

HN 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/21/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

BENHADOUGA Imane

Intitulé

**Etude structural et Electronique des semi-conducteurs ZnS et ZnO
pour des applications photovoltaïques.**

Soutenu devant le jury composé de :

RABIE AMARI	Université de M'sila	Président
GHEBOULI Mohamed Amine	Université de M'sila	Encadreur
GHELLAB TORKIA	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2020 /2021

REMERCIEMENT

Je tiens à remercier le Dieu ALLAH tout puissant et tous avoir donné la santé et la volonté, afin de poursuivre et de finir notre cursus universitaire, ainsi que de réaliser ce modeste travail en vue de l'obtention du diplôme du Master Académique.

*Je tiens à exprimer mon vif remerciement au **Dr. Mohamed Amine GHEBOULI** pour ses compétences et ses bonnes directives.*

Je remercie aussi les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leur propositions. Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts. Mes remerciements à ma famille surtout ma mère, et mon père, et mon mari 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.

DEDICACES

Je dédie ce travail : A mes chers parents

ma mère, mon père et mon mari.

Pour leur patience, leur amour, leur soutien

et leurs encouragements.

*A ma petite fille **HadIL**, A mes frères, A toute ma famille.*

A tous mes enseignants, mes amies et mes camarades.

A tous ceux qui me sont chers

Ben hadouga imane

SOMMAIRE

Introduction générale.....01

Référence.....04

CHAPITRE I Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.Introduction.....05

I.2. Historique des cellules photovoltaïques05

I. 3. Définition d'un semi-conducteur.....08

I. 4. Type des semi-conducteurs08

I.4.1.Semi- conducteur intrinsèque.....08

I.4.2.Semi-conducteur extrinsèque..... 09

I. 4. 2. 1. Semi-conducteur type N.....09

I. 4. 2. 2. Semi-conducteur type P10

I.5. Bandes d'énergie.....11

I-6 Bande interdite (gap énergétique)12

I.6.1. Gaps direct et indirect.....13

I.6.2. Electrons et trous.....13

I.7. Groupes de semi-conducteurs.....14

I.7.1Semi-conducteurs simples.....14

I.7.2. Semi-conducteurs II-VI14

I.7.3. Semi-conducteurs III-V14

I.7.4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires15

I.8. Structure cristalline15

I.8.1. Réseau cristallin15

I. 8. 2. Réseau réciproque.....16

I. 8. 3. Zone de Brillouin16

I.9. Jonctions P-N.....	16
I.9.1. Jonction polarisée par une tension continue	17
I. 10. Source de l'énergie solaire	17
I.10.1. Formes de l'énergie solaire.....	17
I.11. Effet Photovoltaïque	17
I. 12. Cellule photovoltaïque.....	17
I.13.La troisième génération.....	18
I.14.Association des cellules.....	18
I.14.1.Association en série	18
I.14.2.Association en parallèle	18
I.14.3.Association de cellules mixte (série/parallèle)	19
Référence	20

CHAPITRE II Méthode de pseudo potentiel.

II.1.Introduction.....	21
II.2. Description du cristal.....	22
II. 2.1. Théorème de Bloch	23
II. 2.2. Echantillonnage de la zone de BRILLO	24
II. 2.3. Energie de coupure	24
II.3. Méthode de pseudo potentiel.....	25
II.3.1. Approximation du cœur gelé.....	25
II.4. Pseudo potentiel.....	25
II.5. Construction de pseudo potentiel	26
II.5.1. Pseudo potentiel à norme conservée.....	27
II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel.....	30
II.7 Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique.....	30
II.8. Pseudopotentiel Ultra-soft (USPP).....	31
II.9. Avantage de l'utilisation du pseudopotentiel.....	32

CHAPITRE III La théorie de la fonctionnelle de la densité.

III. 1. Introduction	33
III.2. Equation de Schrödinger	33
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	34
III.4. Approximation de Hartree	35
III.5. Approximation de Hartree-Fock.....	36
III.6. Approximation de Thomas-Fermi	36

III.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	37
III.7.1. Densité électronique	37
III.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	37
III.7.3. Approche de Kohn et Sham	38
a. Approximation de la densité locale (LDA)	38
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	38
III.7.4 La résolution des équations de Kohn et Sham	40
Référence	43

CHAPITRE IV Résultats et discussions

IV .1. Introduction.....	44
IV. 2. Propriétés structurales de ZnO et ZnS.....	44
IV. 3. Détails des calculs.....	44
IV. 3. 1. Paramètres d'entrée.....	46
IV.3.1.1. Convergence Ecut et k-points.....	46
IV3.1.2. Energie de coupure.....	46
IV3.1.3.Nobre de point K.....	46
IV3.1.4. Convergence des alliages ZnO et ZnS.....	47
IV3.2.1. Effet de la pression sur les propriétés structurales de ZnO et ZnS.....	48
IV3.3.1. Effet de la variation de concentration x de O_xS_{1-x} L'oxyde et sulfure sur Paramètre de maille.....	50
IV2. Propriétés électroniques de ZnO et ZnS	50
IV2.1. Structure de bandes.....	50
IV2. 2. Gap énergétique	51
IV2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS).....	54
Référence.....	57

CHAPITRE V Simulation de Cellules Solaires à base de CIGS.

V.1. Introduction	58
V.2. La cellule photovoltaïque.....	58

V2. 1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	58
V3. Cellule solaire en CIGS.....	58
V3. 1. Structure de la cellule photovoltaïque étudiée	58
V4. Résistances parasites.....	59
V 4.1 Résistance série	59
V 4.2 La résistance parallèle (shunt).....	59
V5. Schéma équivalent d'une cellule solaire	59
V5.1 Courant de court-circuit.....	60
V5.2 Tension en circuit ouvert.....	60
V5.3 Facteur de forme FF.....	60
V5.4 Rendement.....	60
V6. Résultats et discussions.....	60
V 6. 1. Introduction	61
V6. 2. Paramètres des différentes couches.....	61
V6. 3. Effet de la température	62
V6. 4. Effet de l'épaisseur CIGS	64
V6. 5. Effet de la résistance.....	66
V6.6.Effet de la concentration	69
Référence.....	71
Conclusion générale	72
Résume.....	74

Liste des figures

Figure	Titre	page
Fig. I-1	L'énergie fournie par le soleil.	01
Fig. I-2	Pile de volta.	05
Fig. I-3	Le physicien Antoine Becquerel	06
Fig. I-4	Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson, Prince.	06
Fig. I-5	La premier satellite alimenté par des cellules solaires	07
Fig. I -6	La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque	07
Fig. I -7	Silicium dopé au Phosphore (dopage n) (a) $T = 0K$ et (b) $T \neq 0$	10
Fig. I -8	Silicium dopé au Bore (dopage p) (a) $T = 0K$ et (b) $T \neq 0$	10
Fig. I -9	Schéma des bandes simplifiées des différents types de matériau.	12
Fig. I -10	Energie de gap d'un semi-conducteur.	12
Fig. I -11	(a)semi-conducteur a gap direct, (b) gap indirect.	13
Fig. I -12	Le passage d'un électron de BV vers BC.	14
Fig. I -13	Les différents types de semi-conducteurs.	15
Fig. I -14	Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.	16
Fig. I -15	Caractéristique résultante d'un groupement série de cellules identique.	18
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 .	28
Fig. II-2	Tracé d'un pseudo potentiel et d'une pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	29
Fig. II-3	Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.	31

Fig. III-1	Théorie de la fonctionnelle de la densité.	42
Fig. III-2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	43
Fig. IV 1	Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires ZnO et ZnS	46
Fig. IV 2	Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.	48
Fig. IV 3	Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.	49
Fig. IV 4	Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés ZnO et ZnS.	50
Fig. IV 5	Structure de bandes de ZnO et ZnS pour les points de haute symétrie W , L , Γ , X ,	52
Fig. IV 6	Gap directe E_F^F en fonction de la pression pour ZnO et ZnS.	53
Fig. IV 7	Gaps indirects $E_X^F, E_L^F, E_X^X, E_L^L$ en fonction de la pression pour ZnS.	54
Fig. IV 8	Gaps indirects $E_X^F, E_L^F, E_X^X, E_L^L$ en fonction de la pression pour ZnO.	55
Fig. IV 9	Densité d'état totale et partielle de ZnO et ZnS.	56
Fig. V 1	Schéma équivalent d'une cellule solaire.	60
Fig. V2	Représentation d'une cellule solaire.	62
Fig. V3	(a)Variation du J_{SC} et V_{OC} , (b) Variation de η et FF en fonction de la température.	64
Fig. V 4	Effet de l'épaisseur du CIGS sur(a) V_{OC} et J_{SC} , (b) sur η et FF .	66
Fig. V5	Effet de la résistance série sur (a) J_{SC} et V_{OC} , (b) η et FF .	68-69

Liste des Tableau

Tableau	Titre	Page
Tableau IV.1	Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique, la distribution électronique des composés ZnS et ZnO.	45
Tableau IV.2	Constante de la maille, module de compressibilité et son dérivé dans ZnO et ZnS.	49
Tableau IV.3	la Paramétré de la maille des composés binaire ZnO et ZnS en fonction de la concentration x du L'oxyde et sulfure.	50
Tableau IV.4	Gaps direct et indirect de ZnO et ZnS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie.	52
Tableau V.1	Paramètres physiques des couches ZnO, CdS et CIGS donnés par SCAPS.	62
Tableau V.2	Les variations des performances de la cellule solaire pour des différentes valeurs de la température.	63
Tableau V.3	Effet de l'épaisseur du CIGS sur la performance de la cellule.	65
Tableau V.4	Effet de la résistance série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.	68
Tableau V.5	Effet de la concentration ZnO_xS_{1-x} série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.	70

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les principales ressources énergétiques utilisées actuellement dans le monde sont les combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz), le nucléaire et les énergies renouvelables. Un inventaire de ces différentes sources d'énergie permet de constater que nous dépendons fortement des énergies fossiles qui sont amenées à disparaître. L'utilisation massive de ces énergies a un effet néfaste sur l'environnement, le changement climatique, la pollution de l'air et les déversements du pétrole. Ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure des sociétés. De nombreux axes de recherches ont été orientés vers l'utilisation des énergies renouvelables. Les énergies renouvelables principales sont: l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et celle provenant de la biomasse. Parmi ces énergies, celle qui nous intéresse dans ce travail est l'énergie solaire photovoltaïque.

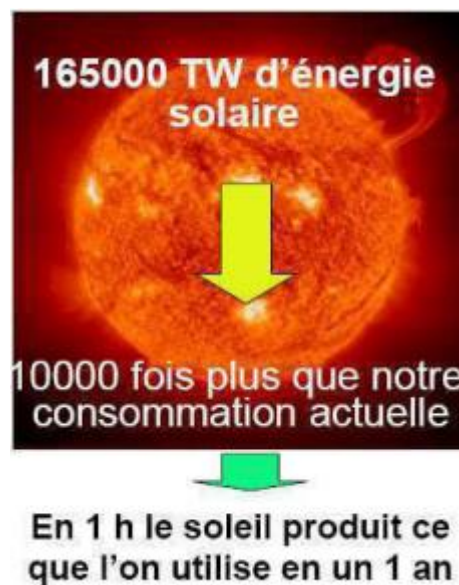


Figure I-1. Energie fournie par le soleil.

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie photovoltaïque est une source d'énergie renouvelable très intéressante, dans la mesure où elle est abandonnée, présente sur toute la planète et gratuite. Le soleil fournit à la terre l'énergie dont on a besoin durant l'année. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a montré qu'une surface de 145 000 km² (soit 4 % de la surface des déserts les plus arides) est suffisante pour couvrir la totalité des besoins en électricité de la planète [1]. 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 charges (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure. 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 [2]. Notre travail consiste à comprendre les comportements des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs ZnO et ZnS. On propose de nouvelles structures de cellules solaires à base de CIGS afin de réduire le coût et améliorer la performance. Ce travail réside dans l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs ZnO et ZnS en utilisant le code CASTEP. On vérifie que les propriétés citées ci-dessus sont adéquates pour la réalisation des cellules solaires. La seconde partie est consacrée à la simulation numérique de nouvelle structure de cellules solaires à base de CIGS, en utilisant le simulateur SCAPS-1D. Le but est l'amélioration des 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. Le premier chapitre comporte des généralités sur les semi-conducteurs. Dans le second chapitre, on décrit la méthode de pseudo potentiel utilisée par le 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 et électroniques des semi-conducteurs ZnO et ZnS dans les approximations GGA et LDA. On présente dans le dernier chapitre la

INTRODUCTION GENERALE

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

CHAPITRE I

Généralités sur les semi- conducteurs

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 charges par une excitation lumineuse au voisinage de la 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.

I. 2. Historique des cellules photovoltaïques

Le terme «photovoltaïque» désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le préfixe Photo vient du mot grec «phos» qui signifie lumière. Volt vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse. En 1800, le physicien met finalement au point l'effet photovoltaïque.

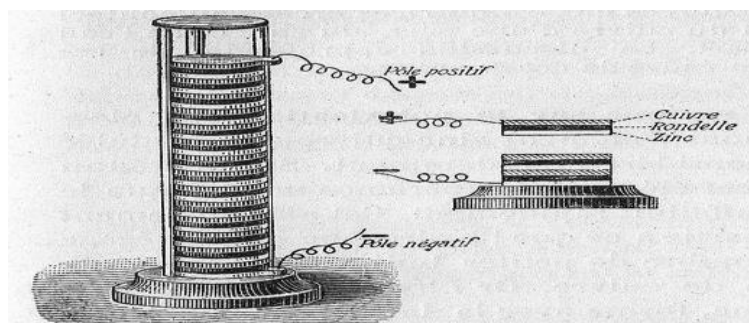


Figure I-2. Pile Volta.

En 1839, le physicien français Antoine Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide, il découvre l'effet photovoltaïque en l'expérimentant avec une cellule électrolytique constituée de deux électrodes métalliques placées dans une solution conductrice d'électricité. L'expérience de Becquerel prouve que des quantités accrues d'électricité peuvent être générées lorsque la cellule est exposée au soleil.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS



Figure I-3. Le physicien Antoine Becquerel.

En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. En 1887, l'effet photoélectrique a été compris et présenté par Heinrich Rudolf Hertz qui en publia les résultats dans la revue scientifique *Annalen der Physik*. En 1905, Einstein expliqua le phénomène photoélectrique et obtint le prix Nobel de physique sur ses travaux en 1921. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire. En 1954, trois chercheurs américains, Chapin, Pearson, Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement (6%) au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. En 1958, Hoffman Electronique réalise des cellules photovoltaïques efficaces avec un rendement de 9%, après deux ans, il réalise de cellules photovoltaïques efficaces avec 14%. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.



