de gradient généralisé avec le potentiel d'échange de Becke et Johnson a été modifiée par Tan et Blaha [21]. Tan et Blaha modifient le potentiel proposé par Becke et Johnson pour modéliser le potentiel créé par le trou d'échange [22, 23].

III.7.4 La résolution des équations de Kohn et Sham

L'idée de base introduite par Kohn et Sham est d'utiliser une base pour les fonctions d'onde que l'on considère comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham). L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons est inconnue, Walter Kohn et Lu Sham remplacent le système d'électrons en interaction, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. L'approche de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III40})$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe décrivant l'interaction électrons-noyaux, $V_H[\rho(r)]$ exprime l'interaction Coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree), et $V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation. Les différents types de méthodes de calculs et des approximations dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation (III40), l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection des $\Phi_i(r)$, sont regroupés dans la Fig. III1.

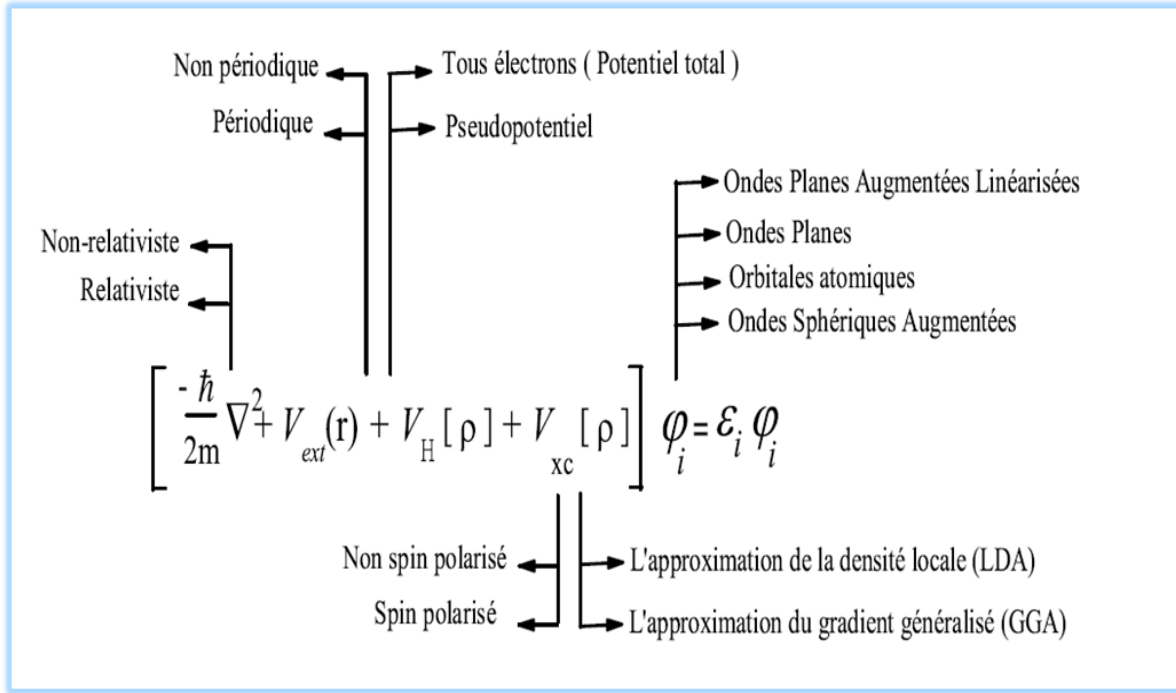


Fig. III1. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le schéma de calcul auto-cohérent :

Les équations de Kohn et Sham permettent l'étude d'un système à plusieurs électrons,

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif crée par tous les autres.

$$H\Phi_i(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \tag{III 41}$$

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une façon auto-cohérente. La résolution de ces équations consiste à déterminer les orbitales $\Phi_i(r)$, puis on trouve la nouvelle densité électronique et le nouveau potentiel effectif, on calcule en boucle les valeurs de la densité, de potentiel et des orbitales d'ondes.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \rho_{nouv}^{i+1} \tag{III42}$$

i : représente la $i^{ème}$ itération et α : un paramètre de mixage.

Le procédé est répété jusqu'à où ces déférentes valeurs se fixent.

Après la résolution des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] - \int \rho(r) \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial p(r)} d^3r \tag{III43}$$

Pour déterminer les états propres et les fonctions propres, on résolve l'équation de Kohn et Sham par un calcul auto-cohérent. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent,

On représente le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la Fig. III2.

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...), Fin de calcul.

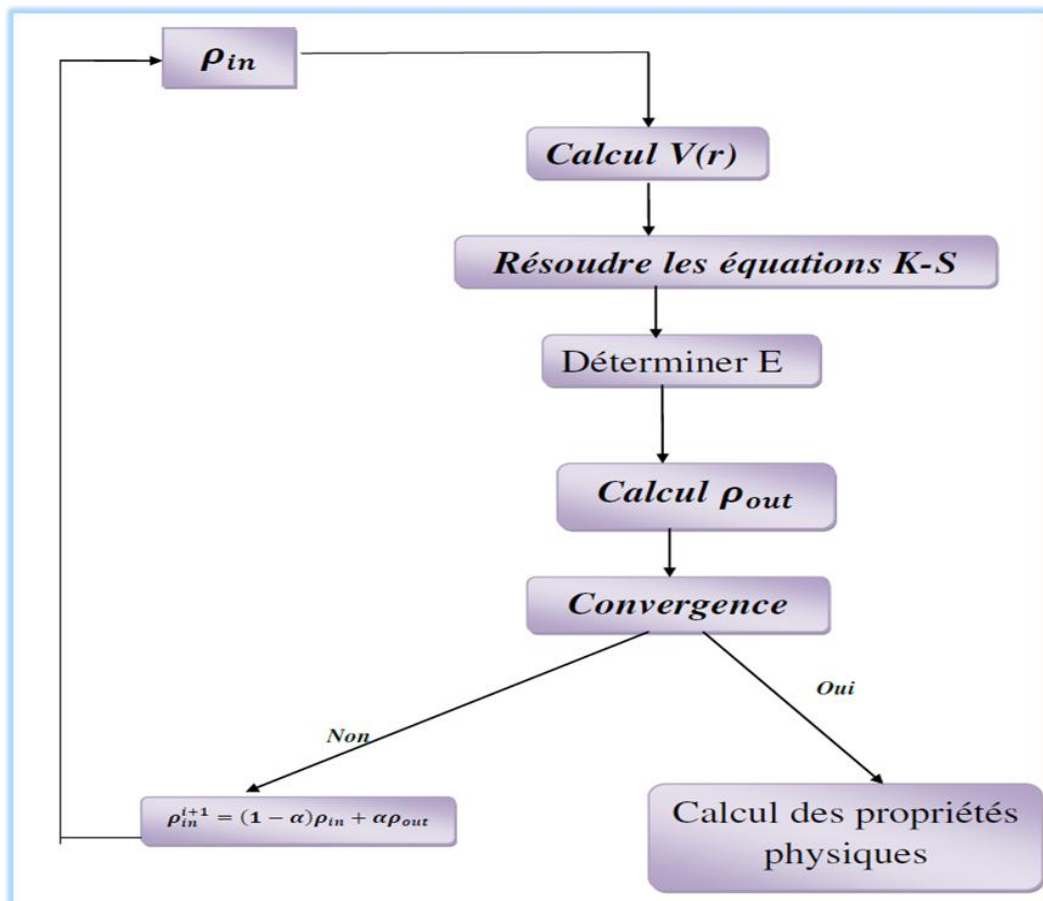


Fig. III2. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys.87. 457 (1927).
- [3] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann, Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [4] Kiréev, P., La physique des semi-conducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [5] Fock, V., Näherungsmethode Zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2) : p. 126-148.
- [6] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. 51(10): p. 846.
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542 (1928).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48: 73 (1928).
- [9] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [10] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [11] Fakhim Lamrani, A., Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués. 2015.
- [12] ZENASNI, H., ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.
- [13] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [14] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 5, 1253 (1999).
- [15] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys.Rev. B. 33, 8800 (1986).

[21] N. Novaković, I. Radisavljević, D. Colognesi, S. Ostojić and N. Ivanović, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 406211 (2007).

[22] A. D. Becke and E. R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 014104 (2006).

[23] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on discute les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS) dans la structure cubique blende de zinc en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DET) avec la méthode de pseudo-potentiel. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) avec un potentiel d'échange et de corrélation traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces matériaux font partie de la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ces composants les rendent candidats idéal comme film fenêtre ou contact électrique transparent dans les cellules solaires en couches minces.

IV. 2. Propriétés structurales de ZnO et CdS

L'étude des propriétés structurales qui consiste à déterminer la constante de la maille et le module de compressibilité, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression. Ces paramètres ont une grande importance dans la compréhension des propriétés électroniques et optiques.

IV. 3. Détails des calculs

Les propriétés structurales et électroniques des composés binaires CdS et ZnO dans la phase blende de Zinc ont été déterminé par la méthode de pseudopotentiel avec ondes planes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où l'énergie d'échange-corrélation est traité avec l'approximation gradient généralisée (GGA).

IV. 3. 1. Paramètres d'entrée

Les données d'entrées dans un calcul sont indispensables dans l'utilisation d'un code tel que le CASTEP. On cite parmi ces données:

- 1-Les éléments dans le matériau.
- 2-Le système cristallin du réseau de bravais (groupe d'espace).
- 3-La constante de la maille ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$).
- 4-Les positions atomiques. (0, 0,0), (1/4,1/4,1/4).

On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau IV. 1.

On schématise sur la Fig. IV. 1 la structure cristalline et les positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires ZnO et CdS.

Tableau IV. 1. Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et ZnO.

