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

جامعة محمد بوضياف - المسيلة
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
كلية التكنولوجيا
FACULTE DE TECHNOLOGIE
قسم الإلكتـرونيك
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

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

THEME

Caractérisation des propriétés électriques et optiques des composés $Cd_{1-x}Zn_xS$: Application aux cellules solaires CIGS.

Proposé et dirigé par :
Pr. BOUCHAMA Idris

Réalisé par :
CHEGLOUFA Zohra

N° D'ordre: **2020/ME01/89/386**

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur ***Pr. BOUCHAMA Idris*** *maître de conférences à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.*

J'aussi remercie les membres du jury

Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du département d'électronique

Bien entendu, je tiens à être reconnaissant à ma mère pour sa sacrifice et sa patience tout au long de mes études.

Chegloufa Zohra

Dédicaces

Je dédie ce travail à:
Ma famille pour ses encouragements, et en particulier Ma Mère qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager et a Mon Père bien sur
A mes frères "3lilo, Billal et Mourad".
A mes soeurs "Hanan, Ahlem,Roufa et Chahra"
et il faux pas oublier mes cheres enfants "Takwa, Barae Hocin"
Mes chaleureux remerciements vont à tous et toutes mes camarades et collègues de notre promotion de master et surtout "Amal, Basma, Yosra, Safa, Khawla, Hala, Maria, Souhir, Zahra" pour les beaux moments.
A tous ceux que j'aime
Que dieu les gardes et les protège.

Résumé

Ce travail présente une étude théorique dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs). Les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes électroniques, propriétés des liaisons chimiques, les diagrammes de densité d'état électronique totale (TDOS) et les cartes de distribution de charges électroniques de valence), optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, réflectivité, indice de réfraction) ont été calculées avec l'approximation (LDA) pour l'énergie d'échange-corrélation en utilisant le code CASTEP. Les résultats obtenus sont comparables avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