Figure I-4. Chercheurs américains, Chapin, Pearson, Prince.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

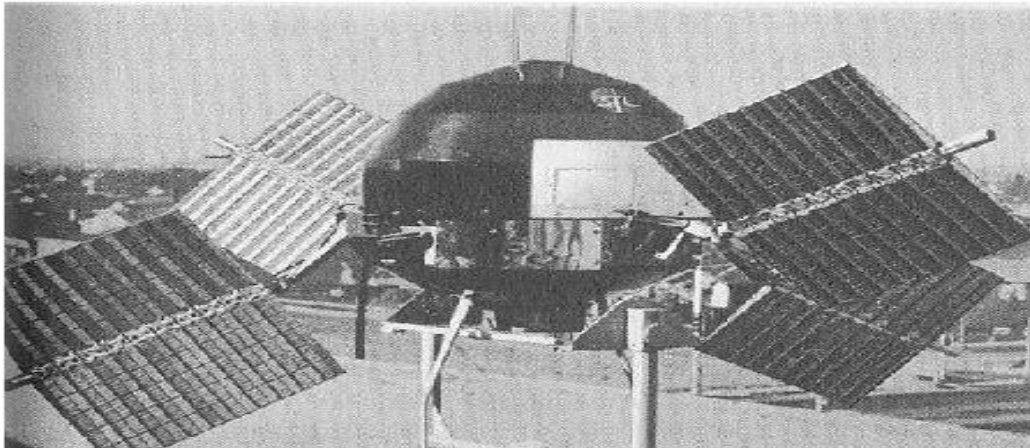


Figure I-5. Le premier satellite alimenté par des cellules solaires

La crise de l'énergie en 1970 a vu le début d'un intérêt majeur à l'utilisation de cellules solaires pour produire de l'électricité dans les foyers et les entreprises, mais les prix exorbitants (environ 30 fois plus élevé que le prix actuel) rendent une application à grande échelle économiquement irréaliste. En 1973, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. En 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4 000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001 [3].



Figure I-6. La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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 isolant (10^{-22} et $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et en présence d'impuretés (dopage, défauts cristallins) [4].

I. 4. Types de semi-conducteurs

I. 4. 1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur 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 $T = 0 \text{ K}^\circ$, 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.

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

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.

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est au milieu de la bande interdite à température ambiante [5].

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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

E_F est le niveau de Fermi intrinsèque. On note la loi d'action de masse

$$n_i^2 = np = N_V N_C \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (I.3)$$

I. 4. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

Dans un semi-conducteur dopé, on introduit des impuretés bien choisies qui modifient considérablement les propriétés de conduction du matériau. On utilise deux types d'impuretés.

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

- Sur la droite de la Fig. I 7, des atomes pentavalents (5 électrons périphériques), comme le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth (colonne V de la classification périodique) qui conduisent à un semi-conducteur dopé de type N.
- Sur la gauche de la Fig. I 7, la substitution d'un atome de silicium par un atome de phosphore entraîne l'existence d'un électron en excès pour assurer la liaison avec les atomes voisins, un faible apport d'énergie fourni par l'agitation thermique permet à cet électron faiblement lié de participer à la conduction. L'atome de phosphore est donc un donneur d'électrons ; il est alors ionisé P^+ [6].

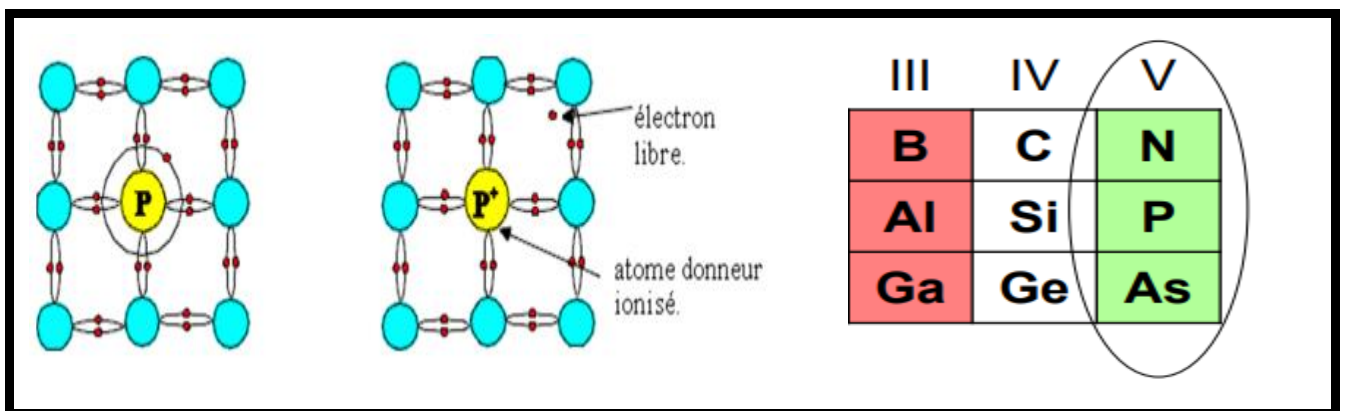


Fig. I 7. Schéma du silicium dopé au phosphore (dopage n) à gauche, et les atomes pentavalents colonne V de la classification périodique à droite.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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.

- Sur la droite de la Fig. I 8, les atomes trivalents (3 électrons périphériques), comme le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium (colonne III du tableau périodique) qui conduisent à un semi-conducteur dopé de type p.
- Sur la gauche de la Fig. I 8, la substitution d'un atome de silicium par un atome de bore conduit à un manque d'électron pour assurer la liaison avec les atomes voisins : c'est le petit carré représenté à droite de l'atome de bore sur la figure de gauche. Un faible apport d'énergie, fourni par l'agitation thermique, permet à ce manque d'être comblé par un électron de valence du silicium, ce qui crée un trou. L'atome de bore est alors ionisé B^- qui est un accepteur d'électrons [6].

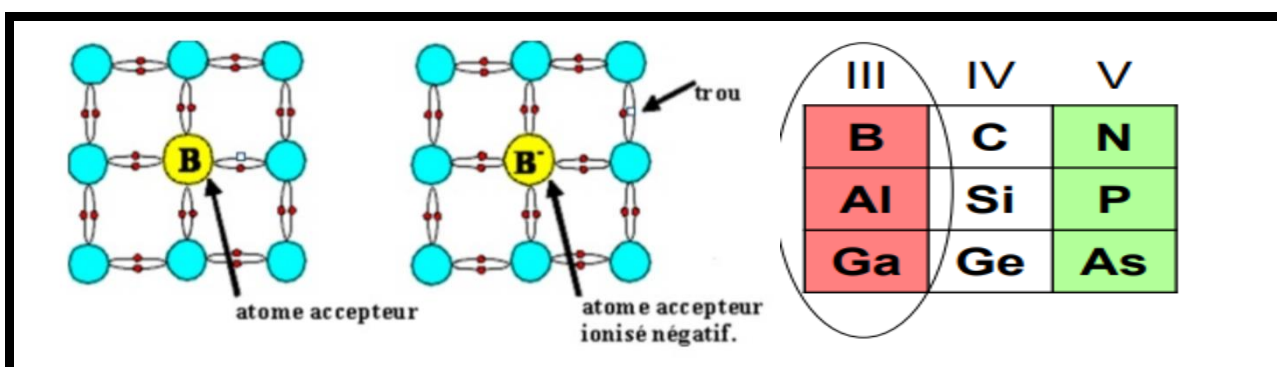


Fig. I. 8. Schéma du silicium dopé au bore (dopage p) à gauche, les atomes trivalents colonne III du tableau périodique à droite.

I. 5. Bandes d'énergie

La mécanique quantique a montré que les électrons d'un atome ne prennent pas n'importe quelle valeur d'énergie et que cette énergie est quantifiée. Il y a donc des niveaux d'énergie fixes que les électrons occupent et les valeurs situées entre ces niveaux d'énergie ne sont pas autorisées. Lorsque des niveaux d'énergie sont faiblement espacés, on les regroupe dans ce que l'on appelle bandes d'énergie. Le nombre des bandes d'énergie dans un matériau est fonction du nombre d'électrons et de leur distribution. Deux types de bande sont particulièrement importants lorsque l'on parle de conductivité

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

électrique, la bande de valence et la bande de conduction. Lorsque des électrons sont dans la bande de conduction, ils se déplacent librement dans les matériaux en présence d'un champ électrique ou par diffusion et assurent le passage d'un courant. Dans les isolants et les semi-conducteurs, il existe une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction que les électrons ne l'occupent pas. Pour qu'un courant circule, une importante quantité d'énergie doit être apportée pour qu'un électron franchisse la bande interdite et atteigne la bande de conduction. Lorsque la bande interdite devient trop large ($> 5 \text{ eV}$), le matériau est considéré comme isolant car le passage des électrons dans la bande de conduction devient difficile même sous l'effet de l'agitation thermique. La Figure I-9 schématise la position de la bande de valence, la bande de conduction et le niveau de Fermi pour les différentes classes de matériaux.

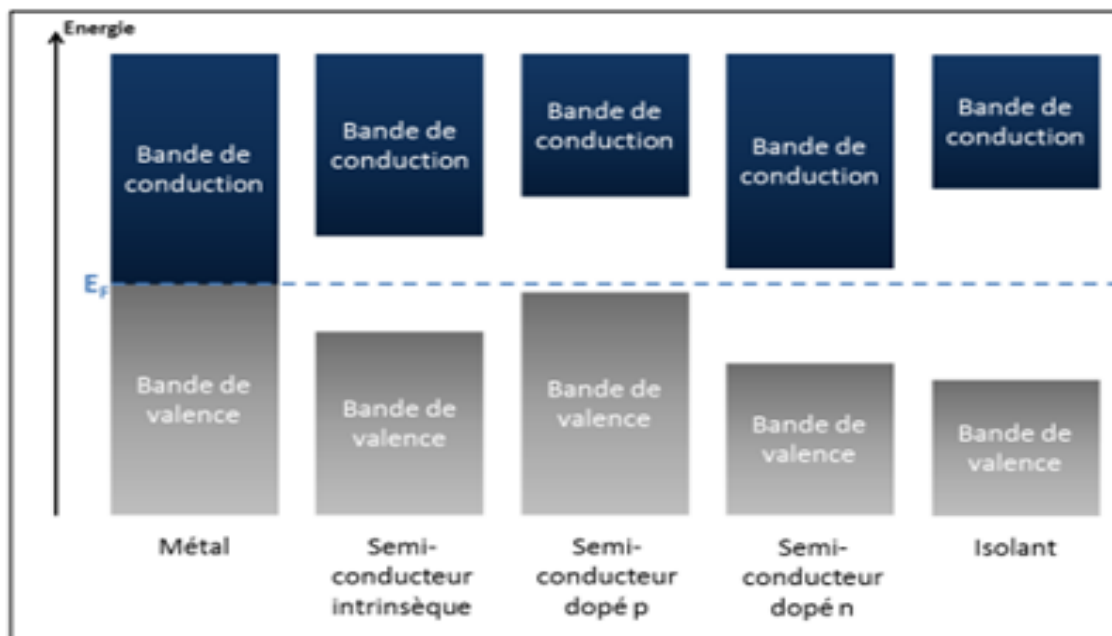


Figure I-9. Schéma de bandes simplifiées des différents types de matériaux.

I. 6. Bande interdite (gap énergétique)

En physique du solide, l'énergie de gap E_g est l'écart énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction des isolants ou des semi-conducteurs. La bande de valence est complètement remplie par les électrons, alors que la bande de conduction est vide. Néanmoins les électrons de la bande de valence peuvent atteindre la bande de conduction s'ils acquièrent suffisamment d'énergie (au moins autant que l'énergie de gap). La conductivité des semi-conducteurs est fortement liée à leur énergie de gap E_g .

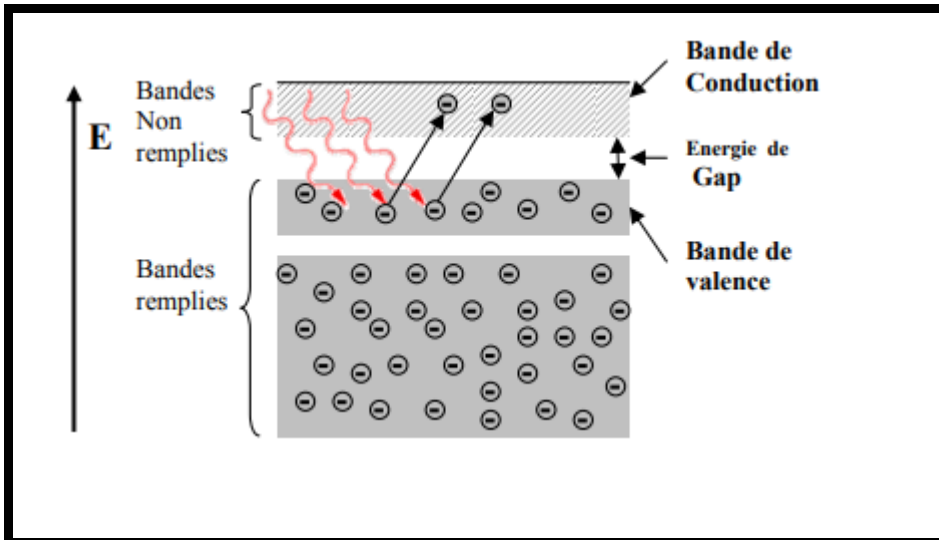


Figure. I.10 : Energie de gap d'un semi-conducteur

I. 6. 1. Gaps direct et indirect

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent au même vecteur d'onde k Figure I.11. a. Un semi-conducteur est à gap indirect quand le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k Figure I.11.b. La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [7].

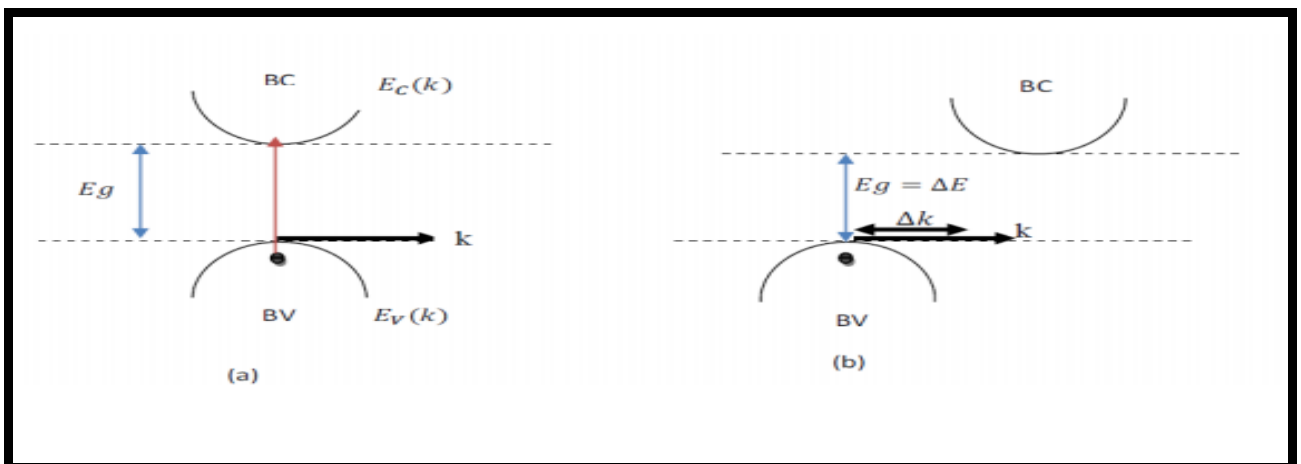


Figure I.11 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect. On remarque, que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semi-conducteur à gap indirect [7].

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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 appelés électrons libres passent de la bande de valence vers la bande de conduction. 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 Figure I.12. 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 [6].