Composé	Constante de la maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	Etat de valence
CdS	$a = 5.825 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Cd : 48 S : 16	[Kr]4d ¹⁰ .5s ² [Ne]3s ² .3p ⁴
ZnO	$a = 4.47 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Zn : 30 O : 8	[Ar]3d ¹⁰ .4s ² 2s ² .2p ⁴

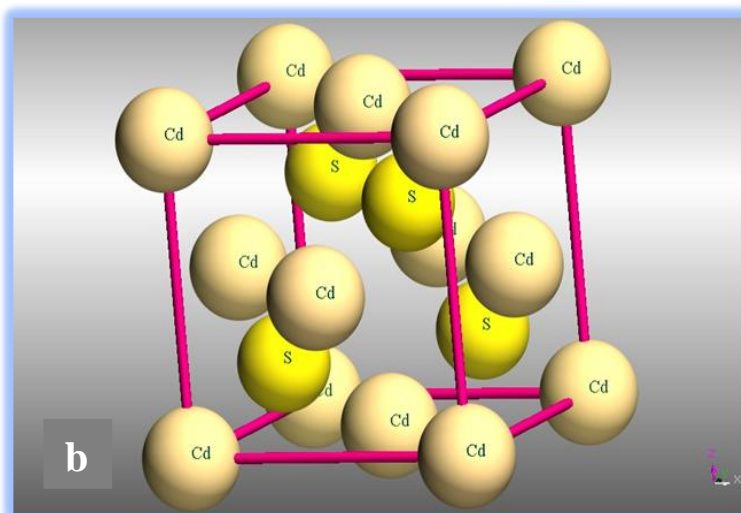
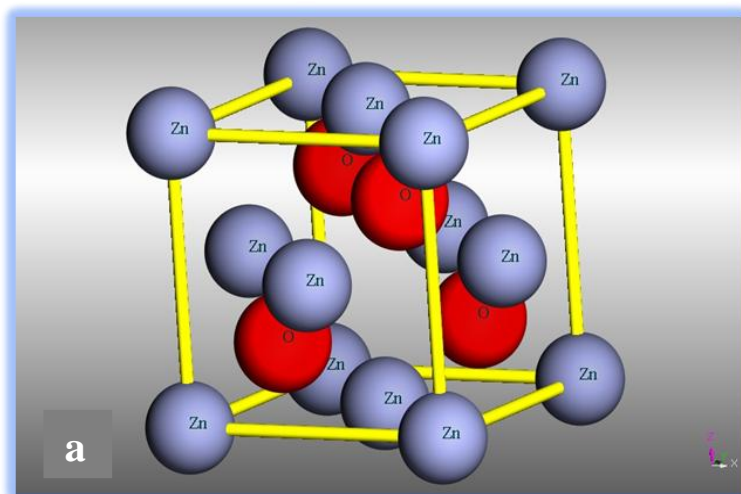


Fig. IV1. Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires ZnO et CdS.

Le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques nécessite la réalisation de l'optimisation avec les paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin k point.

IV3.1.1. Convergence E_{cut} et k-points

On teste la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin appelé K-points. L'obtention de valeurs crédibles de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système nécessite la variation de l'énergie E_{cut} entre 50 - 400 eV. On calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off. Quand on fixe la valeur E_{cut} , on procède à l'échantillonnage de la zone de Brillouin(ZB). On suit la même procédure de convergence précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin.

Le nombre de points K est varié de (2x2x2) à (7x7x7) pour tous les composés. Pour chaque valeur, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K pour une structure blende de Zinc dans l'approximation GGA.

1- Cas du ZnO

On montre sur les Fig. IV 2 et Fig. IV 3 la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans l'approximation GGA.

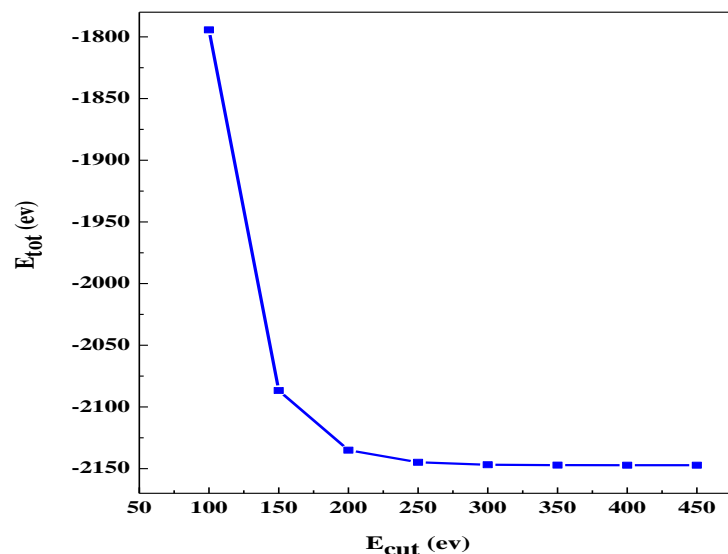


Fig. IV2. Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour K-points (6x6x6)

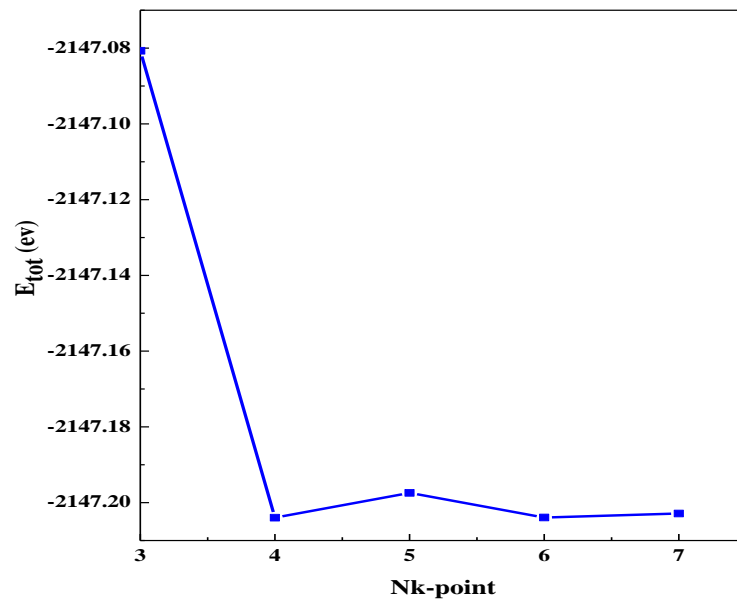


Fig. IV 3. Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction du nombre de point k pour $E_{cut} = 400$ eV.

2- Cas du composé CdS

Les Fig. IV 4 et Fig. IV 5 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et en fonction du nombre de points k dans l'approximation GGA.

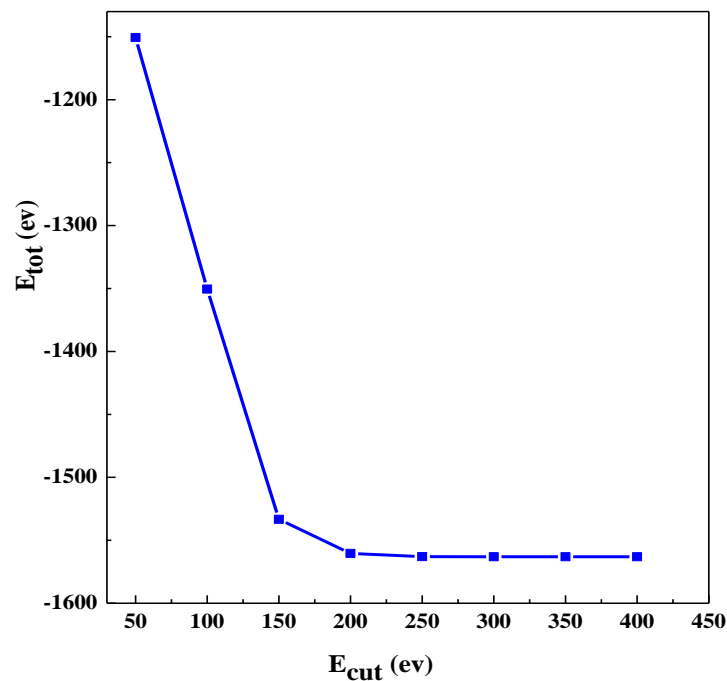


Fig.IV4. Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour k-point (6x6x6)

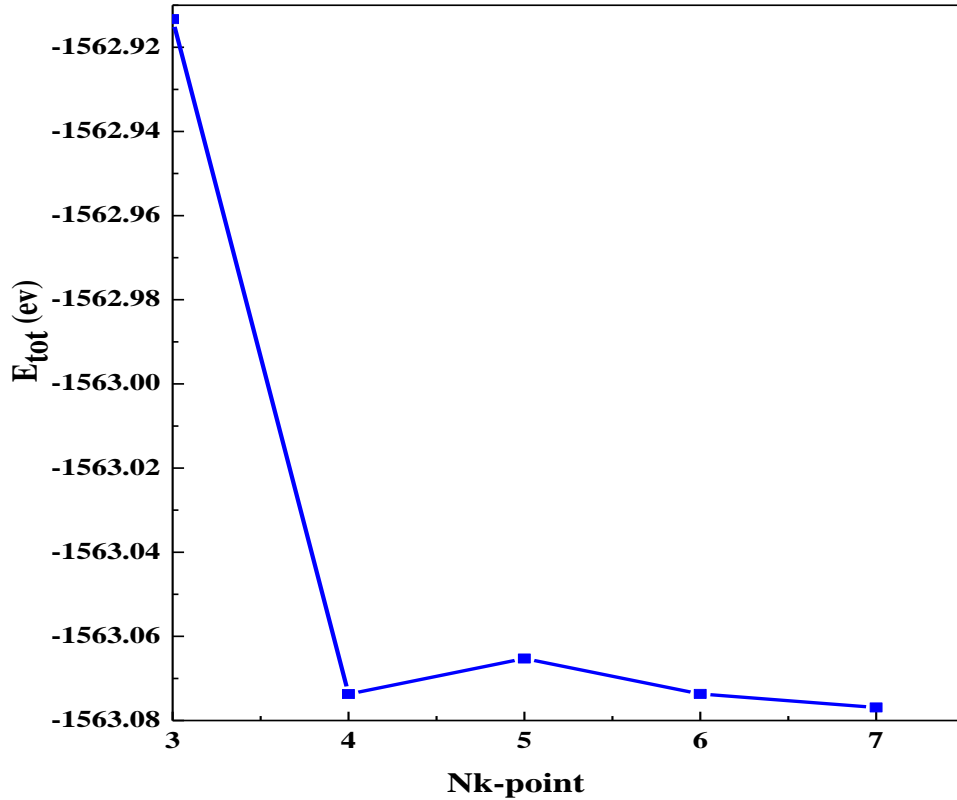


Fig. IV 5. Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction du nombre de points k pour Ecut =300 eV

IV3.2.1. Effet de la pression sur les propriétés structurales de ZnO et CdS

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux a une importance dans les applications technologiques. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de la pression en fonction du volume normalisé. On visualise l'effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés ZnO et CdS sur la Fig. IV 6. Le volume subit une diminution par rapport au volume à l'état d'équilibre. La pression en fonction du volume normalisé est interpolée (fitée) par l'équation de Birch- Murnaghan [1] donnée par :

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (IV1)$$

Où V, V₀, B₀ et B' sont respectivement le volume de la maille, le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