***Mots clés*:** Propriétés optiques et électriques, CASTEP, LDA, DFT, méthode du Pseudo potentiel - ondes planes

Sommaire

Liste des Figures I

Liste des Tableaux II

Introduction Générale 1

Chapitre I : Propriétés des composées II-VI

I-1. Introduction 4

I-2. Les cellules solaires en couches minces 4

I-2-1. Le substrat 5

I-2-2. Le contact métallique arrière 6

I-2-3. L'absorbeur 6

I-2-4. La couche tampon 6

I-2-5. La couche fenêtre 6

I-3. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI 7

I-3-1. Propriétés structurales 7

a- Structure Zinc-blende 7

b- Structure wurtzite (Héxagonale) 8

I-3-2. Réseau réciproque de la zone de Brillouin 9

I-3-3. Propriétés électroniques 10

1- Structure de bande d'énergie électronique 10

2- Gap direct et Gap indirect 11

I-3-4. Propriétés optiques 13

I-4. Propriétés des composés binaires CdS, ZnS 14

I-5. Conclusion 15

Table des matières

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II-1. Introduction 17

II-2. Historique de la DFT 17

II-3. Equation de Schrödinger 18

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer 20

II-3-2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock 21

II-3-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 21

II-4. Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn 22

II-4-1. Premier théorème 22

II-4-2. Deuxième théorème 22

II-4-3. Equations de Kohn-Sham 23

II-4-4. Approximations 24

a- Approximation de la densité locale 25

b- Approximation du gradient généralisé (GGA) 26

II-5. Le pseudopotentiel 27

II-5-1. Méthodes des ondes planes 28

II-5-2. Intégration de la zone de Brillouin et points k 29

II-6. Le code CASTEP 29

II-7. Conclusion 31

Chapitre III : Résultats de simulation et discussion

III-1. Introduction 33

III-2. Propriétés structurales des composés ZnS et CdS 33

III-3. Détails des calculs 33

III-3.1. Paramètres d'entrée 33

III-3.1.1. Convergence d'E_{cut} et NK-point 35

- Ø Pour le composé ZnS 36
- Ø Pour le composé CdS 37

III-3.2.1. Optimisation de la structure 38

III-3.2.2.Détermination des paramètres de maile 38

- v Pour tout les composées 38

III-4. Les propriétés électroniques des composés ZnS et CdS 39

III-4.1. La structure des bandes d'énergie 39

III-4.2. Densité d'états électronique 41

III-5. Propriétés optiques 42

III-5.1. Absorption optique 42

III-5.2. La Réflectivité 44

III-5.3. La Conductivité 45

- Ø Pour ZnS 46
- Ø Pour CdS 46

III-5.4. Fonction diélectrique des composés ZnS et CdS 47

- Ø Pour ZnS 47
- Ø Pour CdS 47

III-5.5. L'indice de réfraction 48

- Ø Pour ZnS 48
- Ø Pour CdS 49

III-6. Conclusion 49

Table des matières

Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces

IV-1. Introduction 52

IV-1.1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque 52

IV-2. Présentation du logiciel de simulation numérique SCAPS 53

IV-2.1. Introduction 53

IV-2.2. Notions de base 54

IV-2.3. Définir le point de fonctionnement 55

IV-2.4. Les courbes I-V 55

IV-3. Résultats de la simulation en SCAPS 56

IV-3.1. Paramètres de la structure étudiée 57

IV-4. Détermination de l'épaisseur optimale de l'absorbeur p-CIGS 59

- Ø Pour ZnS 59
- Ø Pour CdS 60

IV-5. Conclusion 62

Conclusion générale 63

Bibliografie 66

Chapitre I : Propriétés des composées II-VI		
Figure I-1	Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches (CdS peut être remplacé par ZnS) ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule (modifié à partir de [1]).	5
Figure I-2	Structure cristalline Zinc-blende et projection de la structure sur le plan (001).	8
Figure I-3	Structure Wurtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [0001] .	8
Figure I-4	Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende	9
Figure I-5	Structure de bande d'énergie.	11
Figure I-6	Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs: A) gap indirect B) gap direct .	12
Figure I-7	Bande interdite des semi-conducteurs II-VI en fonction du paramètre de la maille .	14

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT		
Figure II-1	**(a)** : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, **(b)** : système fictif constitué de plusieurs électrons non interagissant de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	24
Figure II-2	Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence).	28

Chapitre III : Résultats de simulation et discussion		
Figure III-1	Structures cristalline de Zinc-blende des composées: (a) CdS, (b) ZnS.	35
Figure III-2	**(a):** Convergence de l'énergie totale de ZnS en fonction dé l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (8 8 8) utilisant LDA. **(b) :** Convergence de l'énergie totale de ZnS en fonction de nombre de point k pour E_{cut} = 800 : LDA	36
Figure III-3	**(a):** Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (8 8 8) : LDA **(b):** Convergence de l'énergie totale de ZnS en fonction de nombre de point k pour E_{cut} = 650 : LDA.	37
Figure III-4	Structure de bande d'énergie et le gap de ZnS.	40
Figure III-5	Structure de bande d'énergie et le gap de CdS.	40
Figure III-6	Profile de DOS totale de ZnS.	41
Figure III-7	Profile de DOS totale de CdS.	42
Figure III-8	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie de ZnS pour l'approximation LDA.	43
Figure III-9	Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie de CdS pour l'approximation LDA	43
Figure III-10	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie du composé ZnS pour l'approximation LDA.	44
Figure III-11	Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdS pour l'approximation LDA.	45
Figure III-12	Variation de la conductivité de ZnS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.	46
Figure III-13	Variation de la conductivité de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.	46
Figure III-14	Variation du constant diélectrique de ZnS en fonction de	

	l'énergie pour l'approximation LDA.	47
Figure III-15	Variation du constant diélectrique de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.	47
Figure III-16	Variation de l'indice de réfraction de ZnS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.	48
Figure III-17	Variation de l'indice de réfraction de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.	49

Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces		
Figure IV-1	Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	52
Figure IV-2	Schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS sous éclairement.	53
Figure IV-3	Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal	54
Figure IV-4	Points de fonctionnement (points de travail).	55
Figure IV-5	Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et sous éclairement.	56
Figure IV-6	Structure de la cellule solaire à hétérojonction (n-ZnO/n-ZnS/p-CIGS) étudiée.	57
Figure IV-7	Structure de la cellule solaire à hétérojonction (n-ZnO/n-CdS/p-CIGS) étudiée.	58
Figure IV-8	la variation du courant de court-circuit avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	59
Figure IV-9	le facteur de forme avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	59
Figure IV-10	la variation du tension de circuit ouvert avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	60
Figure IV-11	le rendement avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	60
Figure IV-12	la variation du courant de court-circuit avec la couche	60

	tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	
Figure IV-13	le facteur de forme avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	61
Figure IV-14	la variation du tension de circuit ouvert avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	61
Figure IV-15	le rendement avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS	61

Chapitre I : Propriétés des composées II-VI		
Tableau I-1	Types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs II-VI.	12
Tableau I-2	Propriétés des semi-conducteurs II-VI.	13