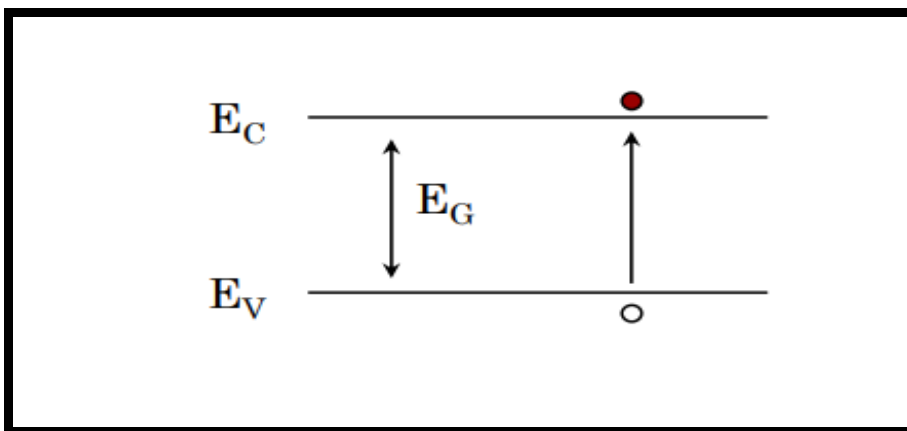


Figure I.12. Le passage d'un électron de bande de valence vers la bande de conduction.

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) [8].

I.7.2.Semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre de la colonne VI du tableau périodique. On cite l'oxyde de Zinc (ZnO), Sulfure de cadmium (CdS), Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Tellurure de zinc (ZnTe), Séléniure de cadmium (CdSe) [8].

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 les

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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 13.

	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 1 3. 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 les semi-conducteurs II-VI. Cette catégorie de composés est constituée d'au moins deux types d'atomes différents. Ils existent des semi-conducteurs ternaires formés par les éléments appartenant à trois groupes différents. Les composés incluant le bore, l'aluminium ont un intérêt dans le domaine électronique [9] et l'optoélectronique [10].

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.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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 [11].

I. 8. 2. Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}=1$, \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{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 dépendantes 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 14. 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. On note l'importance fondamentale dans l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [12, 13].

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

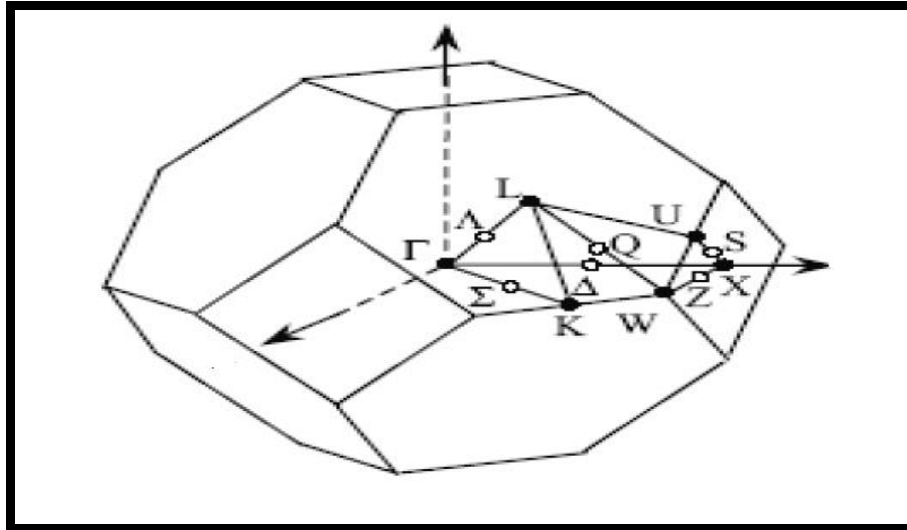


Fig. I 14. Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.

I. 9. Jonctions P-N

Une jonction P-N est constituée de deux zones juxtaposées dopées P et N 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 [14].

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 d'énergie solaire

Le soleil est une énorme boule de gaz chaude 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 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 [15].

b- l'énergie solaire photovoltaïque

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

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 [16]. 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, une partie de son énergie se transforme par collision à un électron. L'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et laisse derrière lui un trou, d'où l'apparition d'une paire électron- trou, c'est la génération des charges libres [17].

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) [18].

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'absorbeur 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% [19].

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

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

Les cellules à colorant de Gratzel, les cellules organiques et les cellules à pérovskites [20-22].

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 15.

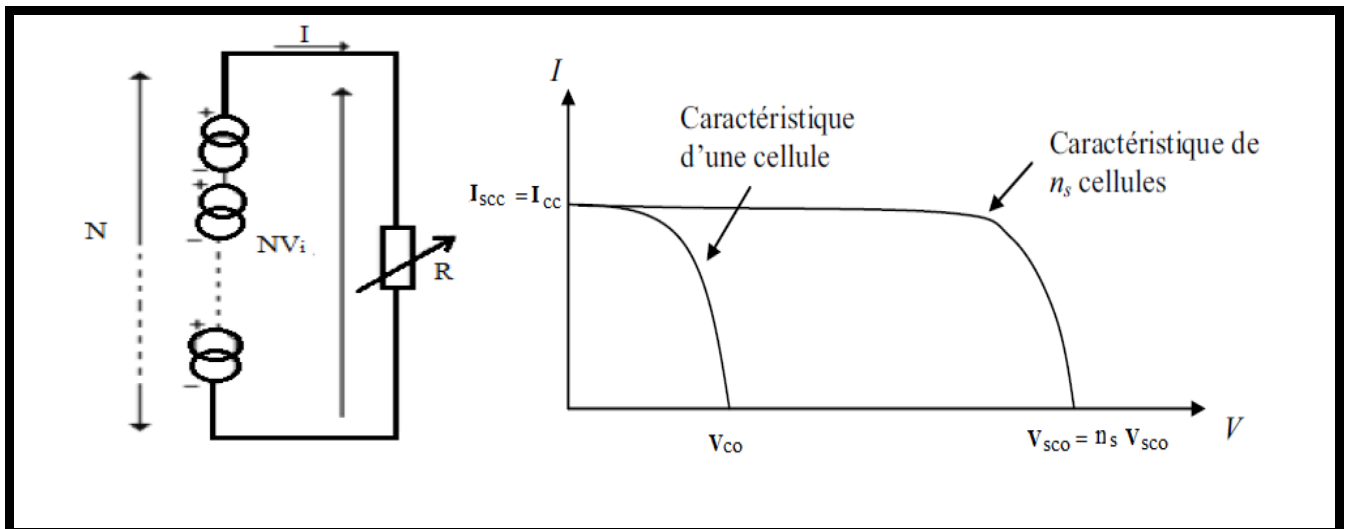


Fig. II 5. Caractéristique d'un groupement série de cellules identiques.

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 [23].

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.

CHAPITRE II

Méthode de pseudo potentiel

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

I. 1. Introduction

La théorie semi-potentiel a été présentée par Fermi dans l'étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potentiel 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 ceux du cœur. Les électrons de valence ne participent pas à l'établissement des liaisons chimiques. On assemble les électrons du cœur avec un noyau pour former des ions rigides qu'on appelle approximation du cœur gelé [24] 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 du cœur et de valence a été prise en considération partielle pour des effets relativistes. Avec cette approximation, le problème des électrons du cœur est résolu et l'étude se limite à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du 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 du cœur, fortement liés, par un potentiel effectif qui interagit seulement avec les électrons de valence [25].

II. 2. Description du cristal

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

$$H_{eff} \varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II } 1)$$

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

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 de 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

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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 ayant la symétrie de translation du réseau:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 2)$$

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.

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 3)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 4)$$

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

II. 2. 1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [26] 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 une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité du réseau:

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{II } 5)$$

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

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II } 6)$$

d'où

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (\text{II } 7)$$

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

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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 $\varepsilon_i(\vec{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie décrite par \vec{k} . Numériquement, il est impossible de résoudre les équations mono électroniques en un nombre infini de points k et les solutions sont intégrées sur un nombre fini de points 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 k . Dans un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points k mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points k pour décrire avec précision la surface de Fermi. On doit trouver un compromis entre le temps de calcul et le nombre de points k qui donne une bonne convergence de l'énergie totale ($< 10^{-3} meV$). De nombreuses procédures d'élection existent pour l'échantillonnage des points k . On cite celles de Chadi et Cohen [27], celles de Joannopoulos et Cohen [28], celles de Evarestov et Smirnov [29] ou celles de Monkhorst et Pack [30].

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 [31]. On traite les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle de coupure.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (II\ 8)$$

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (II\ 9)$$

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 $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante:

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (II\ 10)$$

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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 [27].

II. 3. 1. Approximation du cœur gelé

En physique du solide [32], il est connu que les propriétés physico-chimiques dépendent des électrons de valence que ceux du cœur. Les électrons du cœur ne participent pas dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par modification de l'environnement atomique. On approxime la configuration de ces électrons du 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 [33]. Le traitement des électrons du 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 du cœur. Tous les systèmes sont traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces présentes [34].

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

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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 du 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 du cœur) + électrons de valence}. Cette approximation consiste à regrouper les électrons du cœur avec leur noyau en un ion du 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 du 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} . Ce paramètre est petit, le pseudo potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo potentiel est sa capacité à prédire ou à 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:

- ❖ Le pseudo potentiel à norme conservée introduits par Hamman et al [35].
- ❖ Le pseudo potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [36].
- ❖ Les pseudos potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [37, 38].
- ❖ Les pseudos potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented wave » [39], qui ne conservent pas la norme.

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

II. 5. Construction de pseudo potentiel

Le pseudo potentiel vérifie les propriétés suivantes:

1- Il est additif, le pseudo potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudos potentiels des atomes individuels.

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

2- Il est transférable, l'environnement chimique différent nécessite l'utilisation du même pseudo potentiel.

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. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonctions d'ondes se rejoignent est désigné par r_c .

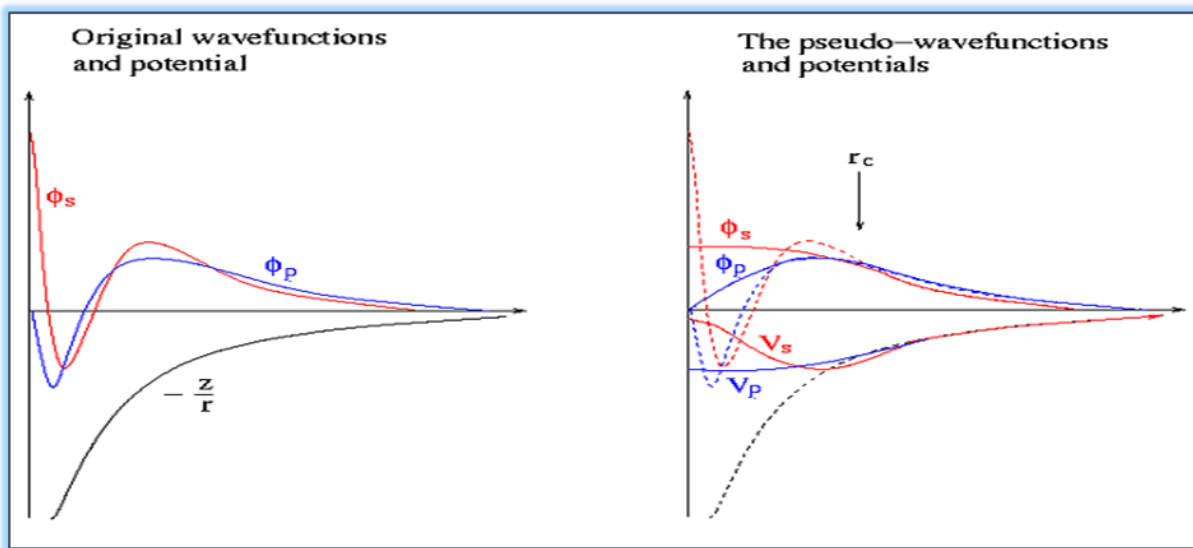


Fig. II 1. Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p,(à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde.

II.5.1. Pseudo potentiel 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 : $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (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 pseudo potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

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

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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

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

$r > r_c$, on a :

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

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

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

La Fig. II 2 illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [40].

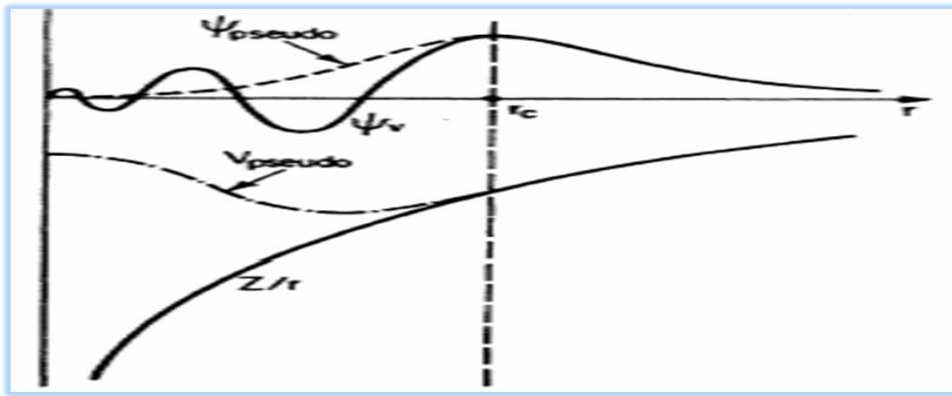


Fig. II.2. Tracé d'un pseudopotential et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

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

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} [rR_l^{PS}(r)] \quad (\text{II 16})$$

On note que le pseudo potentiel permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors un pseudo potentiel ionique en enlevant au pseudo potentiel 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 pseudos fonctions d'ondes.

On obtient un pseudo potentiel ionique :

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

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (\text{II } 18)$$

où $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo potentiel local, $V_{nonlocal,l}^{PS} = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo potentiel non local pour la composante de moment angulaire l , et \hat{P}_l est la projection de la seconde composante de l ($\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$). Ce pseudo potentiel ionique remplace $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham [41].

II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel

Le pseudo potentiel 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 pseudo potentiel dépend de [42] :

- 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 pseudo potentiel

II. 7. Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudo potentiel 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 pseudo potentiel 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 pseudo potentiel (rayons de coupure). On vérifie par rapport la précision que [43]:

- 1- les pseudos fonctions d'ondes des états de valence sont égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure.

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

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 pseudo potentiel pour l'élément choisi. Il faut choisir une partie locale et on la teste.