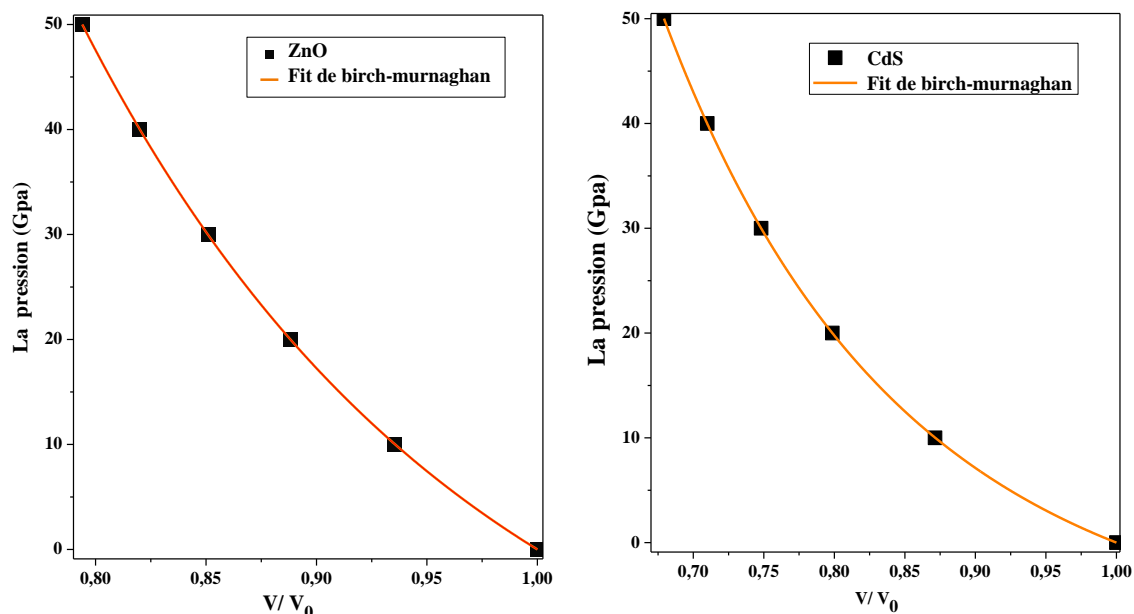


Fig. IV6. Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés ZnO et CdS.

On reporte dans le Tableau VI2 la constante de la maille a (\AA), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B' dans l'approximation GGA. On compare les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et théoriques cités dans la littérature.

Tableau IV2. Constante de la maille, module de compressibilité et sa dérivé dans CdS et ZnO.

Composé	Référence	a (\AA)	B_0 (GPa)	B'
CdS	NT	5.825	53.207	4.534
	Th	5.94 [2]	55.8 [2]	4.3 [2]
		5.81 [3]	69.44 [3]	4.57 [3]
		5.80 [4]	70.3 [4]	
	Exp	5.82 [5]	62 [5]	
ZnO	NT	4.47	129.64	4.42
	Th	4.627 [6]	131.6 [6]	3.3 [6]
		4.633 [7]	133.73 [7]	4.79 [7]
	Exp	4.62 [8]		

IV2. Propriétés électroniques de ZnO et CdS

IV2. 1. Structure de bandes

On a étudié la structure de bandes de composés ZnO et CdS dans l'approximation GGA. On représente la structure de bandes des composés ZnO et CdS le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sur la Fig. IV 7. On note que le gap d'énergie est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. On signale aussi que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident au point de symétrie Γ pour ZnO et CdS. Par conséquent, ces deux composés montrent un gap direct.

IV2. 2. Gap énergétique

La variation du gap d'énergie directe et indirecte de la structure blende de zinc entre les points de haute symétrie cités ci-dessus en fonction de la pression pour ZnO et CdS est représentée sur les Fig. IV 8 et Fig. IV 9. Les figures précédentes montrent que le gap direct de ces deux composés dans l'approximation GGA est 0.6413 eV pour ZnO et 1.0782 eV pour CdS. On reporte l'ensemble des résultats dans le Tableau IV 3. On remarque que les résultats des gaps calculés sont en bon accord avec l'expérience et avec les valeurs théorique citées dans la littérature. On représente l'effet de la pression sur le gap E_{Γ}^{Γ} pour ZnO et CdS dans la Fig. IV 8.

Tableau IV 3. Gaps direct et indirect de ZnO et CdS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie

Matériaux	ZnO				CdS			
	E_{Γ}^{Γ}	E_{X}^{Γ}	E_{L}^{Γ}	E_{K}^{Γ}	E_{Γ}^{Γ}	E_{X}^{Γ}	E_{L}^{Γ}	E_{K}^{Γ}
0	0.6413	5.260	5.3471	6.647	1.0782	3.691	2.953	4.246
	0.65 [7]	-	-	-	1.37[9]	-	-	-
	-	-	-	-	2.55[10]	6[11]	5.6[11]	-
10	0.7294	5.258	5.6079	6.703	1.4029	3.452	3.169	4.229
20	0.7951	5.253	5.8048	6.741	1.5970	3.261	3.266	4.128
30	0.8477	5.247	5.9640	6.769	1.7336	3.099	3.315	4.017
40	0.8918	5.241	6.0980	6.790	1.8370	2.962	3.339	3.908
50	0.9294	5.237	6.2129	6.807	1.9188	2.840	3.351	3.804

Valeurs théoriques Réf [7], [9]

Valeurs expérimentales Réf [10],[11]

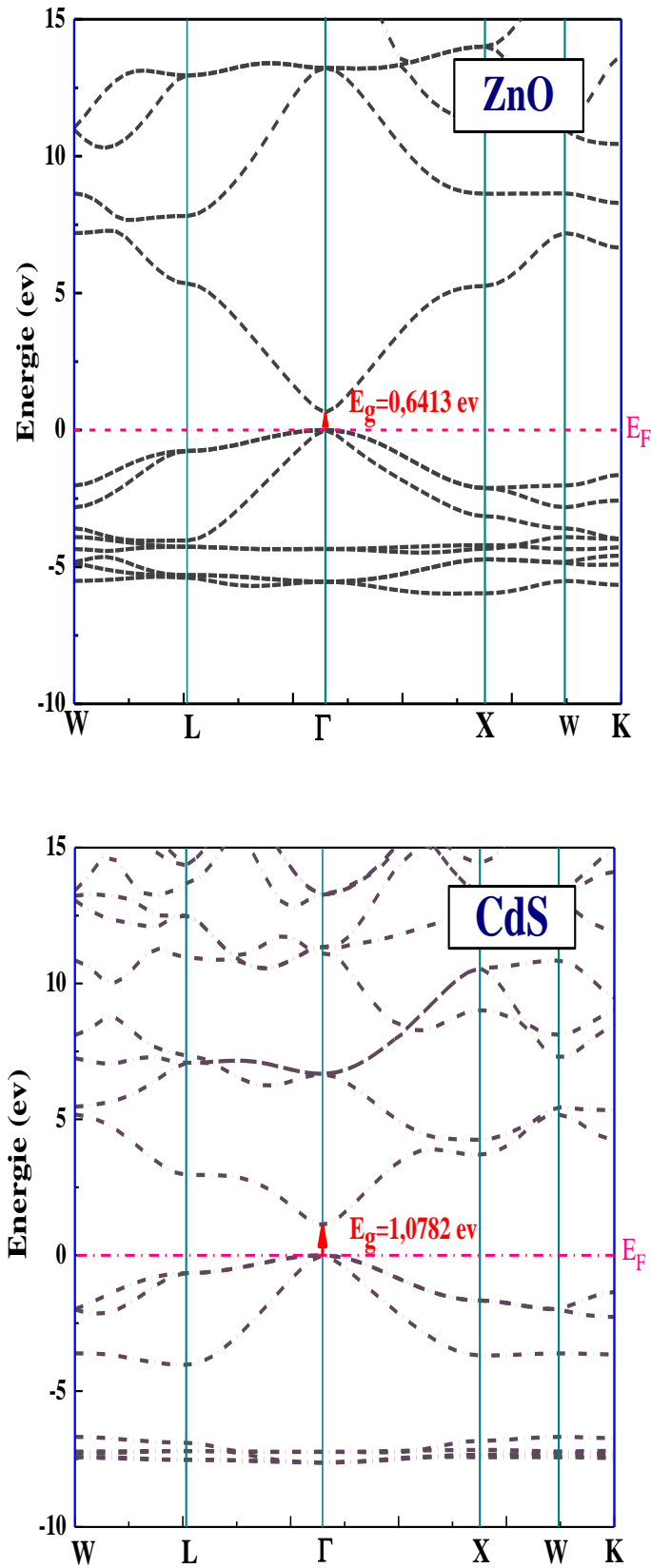


Fig. IV 7. Structure de bandes de ZnO et CdS pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps directs donne:

$$\text{ZnO} : E_{\Gamma}^{\Gamma} = 0.64 + 0.0086 P - 6.051 \cdot 10^{-5} P^2 \quad (\text{IV}2)$$

$$\text{CdS} : E_{\Gamma}^{\Gamma} = 1.097 + 0.03 P - 2.81 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV}3)$$

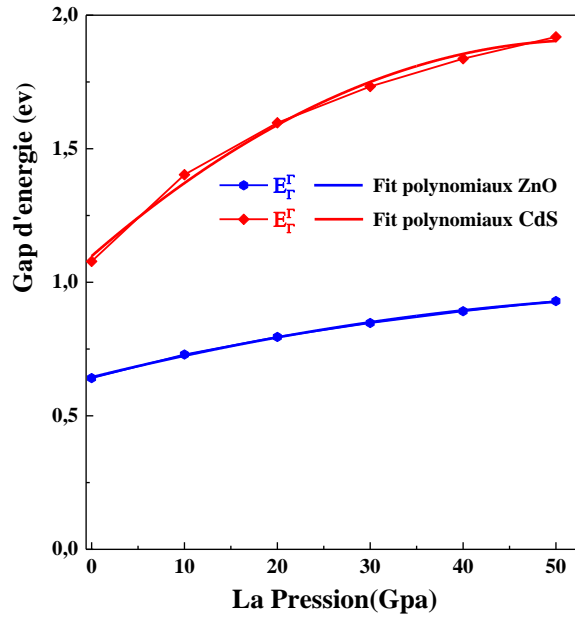


Fig. IV 8. Gap directe E_{Γ}^{Γ} en fonction de la pression pour ZnO et CdS.

On observe que les deux gaps directs augmentent avec l'augmentation de la pression. Le gap direct de CdS est supérieur à celui de ZnO, On signale aussi que ZnO et CdS sont des semi-conducteurs à gap direct. Ce gap varie de (0.6413-0.9294) eV et (1.0782 -1.9188) eV dans ZnO et CdS quand la pression varie de 0 à 50 GPa.

O visualise les éventuelles transitions des gaps indirects pour ZnO sur la Fig. IV9.