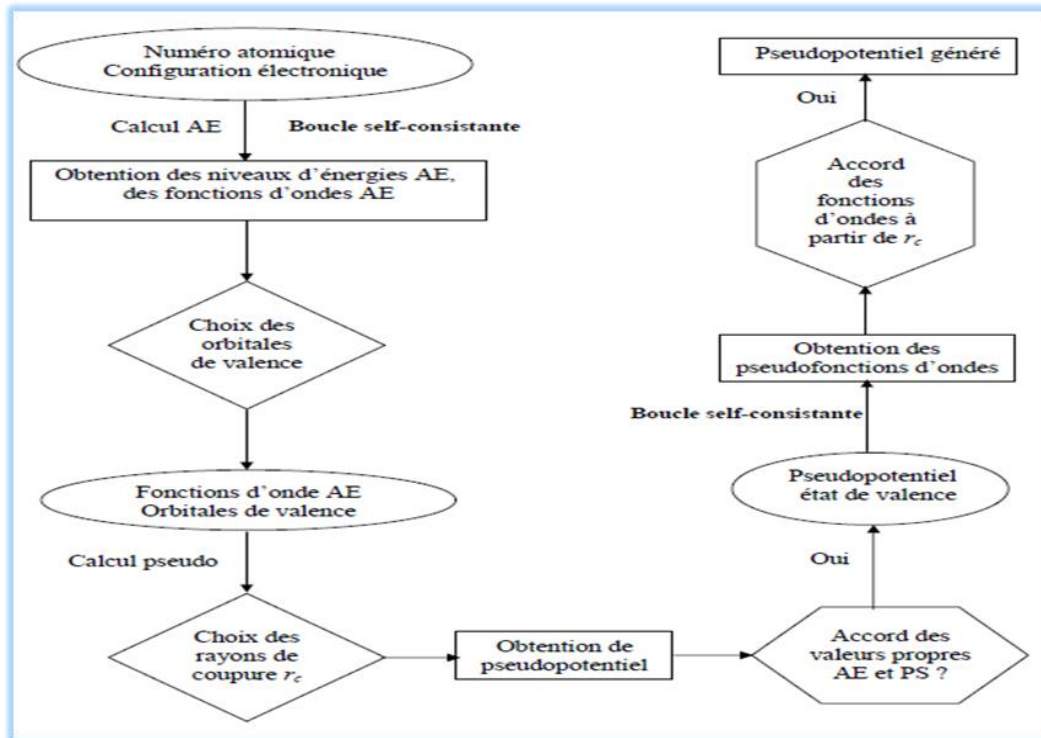


Fig. II.3. Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.

II. 8. Pseudo potentiel 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 [44] remplace celui à norme conservée pour les matériaux ayant des orbitales de valence localisées. Le pseudo potentiel 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 pseudos potentiels à norme conservé

II. 9. Avantage de l'utilisation du pseudo potentiel

- 1- Le pseudo potentiel 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 pseudo potentiel à cause de l'absence de la contribution du cœur.

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

4- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul de l'énergie avec l'utilisation de concept du pseudo potentiel [43].

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 [45]. 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.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (\text{III } 3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^M \Delta_k \quad (\text{III } 4)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{III } 5)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III } 6)$$

$$V_{e-N} = - \sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{III } 7)$$

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 (III 1) est possible pour les systèmes hydrogéoïdes. 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 [46] 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:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{III } 8)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III } 9)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E \Psi_e \quad (\text{III } 10)$$

L'équation (III 10) 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 [47]. L'Hamiltonien s'écrit comme une somme des Hamiltonien qui décrivent le comportement d'un électron.

$$H = \sum_i H_i$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad \text{(III 11)}$$

V_{ext} : est le potentiel du $i^{ème}$ 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.

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{(III 12)}$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{(III 13)}$$

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

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \quad \text{(III 14)}$$

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

$$H_i(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad \text{(III 15)}$$

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:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{(III 16)}$$

III. 5. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation suppose que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [48, 49].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_1(\vec{r}_2) \dots \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \Phi_N(\vec{r}_1) \Phi_N(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III } 17)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III } 18)$$

$$H_i \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III } 19)$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = -\sum_j \frac{\Phi_j^*(\vec{r}') \Phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{III } 20)$$

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 [50]. 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 [51, 52] 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 :

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (\text{III } 21)$$

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

CHAPITRE III LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

électronique. Cette méthode est un choix de l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [53].

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 [54] :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \\ \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{III } 28)$$

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} .

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III } 29)$$

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 [55].

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 :

$$E_{HK}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{III } 30)$$

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 [56].

III. 7. 3. Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham [57, 58] 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 :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{III } 31)$$

CHAPITRE III LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

$E_{KS}[\rho(r)]$ 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.

$$E_{KS}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{III } 32)$$

$F[\rho(r)]$ 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 mono électroniques 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 mono électroniques $\Phi_i(r)$ 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:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III } 34)$$

$V_{ext}(r)$ 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:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{III } 35)$$

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III } 36)$$

CHAPITRE III LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

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 [57], de Wigner[59], de Perdew et Zunger [60], de Hedin et Lundqvist [61], et de Perdew et Wang [62].

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 défini par Perdew et Wang [62], Perdew, Burke et Ernzerhof [63], et ainsi que Perdew et Wang [64].

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

CHAPITRE III LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

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 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III } 40)$$

$V_{ext}(r)$ 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 (III 40), l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection $\Phi_i(r)$, sont regroupés dans la Fig. III 1.

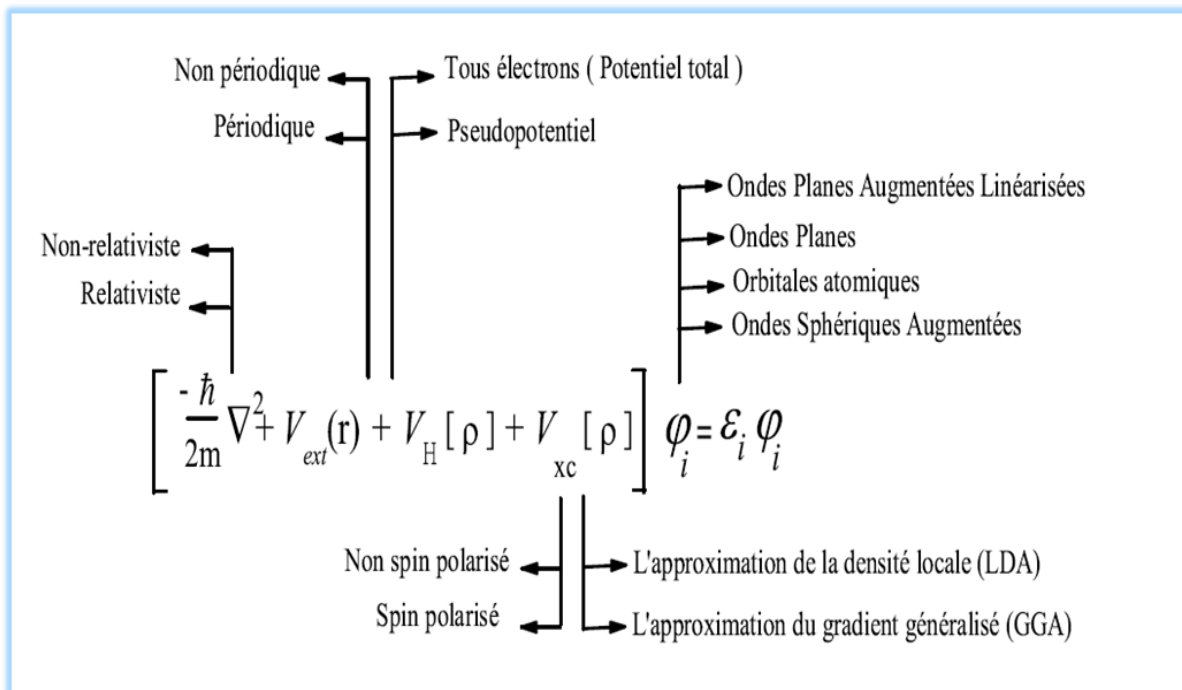


Fig. III1. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

III. 7. 5. 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 créé par tous les autres.

CHAPITRE III LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

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

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.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \rho_{nouv}^{i+1} \quad (\text{III } 42)$$

i : représente la $i^{ème}$ itération et α : un paramètre de mixage.
Le procédé est répété jusqu'à où ces différentes valeurs se fixent.

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

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{Ne} \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho(r)] - \int \rho(r) \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} d^3r \quad (\text{III } 43)$$

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. III 2.

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.

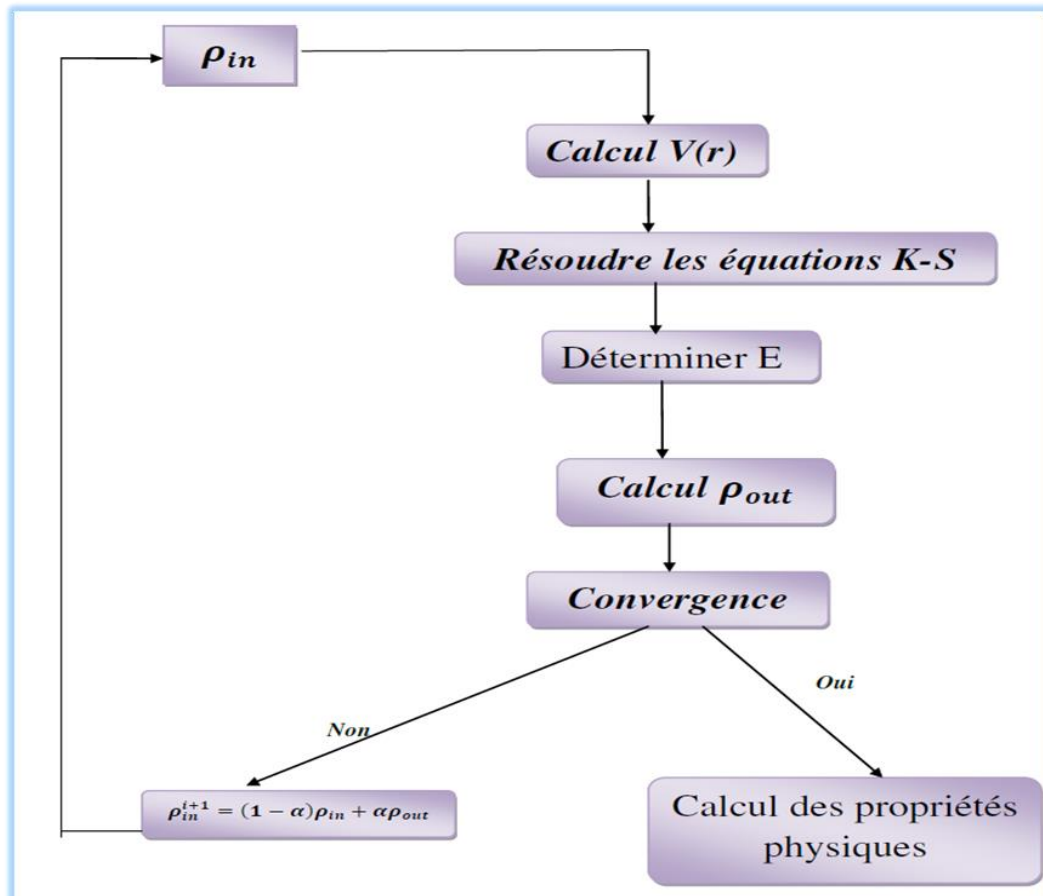


Fig. III 2. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on discute les résultats des propriétés structurales et électroniques des composés d'oxyde de zinc (ZnO) et sulfure de zinc (ZnS) dans la structure cubique blende de zinc en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode de pseudo-potential. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energie 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 ZnS

L'étude des propriétés structurales 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.

IV. 3. Détails des calculs

Les propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnS et ZnO dans la phase blende de Zinc ont été déterminé par la méthode de pseudo potentiel avec ondes planes par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où l'énergie d'échange-corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé (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.
- 3- La constante de la maille ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$).
- 4- On schématise sur la Fig. IV. 1 la structure cristalline et les positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires ZnO et ZnS.

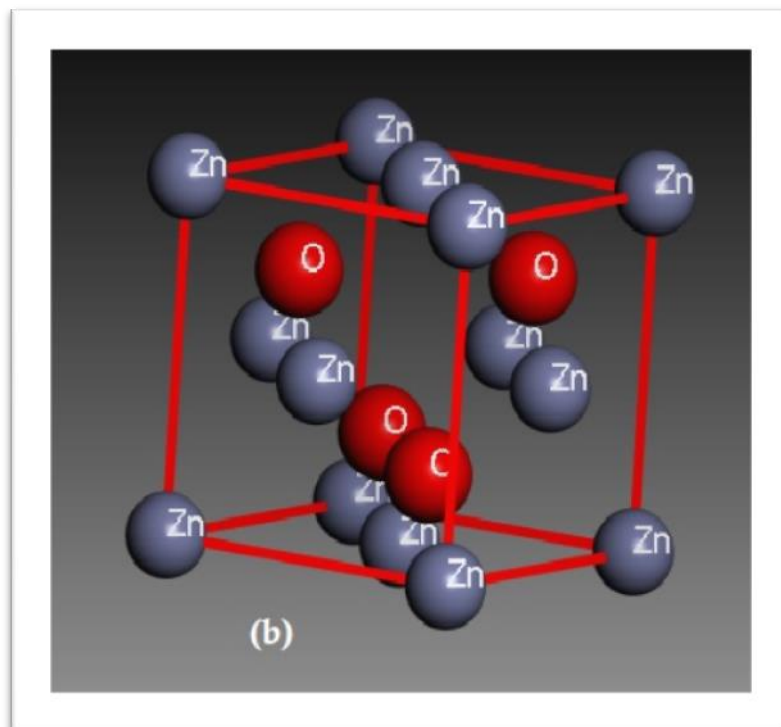
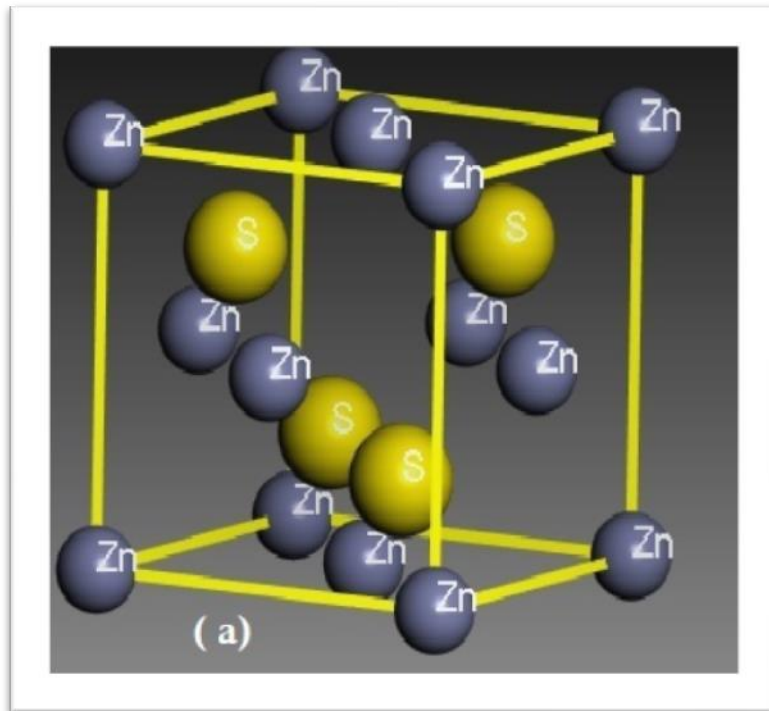


Fig. IV. 1. Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires (a) ZnS et (b) ZnO.

5- Les positions atomiques. Zn (0, 0,0), O (1/4,1/4,1/4) , S (1/4,1/4 ,1/4) . On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau IV. 1. Le calcul des propriétés structurales et électroniques 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.

Tableau IV. 1. Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et la distribution électronique des composés ZnS et ZnO.

Composé	Constante de la maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	Distribution électronique
ZnS	a=5.47Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Zn :30 S :16	[Zn] : $4s^23d^{10}$ [S] : $3S^2 3P^4$
ZnO	a=4.62Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Zn : 30 O: 8	[Zn] : $4s^23d^{10}$ [O] : $2s^22p^4$

IV 3. 1. 1. Convergence

Les tests de convergence sont réalisés en variant les deux paramètres essentiels tels que l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de points k.

IV 3. 1. 2. Energie de coupure

L'énergie de coupure joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence. Ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans les calculs. Le choix de ce paramètre est déterminant dans la computation.

IV 3. 1. 3. Nombre de points k

Le nombre de points k réside dans l'intégration à travers toute la zone de Brillouin. On note que l'énergie totale est calculée avec une précision 10^{-6} eV. Ceci traduit que l'itération self-consistance est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.

IV 3. 1. 4. Convergence des alliages ZnO et ZnS

La Fig. IV 2 représente l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour les composés binaires **ZnO** et **ZnS** à une valeur fixe de l'énergie critique $E_{cut} = 350$ eV. On observe cinq courbes qui correspondent à cinq valeurs distinctes du nombre k de points spéciaux: $K = (3.3.3)$, $(4.4.4)$, $(5.5.5)$, $(6.6.6)$ et $(7.7.7)$. On constate que les graphes dont le nombre de points k est $(4.4.4)$, $(5.5.5)$, $(6.6.6)$ et $(7.7.7)$ sont pratiquement confondus, alors que la courbe obtenue avec un nombre de points $K = (3.3.3)$ s'écarte nettement des autres. Ceci traduit qu'à partir d'un nombre de points $K = (4.4.4)$ on aura les mêmes valeurs d'énergie pour un même volume de la maille. Par conséquent, le nombre de points $K = (4.4.4)$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale dans ces deux composés.

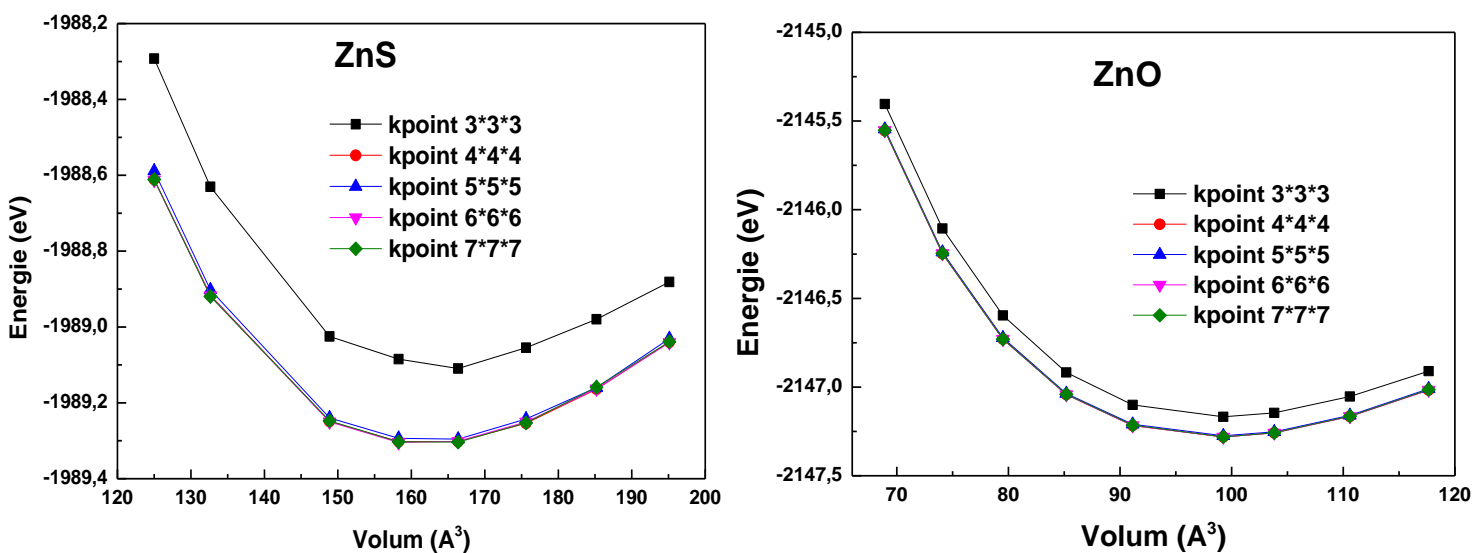


Fig. IV 2. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.

La **Fig. IV 3** représente les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour une valeur fixe du nombre de points $K = (4.4.4)$ et différentes valeurs de l'énergie critique $E_{cut} = 200, 250, 300, 350, 400, 450$ eV. On signale que les courbes d'énergie totale se confondent à partir de la valeur de l'énergie critique $E_{cut} = 350$ eV. Ceci traduit que l'énergie totale n'est plus affectée avec l'augmentation de l'énergie critique. Par conséquent, l'énergie critique $E_{cut} = 350$ eV est suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale des composés ZnO et ZnS.

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

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 ZnS sur la Fig. IV 4. 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 [65] donnée par:

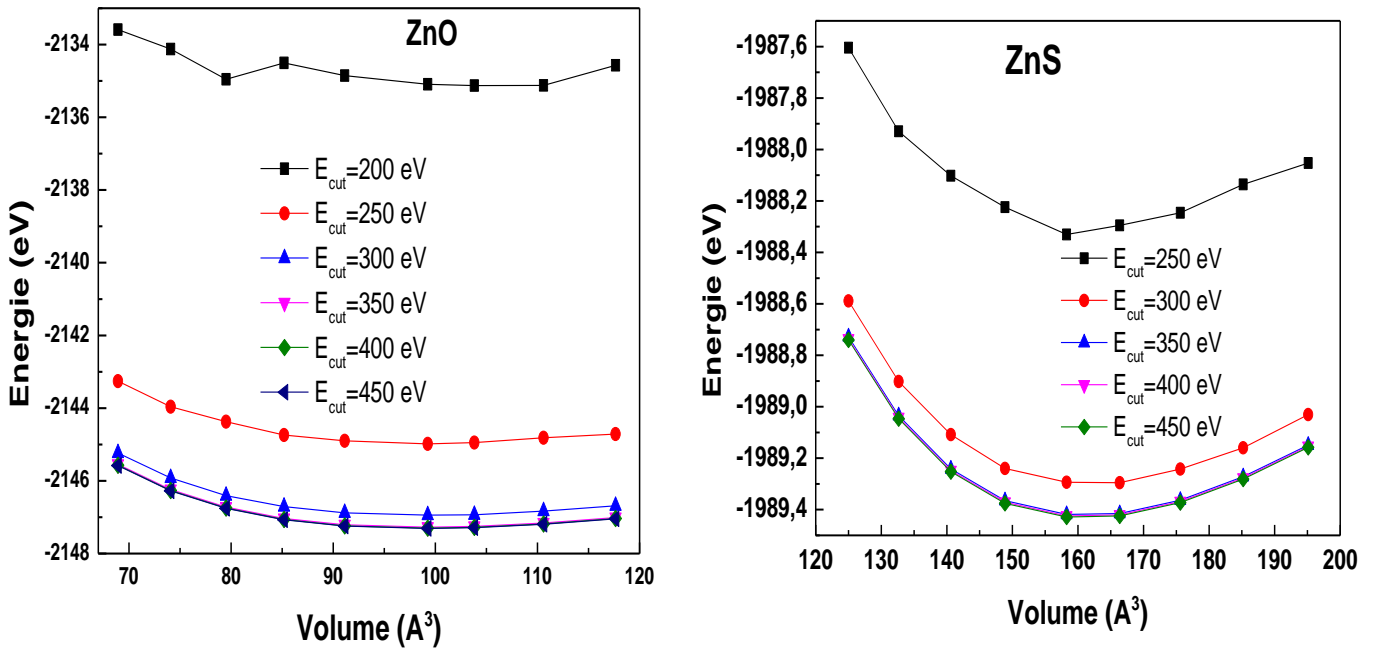


Fig. IV 3. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.

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

où V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, B_0 le module de compressibilité à l'équilibre, et $B' = \frac{\partial B}{\partial P}$ sa dérivée par rapport à la pression.

On reporte dans le Tableau VI2 la constante de la maille a (Å), 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.

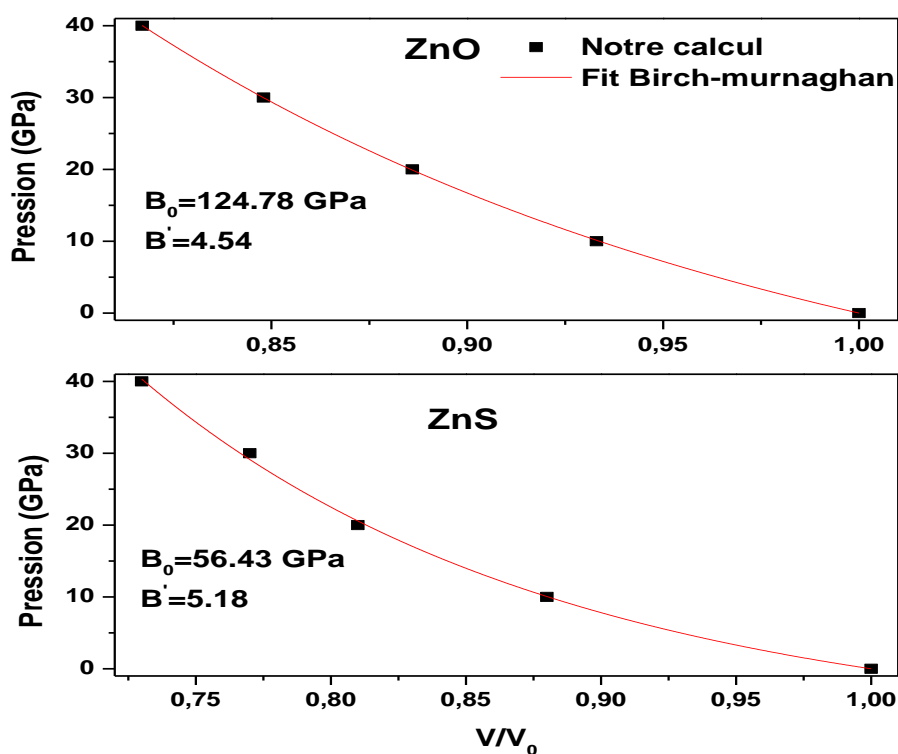


Fig. IV 4. Effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés ZnO et ZnS.

Tableau IV 2. La constante de la maille a (Å), le module de compressibilité B_0 (Gpa) et sa dérivé B' dans l'approximation GGA.

Composé	Référence	a (Å)	B_0 (Gpa)	B'
ZnO	NT	4.62	124.78	4.54
	EXP	4.58 [66]	--	--
	Th	4.62 [67]	131.6 [68]	--
ZnS	NT	5.47	56.43	5.18
	EXP	5.411[69]	76.9 [70]	--
	Th	5.345[71]	74.97 [72]	--

IV 3. 3. 1. Effet de la concentration x sur le paramètre de maille dans $\text{ZnSn}_x\text{O}_{1-x}$.

On reporte dans le Tableau IV 3 le paramètre de maille dans le composé ternaire $\text{ZnSn}_x\text{O}_{1-x}$ et les binaires ZnO et ZnS en fonction de la concentration x du **sulfure** à l'état d'équilibre en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité locale (LDA). On constate que les composés parents binaires de l'alliage sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'erreur relative commise sur le paramètre de la maille dans les composés ZnS et ZnO est respectivement 1.10 % et 0.8 % [65, 68]. Les valeurs calculées du paramètre de la maille agrément avec celles trouvées dans la littérature, où l'erreur est 2.4% et 0% [66, 70] pour ZnS et ZnO respectivement.

Tableau IV 3. Paramètre de maille du composé ternaire $\text{ZnSn}_x\text{O}_{1-x}$ et les binaires ZnO et ZnS en fonction de la concentration x du sulfure.

	<i>Paramètre de maille</i>										
	ZnO	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$	$x = 0.9$	ZnS
a GGA	4,62	4,75	4,87	4,98	5,08	5,20	5,28	5,34	5,39	5,43	5.47
a LDA	4.63	4.69	4.80	4.89	4.95	5,02	5.14	5.40	5,40	5.27	5.46
Exp	4.75 4.58 [65]	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5.411[68]
Th	4.62 [66] 4.52[73]										5.345[70] 5.302[68]

IV 2. Propriétés électroniques de ZnO et ZnS

IV 2. 1. Structure de bandes

On a étudié la structure de bandes des composés binaires ZnO et ZnS dans l'approximation GGA. On représente sur la Fig. IV 5 la structure de bandes des composés ZnO et ZnS le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces composés montrent un gap direct dans l'approximation GGA de valeur 0.631 eV pour ZnO

et 2.033 eV pour ZnS. On signale que le gap d'énergie est l'écart 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 ZnS. Par conséquent, ces deux composés montrent un gap direct.

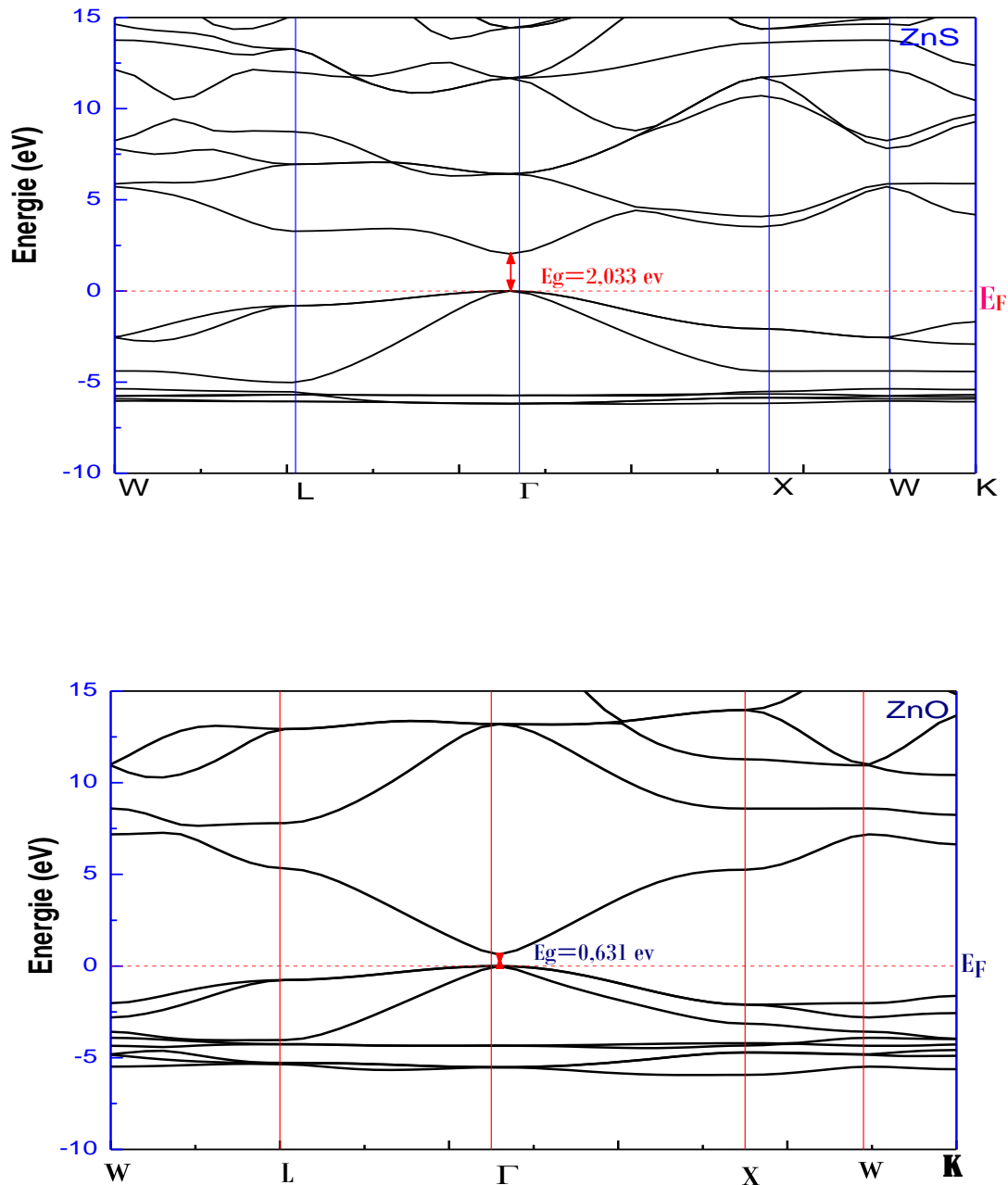


Fig. IV 5. Structure de bandes de ZnO et ZnS le long des points de symétrie W, L, Γ , X,

IV 2. 2. Gap énergétique

La variation du gap d'énergie direct et indirect de la structure blende de zinc entre les points de haute symétrie cités ci-dessus en fonction de la pression pour ZnO et ZnS est représentée sur les Fig. IV 6-10. On reporte l'ensemble des résultats dans le Tableau IV 4. On remarque que les résultats des gaps calculés sont en bon accord avec l'expérience et avec les valeurs théorique citées dans la littérature.