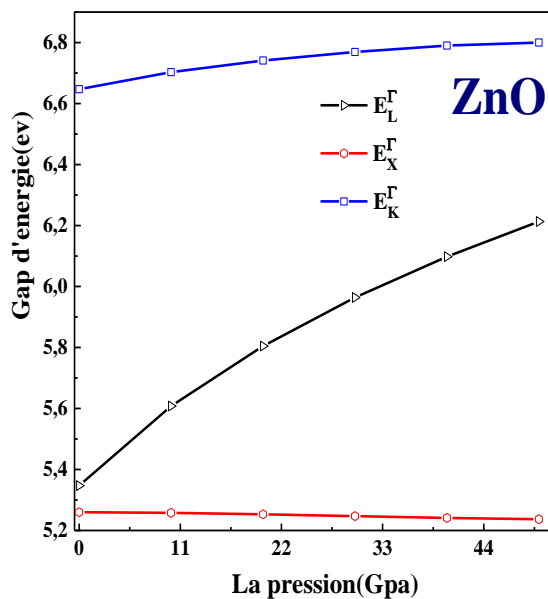


Fig. IV 9. Gaps indirects E_X^{Γ} , E_L^{Γ} et E_K^{Γ} en fonction de la pression pour ZnO.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps indirects donne:

$$E_L^\Gamma = 5.35 + 0.025 P - 1.75 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV 4)$$

$$E_X^\Gamma = 5.26 - 3.6610^{-4} P - 2.5 \cdot 10^{-6} P^2 \quad (IV 5)$$

$$E_K^\Gamma = 6.64 + 0.0056 P - 5.32 \cdot 10^{-5} P^2 \quad (IV 6)$$

Les éventuelles transitions des gaps indirects dans CdS sont montrées sur la Fig.IV10.

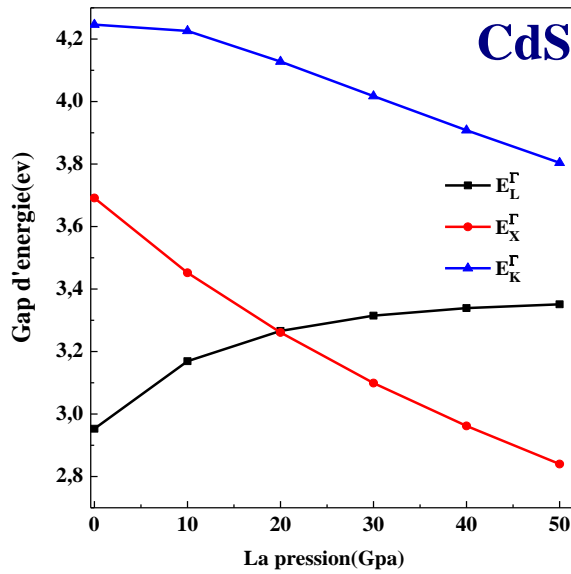


Fig. IV 10. Gaps indirects E_X^Γ , E_L^Γ et E_K^Γ en fonction de la pression pour CdS.

Le fit polynomiale du second ordre donne:

$$E_L^\Gamma = 2.97 + 0.019 P - 2.342 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV 7)$$

$$E_X^\Gamma = 3.68 - 0.023 P + 1.432 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (IV 8)$$

$$E_K^\Gamma = 4.26 - 0.0052 P - 8.30 \cdot 10^{-5} P^2 \quad (IV 9)$$

On constate que E_X^Γ et E_K^Γ diminuent avec l'augmentation de la pression. Tandis que E_L^Γ croit quand la pression augmente.

IV2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS)

L'étude de la structure de bandes électroniques de ces composés s'ensuit par l'investigation des densités d'états totale TDOS et partielle PDOS. Ceci permet de donner une contribution approfondie de chaque atome et site (orbital) dans les différentes bandes. La densité électronique permet de comprendre l'origine de la structure de bande. On représente les spectres de la densité d'état électronique partielle (PDOS) et totale (TDOS) sur la Fig. IV 11 dans l'approximation GGA pour les composés ZnO et CdS.

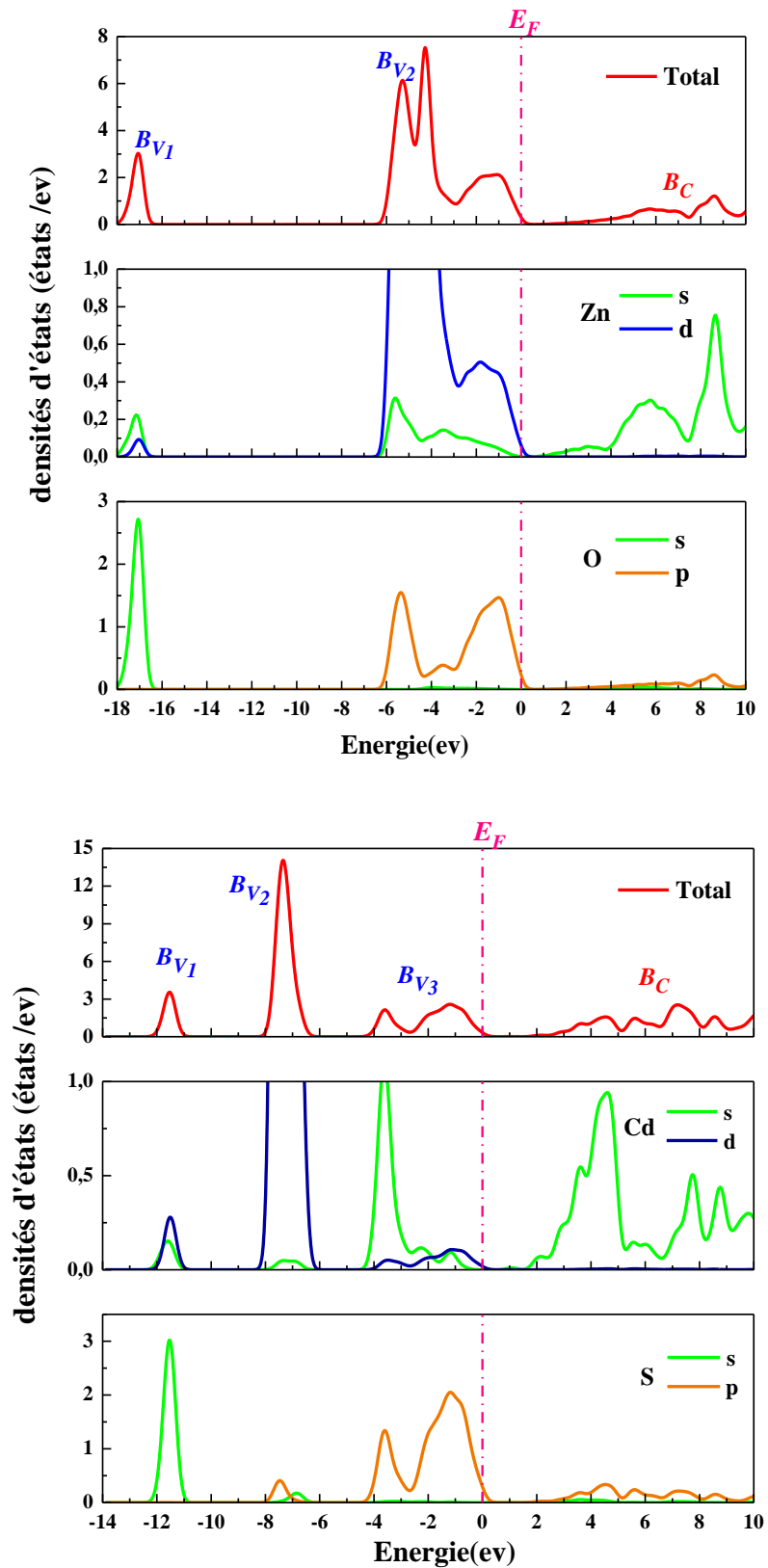


Fig. IV11. Densité d'état totale et partielle de ZnO et CdS.

On en conclue à partir de l'analyse de ces spectres les caractéristiques des bandes de valence et de conduction dans ZnO et CdS.

- 1- La structure de bandes de ZnO est constituée de deux régions distinctes, tandis que celle de CdS comprend trois zones. Ces régions sont séparées par des gaps énergétiques.
- 2- On constate la présence d'une hybridation entre le site Zn: d et l'orbital O: p. Ceci traduit que la liaison est covalent.
- 3- La partie de la bande de valence localisée dans la gamme -18 eV à -16.36 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de O avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Zn.
- 4- La région de la bande de valence située entre -6.5 eV et E_F est dominée par une forte contribution des orbitales d de Zn et p de O avec une contribution relativement faible des orbitales s de Zn et s de O.
- 5- La bande de conduction de position énergétiques 1.2 eV à 10 eV est due aux orbitales s de Zn et p de O avec une très faible contribution des sites d de Zn et s de O.
- 6- La bande de valence située entre -12.36 eV et -10.76 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitale s de S avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Cd.
- 7- La région de la bande de valence d'énergie entre -8 eV et -6 eV est dominée par une forte contribution des orbitales d de Cd et p de S avec une contribution relativement faible des orbitales s de Cd et S.
- 8- La bande de valence positionnée entre -4.5 eV et E_F où contribuent les sites p de S et s de Cd avec une contribution relativement faible des orbitales d de Cd et s de S.
- 9- La bande de conduction dans la région 1.7 eV à 10 eV où on signale les sites s de Cd et p de S avec une très faible contribution des orbitales d de Cd et s de S.

IV3. Propriétés optiques

La DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, les coefficients d'extinction et d'absorption ainsi que la conductivité qui se déduit de la fonction diélectrique.

Le code CASTEP permet de calculer ces grandeurs optiques dans les composés ZnO et CdS qui sont dues aux transitions électroniques.

IV3. 1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est indispensable pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure. Cette fonction est complexe et s'écrit comme:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV } 10)$$

Où $\varepsilon_2(\omega)$ est donné par [12] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{\text{BZ}} |P_{m'}(k)|^2 \frac{dS_K}{\nabla\omega_{m'}(K)} \quad (\text{IV } 11)$$

$P_{nm'}$ sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial $|nk\rangle$ d'énergie $E_n(k)$ et un état final $|n'k\rangle$ d'énergie $E_{n'}(k)$.

S_K est une surface énergétique et $\omega_{nm'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$

De plus, la partie réelle de la fonction $\varepsilon(\omega)$ notée $\varepsilon_1(\omega)$ peut être dérivée la partie imaginaire

P : représente la valeur principale de l'intégral $\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$:

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV } 12)$$

Le modèle de Penn [13] exprime le lien entre la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, le gap fondamental E_g et l'énergie du plasma $\hbar\omega$ d'un semi-conducteur.