Tableau IV 4. Gaps direct et indirect de ZnO et ZnS dans la phase blende de zinc pour différentes pressions entre les points de haute symétrie.

ZnO						ZnS				
	E (Γ - Γ)	E (Γ -X)	E (Γ -L)	E(x-x)	E (L-L)	E (Γ - Γ)	E (Γ -X)	E (Γ -L)	E(x-x)	E (L-L)
GGA	0.87	5.25	5.41	7.31	6.17	2.20	3.56	3.41	5.59	4.23
Exp	0.65[65]	--	--	--	--	-	-	-	-	-
Theorie	--	--	--	--	--	3.15	-	-	6.50	4.95
10 GPa	0.95	5.25	5.69	7.52	6.54	2.74	3.29	3.66	5.75	4.66
20 GPa	0.98	5.26	5.89	7.71	6.80	3.10	3.08	3.80	5.87	4.93
30 GPa	1.03	5.25	6.06	7.85	7.03	3.40	2.90	3.91	5.96	5.15
40 GPa	0.98	5.26	5.89	7.71	6.80	4.71	2.31	5.05	0.60	3.61

On représente l'effet de la pression sur le gap direct Γ - Γ pour ZnO et ZnS sur la Fig. IV 6.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps directs donne:

$$\text{ZnO} : E_{\Gamma}^{\Gamma} = 0.86 + 0.0098P - 1.71 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 2)$$

$$\text{ZnS} : E_{\Gamma}^{\Gamma} = 2.30 + 0.014P - 1.06 \cdot 10^{-2} P^2 \quad (\text{IV } 3)$$

On signale aussi que ZnO et ZnS sont des semi-conducteurs à gap direct. On observe que le gap direct dans ZnS et ZnO augmente avec l'augmentation de la pression. Le gap direct de ZnS est supérieur à celui de ZnO, Ce gap varie de (0.6413-0.9294) eV et (2.3782 - 2.4881) eV dans ZnO et ZnS quand la pression varie de 0 à 40 GPa. On visualise les éventuelles transitions des gaps indirects pour ZnS sur la Fig. IV7.

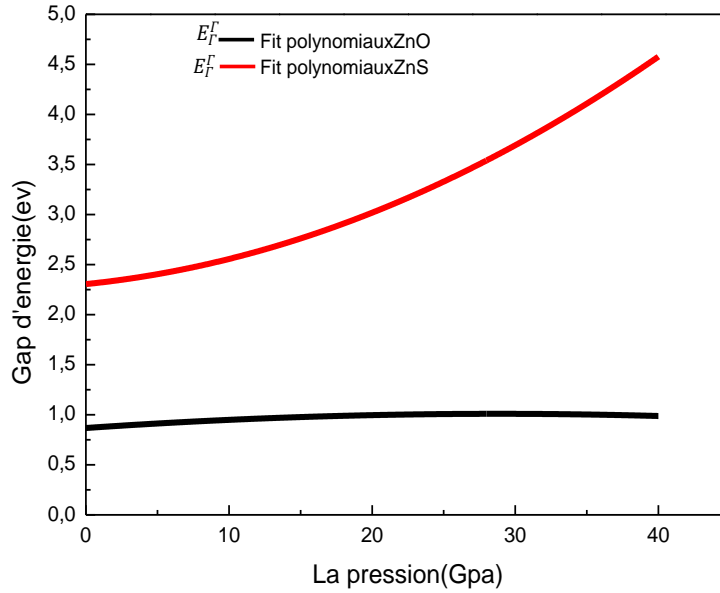


Fig. IV 6. Effet de la pression sur le gap directe Γ - Γ dans ZnO et ZnS.

On visualise les gaps E_X^{Γ} , E_L^{Γ} , E_X^X , E_L^L le long des différents points de haute symétrie sur la Fig. IV 7. On observe une augmentation avec la pression dans E_L^{Γ} , E_X^X , E_L^L . Tandis que E_X^{Γ} diminue avec l'augmentation de la pression.

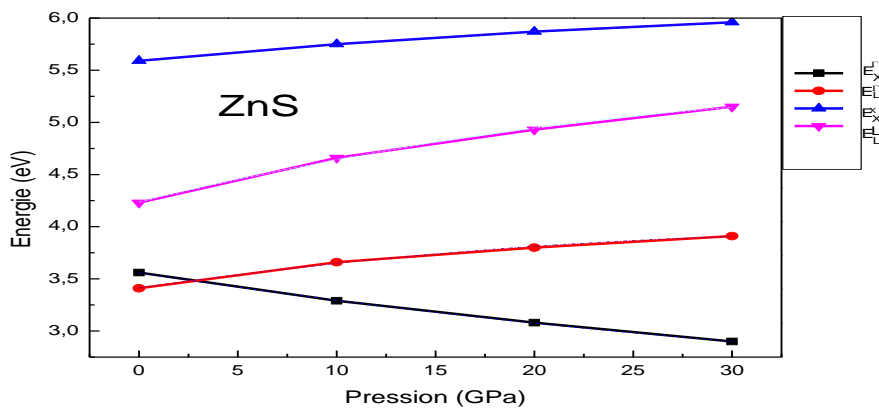


Fig. IV7. Gaps indirects E_X^{Γ} , E_L^{Γ} , E_X^X , E_L^L en fonction de la pression pour ZnS.

Le fit polynomiale du second ordre des gaps directs et indirects donne:

$$E_X^{\Gamma} = 3.558 - 0.028P + 2.25 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 4)$$

$$E_L^{\Gamma} = 3.414 + 0.269P - 3.5 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 5)$$

$$E_X^X = 5.590 + 0.017 P - 1.75 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 6)$$

$$E_L^L = 4.235 + 0.046P - 5.25 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 7)$$

Les éventuelles transitions des gaps indirects dans ZnO sont montrées sur la Fig. IV 18.

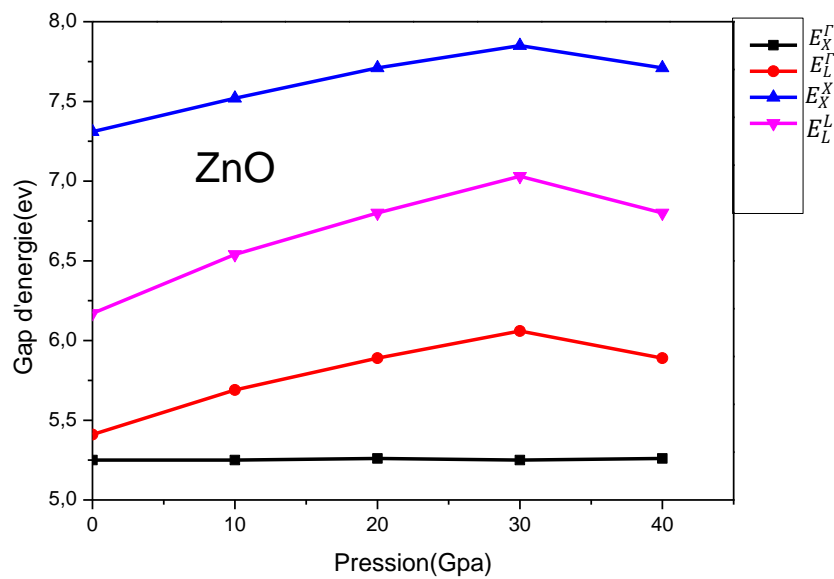


Fig. IV 8. Gaps indirects et direct $E_X^{\Gamma}, E_L^{\Gamma}, E_X^X, E_L^L$ en fonction de la pression pour ZnO.

Le fit polynomiale du second ordre donne:

$$E_X^{\Gamma} = 5.25 + 2 \cdot 10^{-4} P - 7.39 \cdot 10^{-19} P^2 \quad (\text{IV } 8)$$

$$E_L^{\Gamma} = 5.38 + 0.039 P - 6.64 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 9)$$

$$E_X^X = 7.28 + 0.023 P - 5.35 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 10)$$

$$E_L^L = 6.14 + 0.052 P - 8.78 \cdot 10^{-4} P^2 \quad (\text{IV } 11)$$

On constate que E_L^{Γ} , E_X^X et E_L^L croissent quand la pression augmente jusqu'à la valeur de pression 30 GPa. Tandis que E_L^L est pratiquement constant quand la pression augmente.

IV 2. 3. Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

L'étude de la structure de bandes électroniques de ces composés se caractérise 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 9 dans l'approximation GGA pour les composés ZnO et ZnS

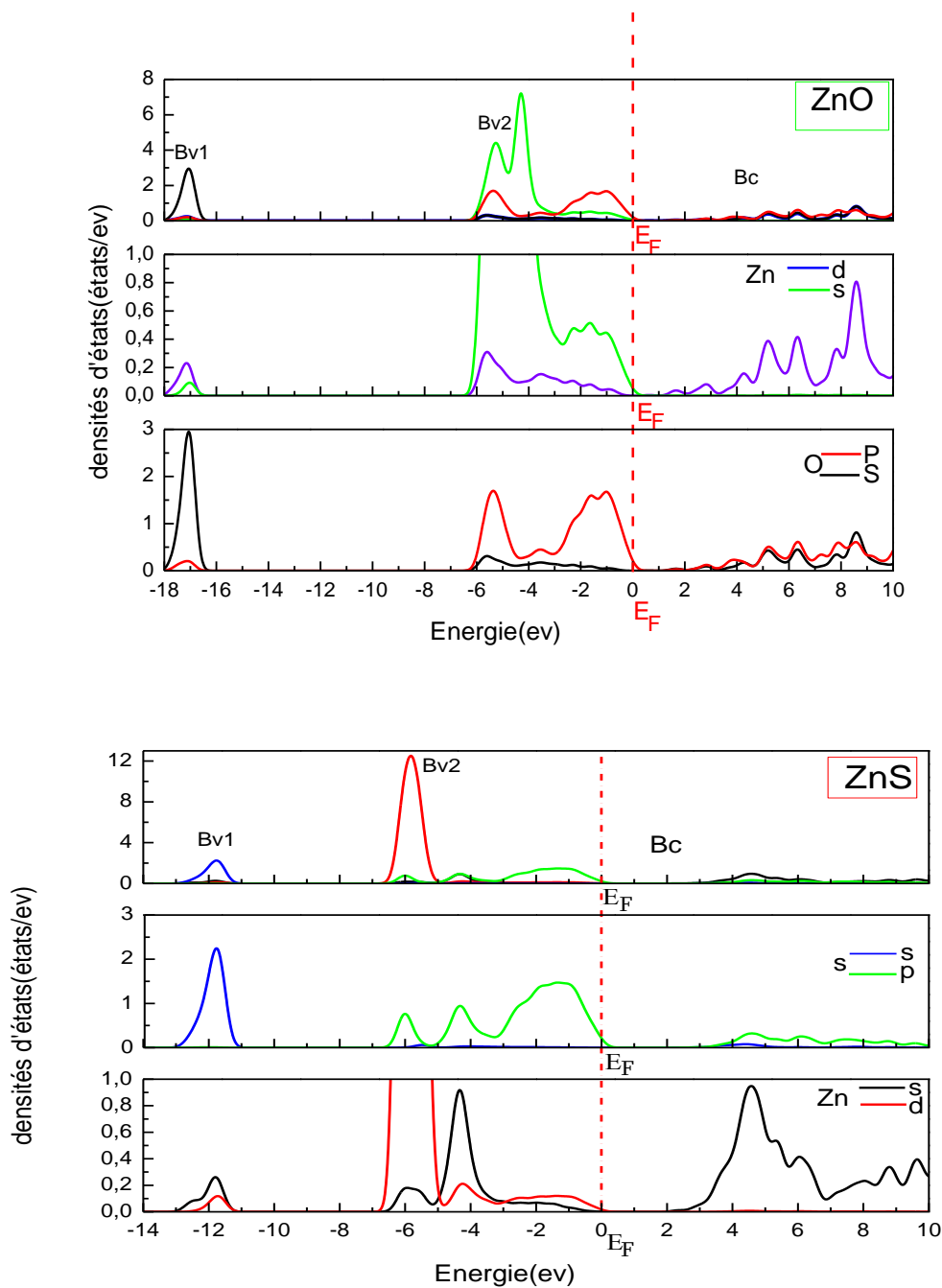


Fig. IV 9. Densité d'état totale et partielle de ZnO et ZnS.

On conclue à partir de l'analyse de ces spectres les caractéristiques des bandes de valence et de conduction dans ZnO et ZnS sont les suivants:

1- La structure de bandes de ZnO est constituée de deux régions distinctes, tandis que celle de ZnS comprend aussi deux régions. 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 covalente.

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 p de O et s et d de Zn.

4- La région de la bande de valence située entre -6.5 eV et EF 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 dominée par un forte Contribution des orbitales d de Zn et p et s de O avec une très faible orbitale s de Zn.

6- La bande de valence située entre -11.36 eV et -13.76 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitale s de S avec une contribution relativement faible des orbitales s et d de Zn.

7- La région de la bande de valence située entre -7.32 eV et EF est dominée par une forte Contribution des orbitales d de Zn avec une contribution relativement faible des Orbitales s de Zn et P de S.