$\varepsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega / E_g)$. Les **Fig. IV12** et **Fig. IV13** montrent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ des semi-conducteurs ZnO et CdS calculées sous éclairage lumineux inférieur ou égale à 7300 nm et à pression et à température nulles (P=T=0). La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ obtenue à pression nulle est environ 0.64 et 0.87 pour ZnO et CdS. Les pics observés sont dues aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. On note que le début du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ est associé aux transitions proches du gap fondamental direct (Γ - Γ) 0.6413 eV et 1.0782 eV pour les composés ZnO et CdS.

IV3.2. Absorption optique

L'absorption de la lumière par un milieu est quantifiée par son coefficient d'absorption α . On le définit pour un milieu comme étant la fraction de la puissance absorbée par unité de longueur. Quand un faisceau lumineux se propage dans une direction z, l'intensité (puissance optique par unité de surface) à la position z est I(z), l'écart de l'intensité dans une portion d'épaisseur dz est donnée par:

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \tag{IV 13}$$

L'intensité lumineuse est donnée par la loi de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \tag{IV 14}$$

I_0 est l'intensité lumineuse à $z=0$.

Le coefficient d'absorption est une fonction de fréquence telle que les milieux absorbent une seule couleur. Certaines constantes optiques se calculent en utilisant la fonction diélectrique [14-16]. La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à l'aide de la composante imaginaire.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \tag{IV 15}$$

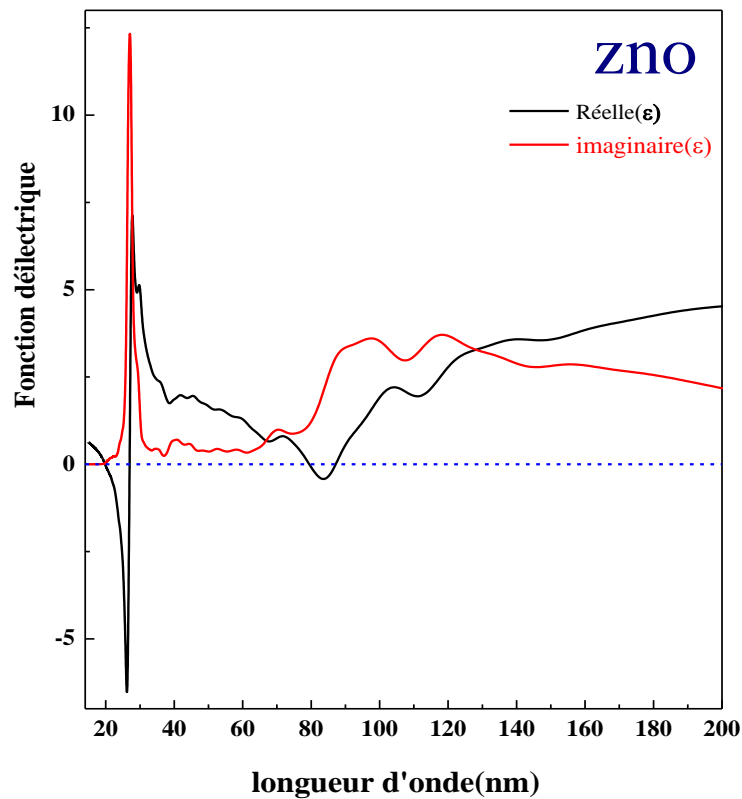


Fig. IV 12. Constante diélectrique de ZnO en fonction de longueur d'onde.

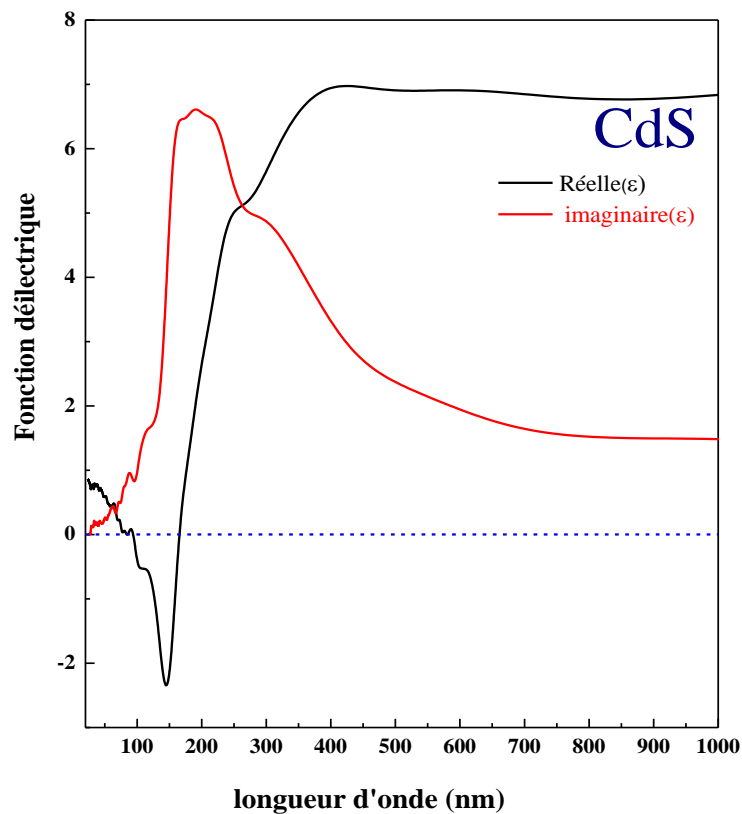


Fig. IV 13. Constante diélectrique de CdS en fonction de la longueur d'onde.

La **Fig.IV14** représente le spectre d'absorption optique linéaire $\alpha(\omega)$ en fonction de longueur d'onde dans ZnO. On constate que l'absorption commence à 0.64eV qui correspond à l'écart énergétique $\Gamma^V-\Gamma^C$. Cette transition électronique se produit entre orbital p:Ode la bande de valence vers l'orbital d: Zn de la première bande conduction. Le spectre d'absorption de CdS montre que celle-ci commence à 1.08eV qui est l'écart énergétique $\Gamma^V-\Gamma^C$. Cette transition électronique se produit entre orbital p: S de la bande de valence vers l'orbital d: Cd de la première bande conduction.

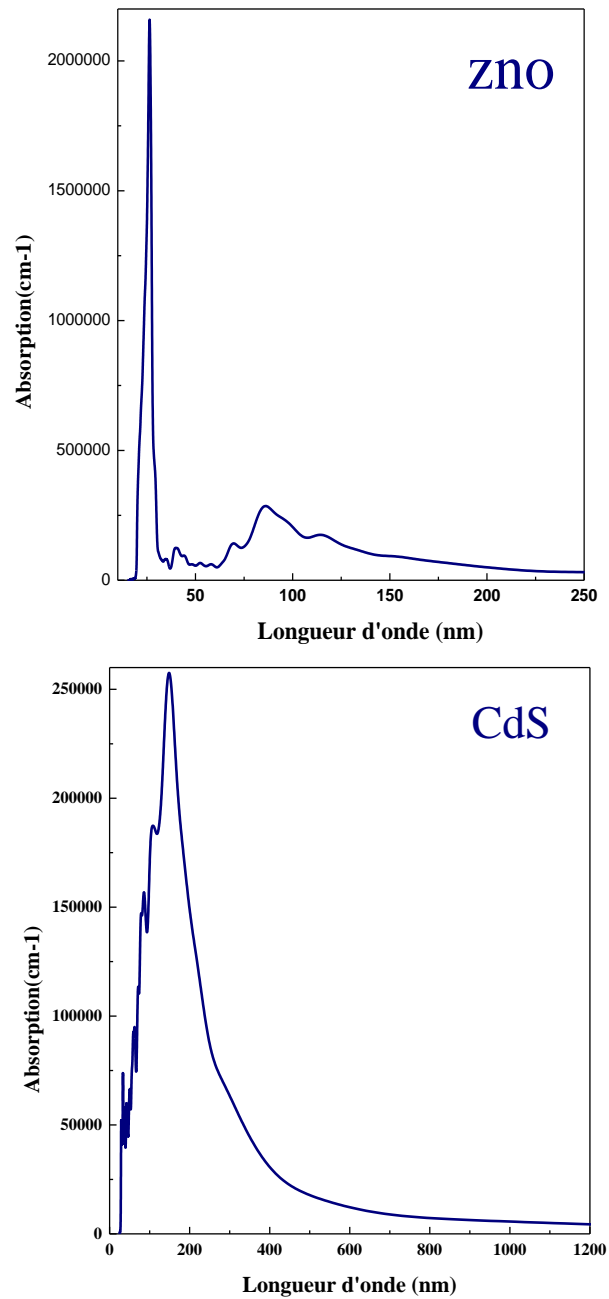


Fig. IV14. Spectre d'absorption linéaire en fonction de longueur d'onde pour ZnO et CdS.

IV3. 3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est exprimé sous forme complexe [17]:

$$N = n + ik \tag{IV 16}$$

$$|N| = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]^{1/2} \tag{IV 17}$$

n et *k* sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \tag{IV 18}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \tag{IV 19}$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \tag{IV 20}$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \tag{IV 21}$$

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont affichés sur la **figure IV-15** pour ZnO. Notre valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 0.78, qui correspond à un pic dans l'infrarouge à environ de 27.3nm. Il diminue ensuite à un niveau minimum à 20nm. Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures de l'indice de réfraction.

Pour CdS, Notre valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 0.92, qui correspond à un pic dans l'infrarouge à environ de 394.9 nm, Il diminue ensuite à un niveau minimum à 100.23nm. Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures de l'indice de réfraction.

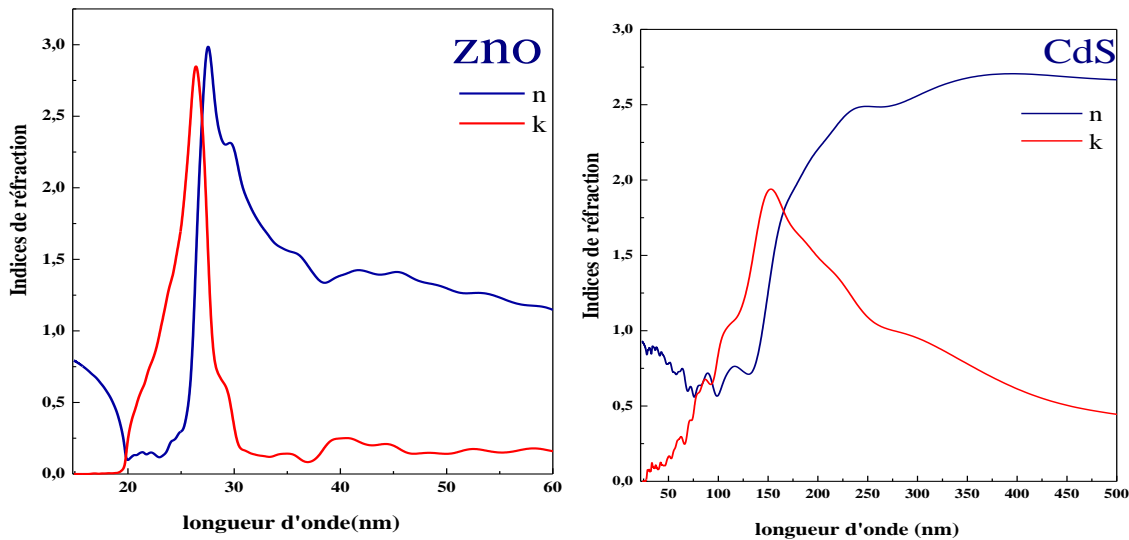


Fig. IV15. Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de longueur d'onde pour ZnO et CdS.

IV3. 4. Réflectivité et fonction de perte

La réflexion sur les surfaces est décrite par le coefficient de réflexion ou réflectivité. On définit la réflectivité comme le rapport de la puissance réfléchi et la

puissance incidente sur une surface [18 - 20], La Fig IV17 représente la réflectivité et la fonction de perte dans ZnO et CdS,

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \tag{IV 22}$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{IV 23}$$

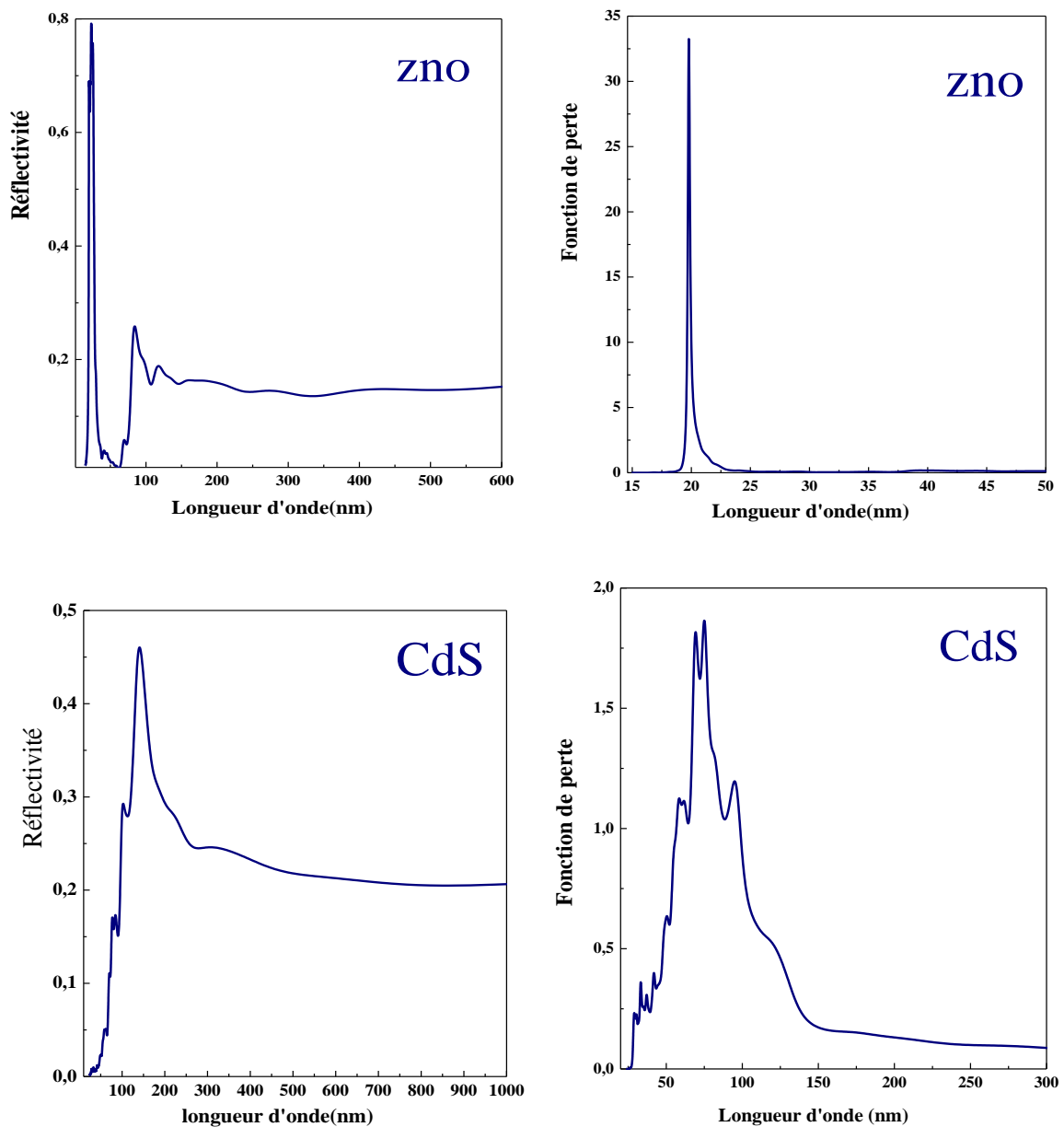


Fig. IV16. Réflectivité et perte en fonction de la longueur d'onde pour ZnO et CdS.

Correspond au début de la réduction brutal de la réflectivité. Le maximum de réflectivité est dans la gamme de longueur d'onde (23.78, 141.40) nm pour (ZnO, CdS).

IV3. 5. Conductivité

La Fig. IV18 montre l'évolution des parties imaginaire et réelle en fonction de l'énergie dans les composées ZnO et CdS.

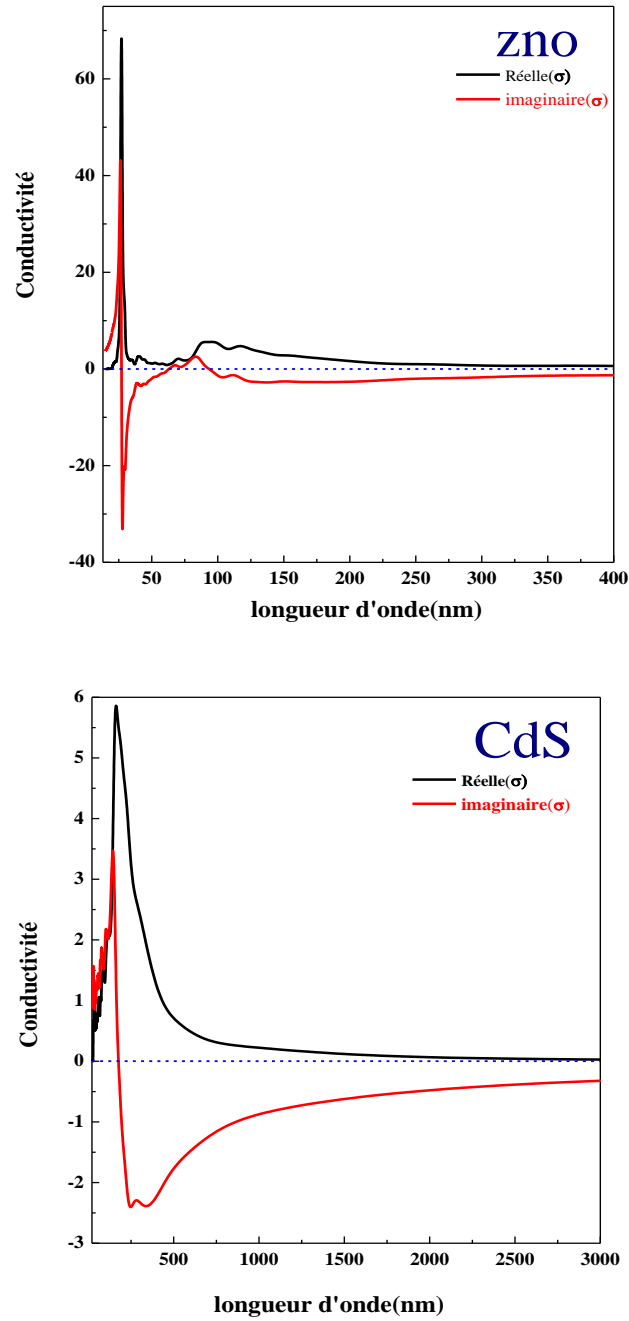


Fig. IV 17. Effet de la longueur d'onde sur la conductivité de ZnO et CdS.

Reference

- [1] M. Nakamura, *Intermetallic Compounds : Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Wiley, New York, 1994), Vol. 1, p. 873.
- [2] S. Zerroug, F.A. Sahraoui, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B*, 57,9 (2007).
- [3] N. Benkhetto, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, *Phys. Stat. Solid (b)* 241 (2004) 101.
- [4] S. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6944.
- [5] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Landolt-Bo' rstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [6] Schleife, A., F. Fuchs, J. Furthmuller and F. Bechstedt, 2008. First-principles studies of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO and CdO polymorphs. ArXiv: cond mat/0604480v2. Doi:10.1103/PhysRevB.73.245212.
- [7] Charifi, Z., H. Baaziz and A.H. Reshak, 2007. Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties for three phases of ZnO compound. *Phys. Stat Sol. (b)*, 244: 3154-3167.
- [8] Bragg, W.H. and J.A. Darbyshire, 1954. *J. Met.*, 6: 238.
- [9] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, *Phys. Rev. B* ,5010780(1994).
- [10] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Landolt–Borstein, Numerical Data And Functional Relationships in Science and Technology*, Springer, Berlin, 1982
- [11] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [12] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, *Phys. Rev. B* 23 (1993) 16974.
- [13] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128 (1962) 2093.
- [14] T. Liu, J. Chen, F. Yan, *J. Lumin.* 129 .104. (2009).
- [15] D. Hasko, *J. Electron. Eng.* 3 .176. (2007).
- [16] P. Bhattacharya, *Properties of Lattice-Matched, Strained Indium Gallium Composantes*.
- [17] M. Djoudi Lakhdar, *Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur BAIGaN : Etude ab-initio*, UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES ,2013.
- [18] R.C. Fang, *Solid Spectroscopy*. Chinese Science Technology University Press, Hefei, (2003).
- [19] C.M.I. Okoye, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 5945 (and the references therein).
- [20] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, *Physica B*. 405.4079-4085.(2010).

CHAPITRE V
Simulation de Cellules Solaires
à base de CIGS

V.1. 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].

V2. 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 PN[3].

V2. 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.

V3. Cellule solaire en 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.

V3. 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 déposés successivement sur un substrat. Les principaux éléments dans la cellule sont l'absorbeur en CIGS, la couche tampon et la fenêtre.

- 1- 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].
- 2- 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'absorbeur [7].

3-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.