8- La bande de conduction de position énergétiques 2.03 eV à 10 eV est dominée par un forte Contribution des orbitales s de Zn avec une très faible contribution des orbitale s et p

CHAPITRE V
Simulation de Cellules Solaires
à base de CIGS

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 sélénure 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 [70, 71].

V. 2. 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 [72].

V. 2. 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.

V. 3. Cellule solaire en CIGS

Le développement des cellules solaires à base de CIGS est dû à l'utilisation des semi-conducteurs en couches minces [73]. L'utilisation de substrats métalliques à la place du verre constitue une véritable problématique additionnelle.

V. 3. 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** [74, 75].
- 2- La couche tampon est un semi-conducteur de type **n** située entre l'absorbeur la fenêtre. Divers matériaux sont utilisés comme couches tampons tels que ZnS, ZnSe, ZnO et CdS. La couche tampon protège la surface de l'absorbeur [76].

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

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.

V. 4. Résistances parasites

V.

4. 1. Résistance série

La résistance série caractérise les pertes par effet 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)

La résistance parallèle 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 la structure et à l'état de surface.

V. 5. 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.

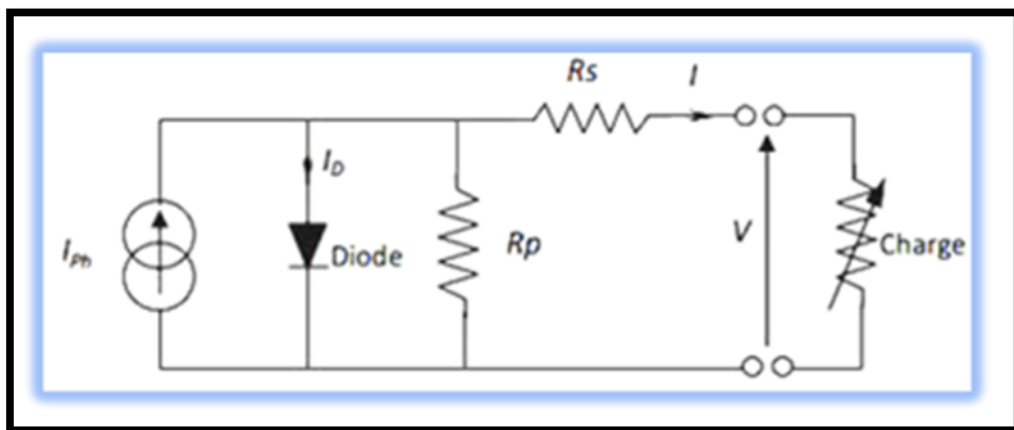


Fig .V 1.Schéma équivalent d'une cellule solaire.

V. 5. 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.

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

V. 5. 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 à celui de la photo courant.

V. 5. 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 maximale de sortie et la puissance idéale.

V. 5. 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 [78].

V. 6. Résultats et discussions

V. 6. 1. Introduction

Dans cette partie, on étudie la cellule solaire à base de Cu (cuivre), In (indium), Ga (gallium) et Se_2 (séléniure). 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 ZnS/ZnO. On utilise un simulateur de capacitance de cellule solaire à une 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 figure 2. 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 , et la contraction ZnO_xS_{1-x} . 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.

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

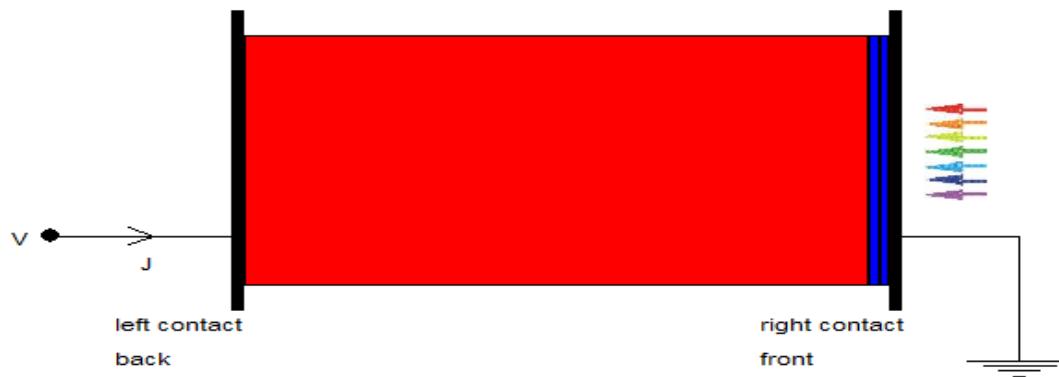


Fig. V. 2. Représentation d'une cellule solaire.

V. 6. 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
Température (K)	300	300	300
Épaisseur (mm)	0.05	0.05	3
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 ($cm^2/V.s$)	100	100	100
Mobilité du trou ($cm^2/V.s$)	25	25	2.5

V. 6. 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 272K° - 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 3 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 V 2. Les variations de la performance de la cellule solaire pour différentes valeurs de la température.

Température(k°)	$V_{oc}(v)$	$J_{sc}(mA/c\ m^2)$	FF %	$\eta\%$
272	0.6674	33.7317	81.25	18.29
292	0.6281	33.7619	80.29	17.03
312	0.5884	33.7959	79.02	15.71
332	0.5483	33.8329	77.53	14.38
352	0.5079	33.8749	75.83	13.05
372	0.4673	33.9244	73.89	11.71
392	0.4265	33.9833	71.70	10.39
412	0.3856	34.0514	69.20	9.09

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

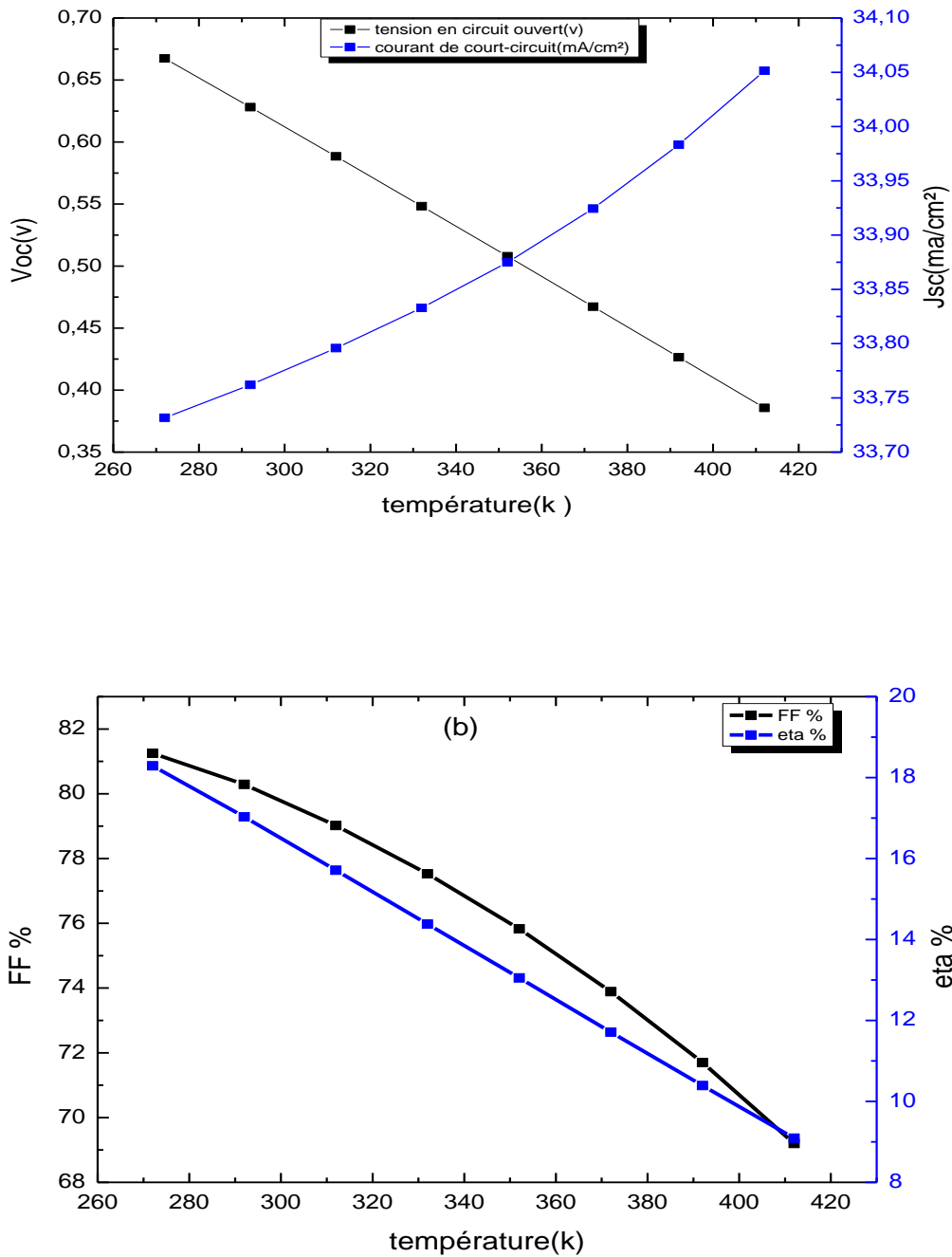


Fig. V. 3. Variation du J_{sc} et V_{oc} (a), Variation de η et FF (b) en fonction de la température.

Le **tableau V 2** et la **Fig. V 3** montrent que les paramètres de sortie V_{oc} , FF et le rendement de la cellule solaire décroissent quand la température augmente. Lorsque la

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

température augmente, le gap devient plus étroit et le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous est accéléré [79]. 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 [80]. On atteint un rendement maximal de 18.29 % à $T=272\text{ K}^\circ$

V. 6. 4. Effet de l'épaisseur CIGS

On a étudié l'effet de la couche de l'absorbeur en la variant dans la gamme (0.2-4) 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 $T=272\text{ K}^\circ$. 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)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF %	η %
0.2	0.5032	25.8451	72.26	9.40
0.4	0.5541	27.9528	75.19	11.65
0.6	0.5716	29.2821	77.04	12.89
0.8	0.5823	30.3183	77.98	13.77
1	0.5892	31.1035	78.61	14.41
1.2	0.5946	31.7057	78.99	14.89
1.4	0.5989	32.1756	79.22	15.27
1.6	0.6021	32.5479	79.40	15.56
1.8	0.6045	32.8465	79.55	15.79
2	0.6065	33.0880	79.65	15.98
2.5	0.6100	33.5148	79.77	16.31
3	0.6122	33.7752	79.81	16.50
3.5	0.6136	33.9347	79.82	16.42
4	0.6144	34.0314	79.81	16.69

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

Le tableau V 3 et la Fig. V 4 montrent que les paramètres de sortie, FF et η de la cellule solaire augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. On a obtenu un rendement maximal de 16.50 % avec une épaisseur de 3 μm . Ces résultats sont en accord avec des résultats théoriques cités dans la littérature [81]

Pour de faibles épaisseurs de la couche absorbante, la génération de paires 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.

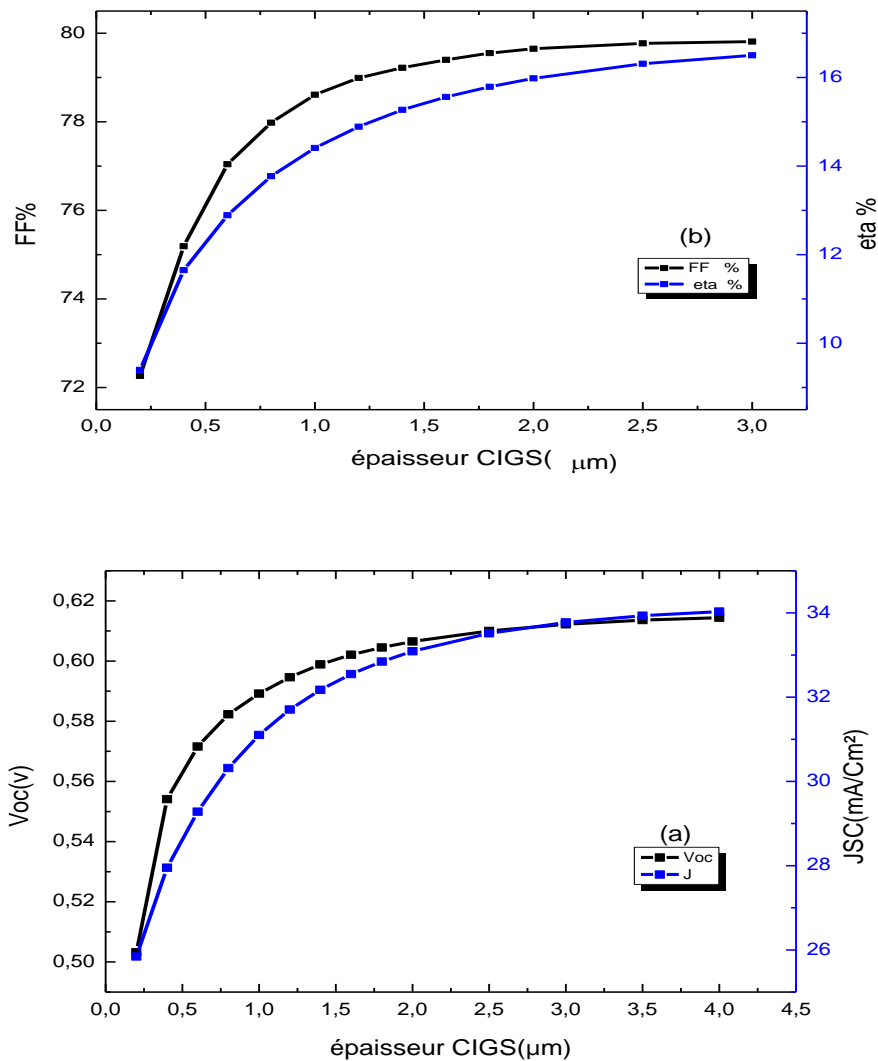


Fig. V 4. Effet de l'épaisseur du CIGS sur (a) V_{oc} et J_{sc} , (b) η et FF.

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

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 [82]

V 6. 5. Effet de la résistance

On varie la résistance série dans la gamme 1 et 5 Ω en fixant $T=272\text{ K}^\circ$ et l'épaisseur de la couche en CIGS $3\mu\text{ m}$. 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	$V_{oc}(v)$	$I_{SC} (mA/cm^2)$	FF %	$\eta\%$
1	0.6680	33.6837	76.94	17.31
1.5	0.6682	33.6590	74.81	16.82
2	0.6683	33.6339	72.69	16.34
2.5	0.6684	33.6085	70.71	15.88
3	0.6684	33.5827	68.64	15.41
3.5	0.6685	33.5565	66.60	14.94
4	0.6685	33.5300	64.56	14.47
4.5	0.6685	33.5031	62.54	14.01
5	0.6686	33.4757	60.52	13.55

Le tableau 4 et la Fig. V5 montrent que les paramètres de sortie, 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 17.31 % pour $R_S=1\Omega$

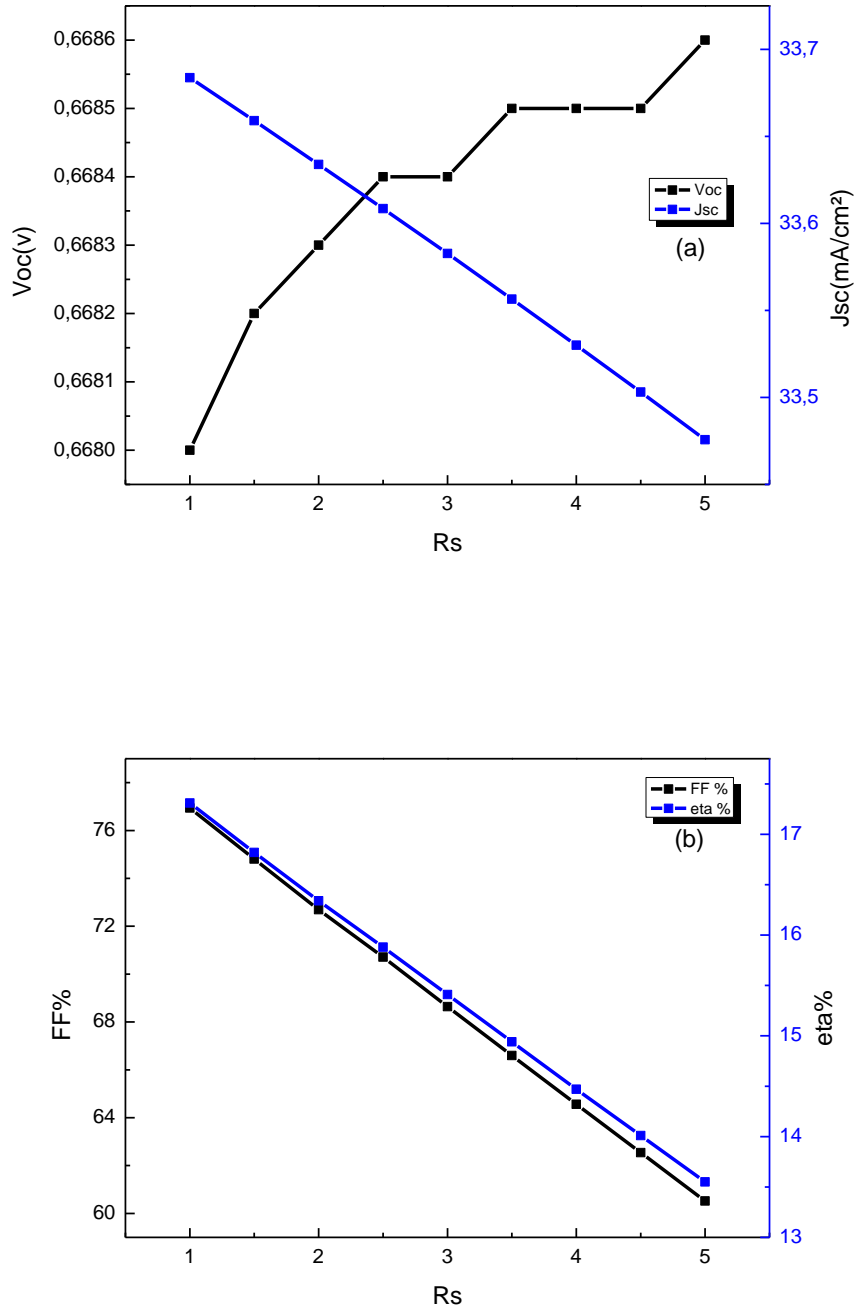


Fig. V 5. Effet de la résistance série sur (a) J_{sc} et V_{oc} , (b) η et FF.

CHAPITRE V SIMULATION DE CELLULES SOLAIRES À BASE DE CIGS

V 6. 6. Effet de la concentration

On a étudié l'effet de la couche fenêtre ZnO en variant la concentration x de l'oxygène dans ZnO_xS_{1-x} sur la performance de la cellule.

$$ZnO_xS_{1-x} = 3.75 - 4.85x + 0.46x^2 \quad 0 \leq x \leq 1 \quad x : \text{la concentration}$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V 5. et la Fig. V 6.

Tableau V 5. Effet de la concentration série de la couche CIGS sur la performance de la cellule photovoltaïque.

x	E_g (ev)	V_{oc} (v)	I_{sc} (ma/cm ²)	FF %	η %
0	0.75	0.6120	33.472671	79.89	16.36
0.1	3.26	0.6122	33.775222	79.81	16.50
0.2	2.79	0.6122	33.775222	79.81	16.50
0.3	2.33	0.6122	33.774998	79.81	16.50
0.4	1.88	0.6120	33.472681	79.89	16.36
0.5	1.44	0.6120	33.472670	79.89	16.36
0.6	1	0.6120	33.472671	79.89	16.36

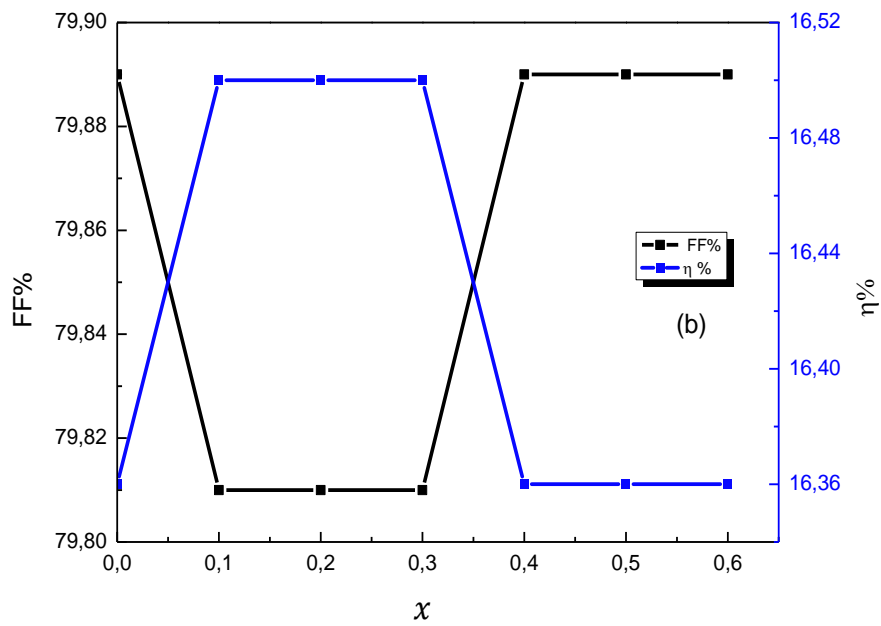
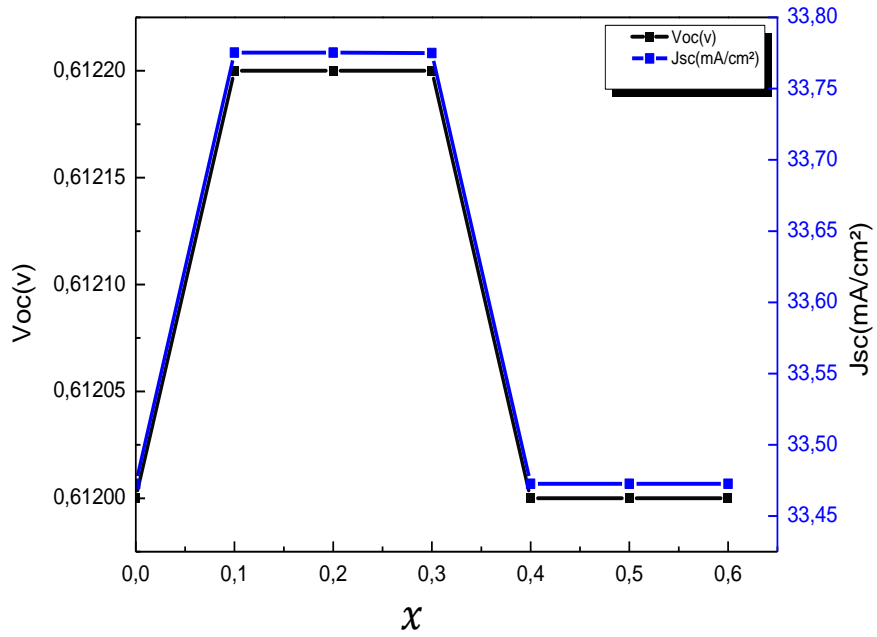


Fig. V 6. Effet de la concentration série sur (a) J_{sc} et V_{oc} , (b) η et FF.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales et électroniques des composés ZnS et ZnO de structure blende de zinc. Cette investigation a été traitée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) dans les approximations du gradient généralisé (GGA) et dans le code CASTEP. Nous avons montré l'effet de la variation de concentration de $\text{ZnSn}_x\text{O}_{1-x}$ ou $x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ sur le paramètre de maille. On a observé que le paramètre de maille a augmente avec l'augmentation de concentration x de sulfure. 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. L'étude de la structure de bandes électroniques suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin montre que ces composés ZnO et ZnS ont un gap direct Γ - Γ . On représente l'effet de la pression sur le gap direct E_g^{Γ} de ZnO et ZnS, On observe que les deux gaps directs augmentent avec l'augmentation de la pression. L'étude de la densité d'état électronique partielle montre que la bande de valence est constituée des sites Zn:s, O: s, S: 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 ZnS sont en bon accord avec ceux relatifs aux valeurs théoriques et expérimentales citées dans la littérature. Enfin, On a réalisé une cellule solaire à base de Cu (In, Ga) 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 da une gamme déterminée.

المخلص

في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية عند التوازن وتحت تأثير الضغط وبتغير التركيز للمركبات ZnS ; ZnO تتبلور هذه المركبات في بنية زنك بلا ند باستعمال برنامج CASTEP، الذي يستخدم طريقة الكمون الكاذب التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA كما هو مطبق في برنامج CASTEP. تم حساب ثابت الشبكة و معامل الانضغاط و المشتقة بالنسبة للضغط لثابت الصلابة. النتائج المتحصل عليها تطابق بشكل كبير النتائج التجريبية و كذا النتائج النظرية المشورة في المجالات الفيزيائية المحكمة دوليا .

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 J_{sc}, وتوتر الدارة المفتوحة V_{co} وعامل الشكل FF , المردود الكهربائي eta, نهتم بعد ذلك بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة سمك الطبقة الممتصة CIGS , المقامة التسلسلية , والتغير في التركيز الطبقة النافذة على أداء الخلية الشمس أظهرت نتائج محاكاة الخلية الشمسية المشكلة من CIGS/CdS/ZnO ذات الأغشية الرقيقة أن مردود هذه الخلية الشمسية جد ممتاز مع بقية الخلايا الشمسية في مختلف الأبحاث.

الكلمات المفتاحية، SCAPS_1D، الكمون الكاذب، الطبقة الممتصة CIGS , GGA , DFT , CASTEP

Résumé

Les semi-conducteurs ZnO et ZnS ont des propriétés importantes notamment dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques. On a étudié les propriétés structurales, et électroniques des composés ZnO et ZnS. 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, and electronic properties of ZnO and ZnS. 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

Références

- [1] Zouhair El Jouad, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques , thèse de doctorat , Université d'Angers, Français (2001).
- [2] 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 Belkaid Tlemcen(2012).
- [3] <http://s3.e-monsite.com/2011/02/03/16229405histoire-bmp.bmp> .
- [4] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [5] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [6] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Edition Masson, Paris, 1996.
- [7] A.ABDELALI, Role du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS, thèse de magister, université MENTOURI CONSTANTINE
- [8] K.DJERIOUAT, Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs, Université Abou-BakrBelkaïd-Tlemcen
- [9] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014).
- [10] 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.
- [11] S.Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [12] 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.
- [13] J.S.Blakemore.Semi-conducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys. 53 (10). October (1982).
- [14] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995).

- [15] COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE : “Le Soleil : De l'étoile à l'énergie domestique” Direction de la communication, Yvette cedex ; (2004).
- [16] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [17] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque, 3ème édition, Dunod Paris, 2006.
- [18] N. Oleksiy, Simulation fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [19] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007) augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé Cu (In, Ga) Se₂.
- [20] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).
- [21] WWW. Grenoble-isere.com, (2010).
- [22] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S.Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).
- [23] F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19- 196208(2007).
- [24] A. Qteish, A. Mu noz, J. Phys. : Condens. Matter 12,1705 (2000).
- [25] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52,4658 (1995).
- [26] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82,764 (2003).
- [27] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38,29 (2006).
- [28] Ferahtia Samia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [29] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [30] D. J. Hadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [31] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C. 6, 1572 (1973).
- [32] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. Phys. Statuts Solide, 119, 9 (1983).
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [34] 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, 1045(1992).
- [35] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940).
- [36] U.von Barth, C .D .Gelatt. Phys.Rev. B2222, 21.

- [37] J.Chelikowsky, and M.L Cohen, Phys. Rev B.14, 552 (1976).
- [38] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [39] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).
- [40] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [41] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [42] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (24), 17953 (1994).
- [43] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, p1993 (1991).
- [44] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C.Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [45] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [46] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys.87. 457 (1927).
- [47] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann, Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [48] Kiréev, P., La physique des semi-conducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [49]Fock,V, Näherungs method Zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2) : p. 126-148.
- [50] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. 51(10): p. 846.
- [51] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542 (1928).
- [52] E. Fermi, Z. Phys. 48: 73 (1928).
- [53] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [54] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [55] Fakhim Lamrani, A., Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués. 2015.
- [56] ZENASNI, H., ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.
- [57] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [58] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 5, 1253 (1999).

- [59] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [60] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [61] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [62] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [63] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [64] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 33, 8800 (1986).
- [65] M. Nakamura, Intermetallic Compounds : Principles, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Wiley, New York, 1994), Vol. 1, p. 873.
- [66] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958.
- [67] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B 373 (2006) 124.
- [68] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Phys. Rev. B 33 (1986) 4739.
- [69] O. Madelung (Ed.), Landolt Börnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, Vol 17b, Springer, Berlin, 1982.
- [70] Ullaal HS, Zweibel K, Von Roedern B, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA ; 1997, p. 301.
- [71] M. Yamaguchi, "Radiation resistance of compound semiconductors solar cells", J. Appl. Phys, Vol 78, 1995, p1476.
- [72] BELAIDI Siham, Simulation par Excel d'une cellule solaire conventionnelle en Silicium, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015
- [73] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells.
- [74] 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.
- [75] CHADEL Asma, « Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS », Thèse de Doctorat, Université de ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. 2011.

- [76] ALPHOUSSEYNI Sagna, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVST), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces poly cristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût.», thèse de doctorat, UNIVERSITE DEPERPIGNAN VIA DOMITIA, 2016.
- [77] BEZZIOU FATMA, "Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction ($\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$) par le logiciel TCADSILVACO », Thème De Master, Université Mohamed Khider –Biskra, 2015.
- [78] Medjdoub Sarra, «Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération », Mémoire de master, Systèmes et Energies Renouvelables, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [79] Hervé, Tchognia, Hartiti, Ndjaka, Ridah, Thevenin, « Performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) : Une analyse par Simulations numériques via le simulateur SCAPS», Afrique SCIENCE 11(4) (2015) 16 – 23.
- [80] 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)
- [81] N. Amin, P. Chelvanathan, M.I. Hossain, K. Sopian “Numerical modelling of ultrathin Cu (In, Ga) Se₂ solar cells”. Energy Procedia, vol. 15, p. 291-298, (2012).
- [82] 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)