V4. Résistances parasites

V 4.1 Résistance série

La résistance série caractérise les pertes par effets Joule de la résistance propre aux contacts entre les différentes régions qui constituent la cellule. L'influence de la résistance série R_s sur les caractéristiques de la cellule est importante.

V 4. 2 La résistance parallèle (shunt)

caractérise les pertes par recombinaison dues aux épaisseurs des régions N et P et de la zone de charge et d'espace. La résistance parallèle R_p est liée au processus de fabrication, au défaut de structures et à l'état de surface.

V5. 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.

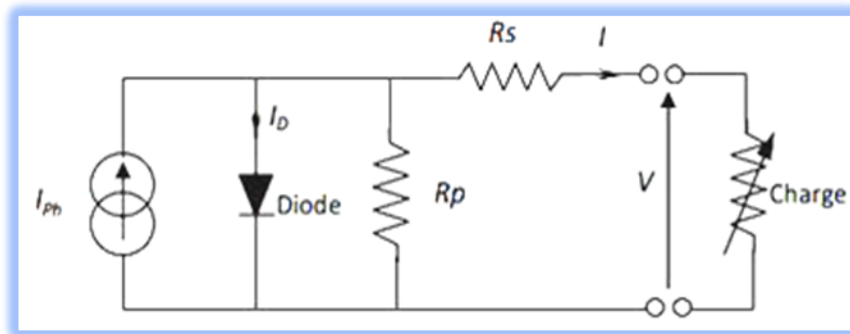


Fig .V 1.Schéma équivalent d'une cellule solaire

V5.1 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.

V5.2 Tension en circuit ouvert

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

V5.3 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.

V5.4 Rendement

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].

V6. Résultats et discussions

V 6. 1. Introduction

Dans cette partie, on étudie la cellule solaire à base de cuivre-indium-gallium-et séléniure CIGS $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. 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 CdS/ZnO. On utilise un simulateur de capacitance de cellule solaire à 1 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 Window (fenêtre : ZnO)/Buffer (tampon : Cds)/ CIGS (Absorbeur), est représentée sur la figure2.

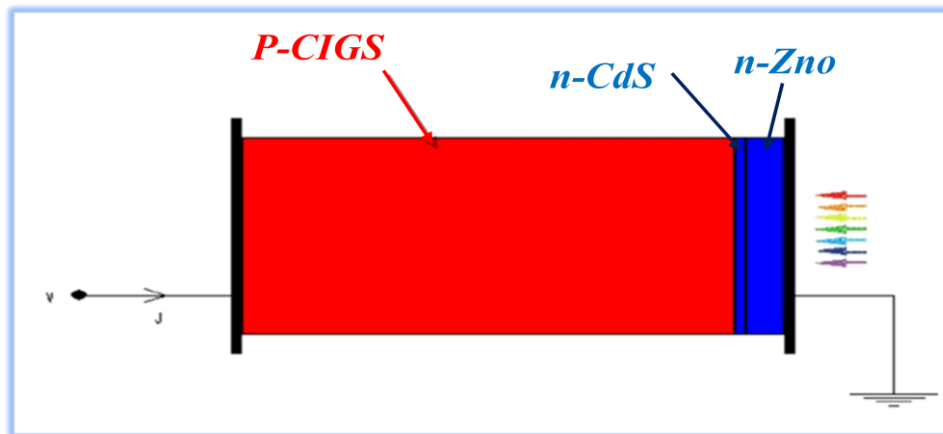


Fig .V2.Représentation d'une cellule solaire.

Les paramètres qui ont fait l'objet de notre étude sont l'effet de l'épaisseur CIGS, la température et de la Résistance séries R_s . Les grandeurs électriques de la cellule solaire sont la tension en circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court circuit J_{sc} , le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque η de la cellule solaire.

V6. 2. Paramètres des différentes couches

Tableau V 1. Paramètres physiques des couches ZnO, CdS et CIGS donnés par SCAPS.

	n-ZnO	n-CdS	p-CIGS
Epaisseur (μm)	0.05	0.05	1
Bande de gap E_g (eV)	3.3	2.4	1.1
Affinité électronique (eV)	4.45	4.2	4.5
Constante diélectrique	9	10	13.6
N_C (cm^{-3})	$2.20 \cdot 10^{18}$	$2.20 \cdot 10^{18}$	$2.20 \cdot 10^{18}$
N_V (cm^{-3})	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
La vitesse thermique des électrons (cm/s)	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
La vitesse thermique du trou (cm/s)	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
Mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	100	100	100
Mobilité du trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	25	25	25

V6. 3. Effet de la température

La température est un paramètre très important dans le comportement des cellules solaires, car elles sont exposées au rayonnement solaire. On varie la température dans la gamme 272 - 412 °K. On prend l'épaisseur des semi-conducteurs n-CdS et n-ZnO de valeur 0.05 μm et l'absorbeur p-CIGS de 1 μm . On étudie l'influence de la température sur la performance de la cellule comme le montre le tableau V 2 et la Fig. V 3.

Tableau V2. Les variations des performances de la cellule solaire pour des différentes valeurs de la température.

La température ($^{\circ}\text{K}$)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF%	η %
272	0,6474	31,1098	80,28	16,17
292	0,6071	31,1597	79,43	15,03
312	0,5663	31,2104	78,23	13,83
332	0,525	31,2676	76,77	12,6
352	0,4833	31,3335	75,04	11,36
372	0,4414	31,4098	73,03	10,13

392	0,3993	31,4977	70,7	8,89
412	0,3568	31,5977	68,01	7,67

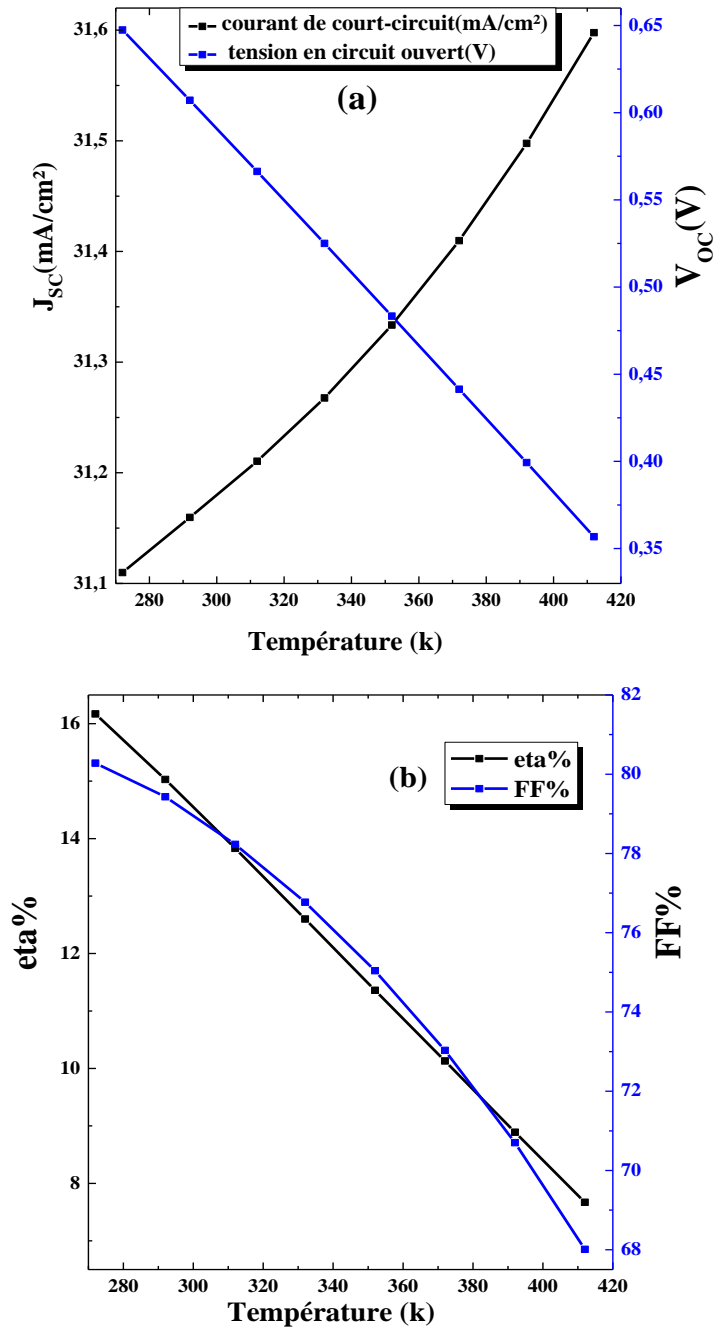


Fig. V 3. (a)Variation du J_{sc} et V_{oc} , (b) Variation de η et FF en fonction de la température.

Le **tableauV2** et la **Fig. V3**montrent que les paramètres de sortie V_{oc} , FF et le rendement de la cellule solaire décroissent quand la température augmente. Lorsque la température augmente, le gap devient plus étroit et le phénomène de recombinaison des

pairs électrons-trous est accéléré [9]. Les électrons dans la cellule gagnent de l'énergie et deviennent plus instables et par conséquent se recombinent avec les trous avant d'atteindre la zone de charge d'espace. Ceci contribue à diminuer la tension et le facteur de forme et le rendement de conversion [10]. On atteint un rendement maximal de 16.17% à $T=272^{\circ}\text{K}$.

V6. 4. Effet de l'épaisseur CIGS

On a étudié l'effet de la couche de l'absorbeur en la variant dans la gamme (0.2-3) μm sur la performance de la cellule. Les épaisseurs des semi-conducteurs CdS et ZnO sont maintenues égale à 0.05 μm à une température $T=272\text{ K}$. On obtient un rendement de 16.17%. Les résultats de simulation sont illustrés dans le tableau V 3 et Fig. V 4.

Tableau V 3. Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule.

Epaisseur (μm) de CIGS	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF%	η %
0,2	0,5595	25,9146	72,33	10,94
0,4	0,6138	27,7529	76,26	12,99
0,6	0,6306	29,179	78,42	14,43
0,8	0,6409	30,2791	79,53	15,43
1	0,6474	31,1098	80,28	16,17
1,2	0,6525	31,7499	80,78	16,73
1,4	0,6566	32,2548	81,1	17,18
1,6	0,66	32,6612	81,32	17,53
1,8	0,6624	32,9934	81,54	17,82
2	0,6643	33,2684	81,7	18,06
2,5	0,668	33,7772	81,97	18,49
3	0,6703	34,1146	82,12	18,78

Le **tableau V 3** et la **Fig. V 4** montrent que les paramètres de sortie J_{sc} , V_{oc} et FF, η de la cellule solaire augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. On a obtenu un rendement maximal de 18.78 % avec une épaisseur de 3 μm . Ces résultats sont en accord avec des résultats théoriques cités dans la littérature [11-12]. Pour de faibles épaisseurs de la couche absorbante, la génération de pairs électrons- trous se passe près de l'interface CdS 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 collectées dans la couche absorbante [13].

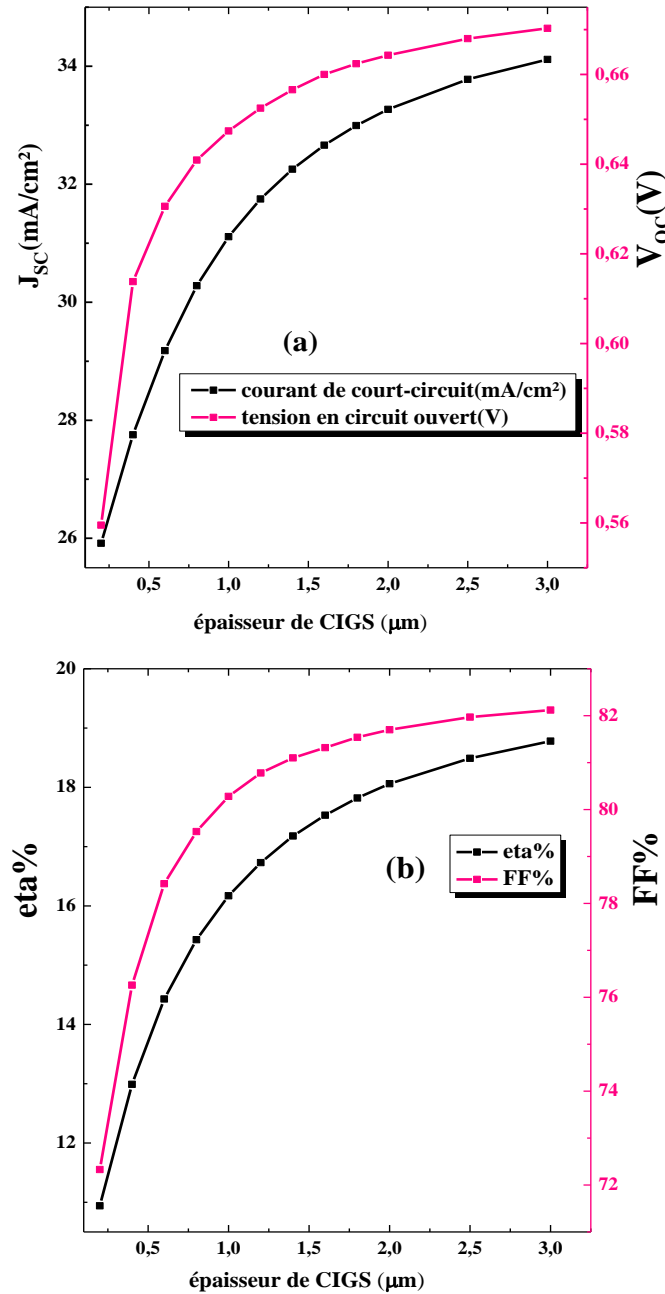


Fig .V4. Effet de l'épaisseur du CIGS sur(a) J_{sc} et V_{oc} , (b) sur η et FF.

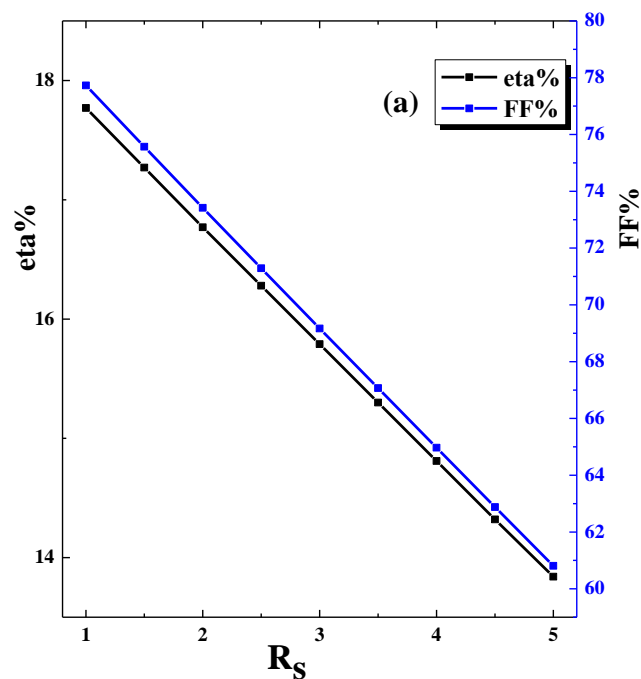
V6. 5. Effet de la résistance

On varie la résistance série dans la gamme 1 et 5 Ω en fixant T=272 K et l'épaisseur de la couche en CIGS 3μm. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V 4 et la Fig. V 5

Tableau V 4. Effet de la résistance série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.

R_S	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF%	η %
1	0,6711	34,0703	77,73	17,77
1,5	0,6713	34,0475	75,57	17,27
2	0,6715	34,0244	73,42	16,77
2,5	0,6716	34,0009	71,29	16,28
3	0,6717	33,9771	69,17	15,79
3,5	0,6718	33,9529	67,07	15,3
4	0,6718	33,9284	64,97	14,81
4,5	0,6719	33,9036	62,88	14,32
5	0,6719	33,8784	60,81	13,84

Le **tableau V 4** et la **Fig.V5** montrent que les paramètres de sortie J_{sc} , FF et le rendement de la cellule solaire diminuent quand la résistance série augmente. On note que la résistance série n'influe pas sur la tension de circuit ouvert. On obtient un rendement maximal de 17.77 % pour $R_S = 1\Omega$.



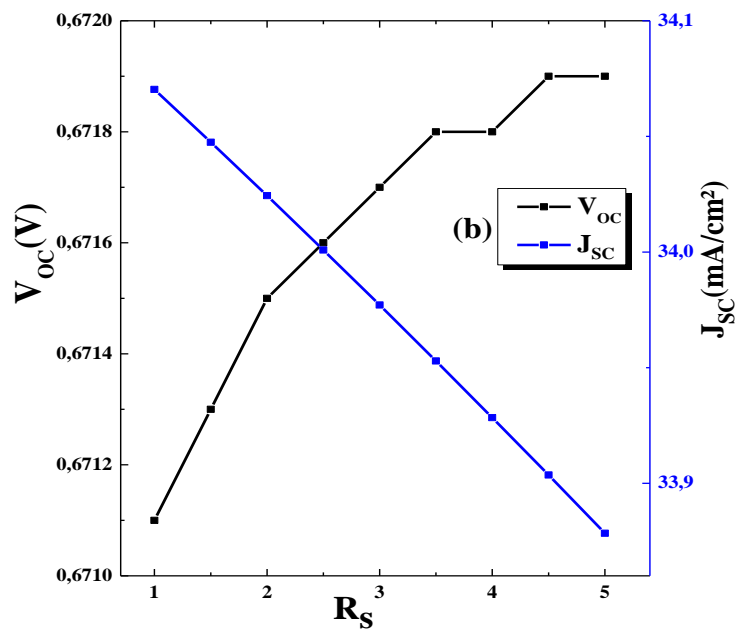


Fig. V5. Effet de la résistance série sur (a) η et FF, (b) J_{sc} et V_{oc} .

Référence

- [1] Ullaal HS, Zweibel K, Von Roedern B, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA ; 1997, p. 301.
- [2] M. Yamaguchi, "Radiation resistance of compound semiconductors solar cells", J. Appl. Phys, Vol 78, 1995, p1476.
- [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. In
- [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 – TLEMCEN. 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] Medjdoub Sarra, «Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération », Mémoire de master, Systèmes et Energies Renouvelables, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [10] Hervé, Tchognia, Hartiti, Ndjaka, Ridah, Thevenin, « Performances des cellules solaires à base de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) : Une analyse par Simulations numériques via le simulateur SCAPS», Afrique SCIENCE 11(4) (2015) 16 – 23.
- [11] 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).

- [12] 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).
- [13] 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. p. 1-4,(2008).

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

On a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO et CdS par l'approximation GGA en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans 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 CdS. La densité d'état totale et partielle de la structure bande de zinc 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 CdS sont en bon accord avec ceux relatifs aux valeurs théoriques et expérimentales citées dans la littérature. On a réalisé une cellule solaire à base de Cu (In, Ga)Se₂ CIGS en utilisant l'outil de simulation SCAPS. L'augmentation de la température et la résistance série réduisent la performance de la cellule. La performance de la cellule solaire augmente quand l'épaisseur de l'absorbeur augmente dans une gamme déterminée.

ملخص

إن أنصاف النواقل للمركبات ZnO و CdS تتميز بخصائص مهمة. في تصنيع الأجهزة الالكترونية، في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركبات CdS و ZnO 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 CIGS Cu (In, Ga)Se₂ نقيم في البداية، تيار الدارة القصيرة I_{sc}، توتر الدارة المفتوحة V_{co}، عامل الشكل FF، المردود الكهربائي eta، نهتم بعد ذلك بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة، سمك الطبقة الممتصة CIGS، المقاومة التسلسلية على أداء الخلية الشمسية أظهرت نتائج محاكاة الخلايا الشمسية المتشكلة من ZnO/CdS/CIGS ذات الأغشية الرقيقة، أن مردود هذه الخلية الشمسية جد ممتازة مع بقية الخلايا الشمسية في مختلف الأبحاث.

الكلمات المفتاحية: CASTEP، الكمون الكاذب، DFT، GGA، CIGS، Cu (In,Ga)Se₂، SCAPS_1D، الطبقة الممتصة CIGS.

Résumé

Les semi-conducteurs ZnO et CdS ont des propriétés importantes notamment dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques. On a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO et CdS. On a calculé la constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. L'étude de la structure de bande montre un gap direct Γ - Γ dans ces deux composés. L'étude de la performance de la cellule solaire nécessite l'utilisation du programme SCAPS -1D. On a étudié la performance de la cellule solaire de SIGS Cu (In, Ga)Se₂. On a étudié l'effet de l'épaisseur du CIGS (couche absorbante), la température et la résistance série sur le courant de court-circuit I_{sc}, la tension à circuit ouvert V_{co}, le facteur de forme FF et le rendement η .

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

Abstract

The semi-conductors ZnO and CdS have important properties in the fabrication of optoelectronic devices. We studied the structural, electronic and optical properties of ZnO and CdS. We calculated the lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative. The investigation of band structure shows a Γ - Γ direct band gap in both compounds. The study of solar cell performance requires the use of SCAPS-1D program. We studied the performance of solar cell with a SIGS Cu (In, Ga)Se₂. We investigated the effect of thickness absorber, the temperature and the series resistance on court circuit current, voltage open circuit, the fill factor and efficiency.

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