Chapitre III : Résultats de simulation et discussion		
Tableau III-1	les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques du composée CdS et ZnS à base $Cd_{1-x}Zn_xS$.	34
Tableau III-2	les valeurs de convergence des ZnS ,CdS par l'approximation LDA.	38
Tableau III-3	Les valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP des matériaux ZnS et CdS.	39
Tableau III-4	Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour ZnS et CdS.	41
Tableau III-5	Les valeurs des coefficients d'absorption α_0.	44
Tableau III-6	Valeurs des coefficients de réflectivité $\mathbf{R_0}$ des composés ZnS et CdS pour l'approximation LDA.	45
Tableau III-7	Valeurs de la partie réelle du constant diélectrique ε(0) pour les composés ZnS et CdS.	48
Tableau III-8	Valeurs de l'indice de réfraction n_0 pour les composés ZnS et CdS pour l'approximation LDA.	49

Chapitre IV : Applications aux cellules solaires en couches minces		
Tableau IV-1	Paramètres des différentes couches des deux structures étudiées.	58

Introduction générale

Introduction générale

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitués un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [1], ils mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses [2], et en particulier les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcule des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoires.

Notre travail consiste, en premier lieu, à comprendre les comportements et les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs II-VI, à savoir les composés $Cd_{1-x}Zn_xS$ (avec x = 0 et 1). Le calcule des propriétés structurales, électroniques et optiques est basé sur la méthode ab-initio utilisant le logiciel CASTEP. En deuxième lieu et à base d'un outil de simulation très puissant des cellules solaires (Logiciel SCAPS-1D), on propose des nouvelles structures des cellules solaires utilisant une fenêtre optique à base de ZnO, une couche tampon à base de ZnS ou CdS et une couche absorbante à base de CIGS. Le but est de proposer des nouvelles structures est de tester la faisabilité d'utiliser les matériaux II-VI, pour avoir des cellules solaires à haut rendement.

Et donc, nous allons consacrer deux parties a travailler, la première est l'étude des propriétés des semi-conducteurs ZnS et CdS avec le code CASTEP. Ce mémoire contienne au totale quatre chapitres présentés comme suit:

- Le premier chapitre présente les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs II-VI.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des outils théoriques utilisés dans notre thème. Nous allons présenter également, l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisées dans notre thèse (l'approximation de la densité locale ou LDA et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- Le troisième chapitre C'est plus important dans cette partie, parcequ'il englobe l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs utilisant l'approximation LDA.
- Le chapitre quatre est un chapitre d'application, il est consacré à la simulation numérique des nouvelles structures des cellules solaires à base de CIGS, en utilisant le simulateur SCAPS-1D, et ce pour étudier l'influence des propriétés géométriques des couches ZnS et CdS ainssi que pour la couche absorbante de CIGS, les paramètres calculés par SCAPS sont : le rendement électrique, le facteur de forme, le courant de de court-circuit et la tension de circuit-ouvert.
- A la fin de cette étude on va donner quelques perspectives à la conclusion générale pour la future recherche.

Chapitre I
Propriétés des composées II-VI

I-1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques optoélectroniques des composés en couches minces à base de $Cd_{1-x}Zn_xS$. Il débute par la présentation de la structure d'une cellule solaire et le rôle des couches CdS et ZnS constituant la cellule solaire en couches minces.

On va présenter en détaille les propriétés fondamentales des matériaux semi-conducteurs $Cd_{1-x}Zn_xS$, ainsi que leurs propriétés structurales, électroniques et optiques, On va présenter l'importance de l'effet relativiste sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Puis, on va présenter les différentes dénominations qui existent des matériaux semi-conducteurs $Cd_{1-x}Zn_xS$ lorsque" x=0 et x=1" et ses origines, On finira ce chapitre par une présentation de l'intérêt et le domaine d'application des composés étudies.

Les matériaux semi-conducteurs II-VI suscitent une intérêt particulier à cause de leurs propriétés remarquables la plus intéressante. Les matériaux II-VI présentent aussi la particularité d'être des matériaux à gap direct, d'où l'intérêt dans le domaine d'application pour l'optoélectronique, le photovoltaïque...etc. Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI. Notre contribution est basée sur des composés II-VI à base de sulfures [$Cd_{1-x}Zn_xS$ lorsque x = 0 et x = 1].

I-2. Les cellules solaires en couches minces

Les cellules solaires en couches minces sont constituées de plusieurs couches. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la Figure I-1. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelque centaines de nm à 1 µm). Sur ce substrat est déposé une couche de 1.5 à 2.5 µm de $Cu(In,Ga)Se_2$. Il s'agit du semi-conducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Cet absorbeur est recouvert d'un semi-conducteur de type N, une couche de 50 nm de sulfure de cadmium (CdS) ou de sulfure de zinc (ZnS), qui assure la formation de l'hétérojonction. La couche fenêtre est constituée d'une couche de 80 nm d'oxyde de zinc intrinsèque (noté ZnO (i)) et d'une couche de 400 nm d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté ZnO:Al).

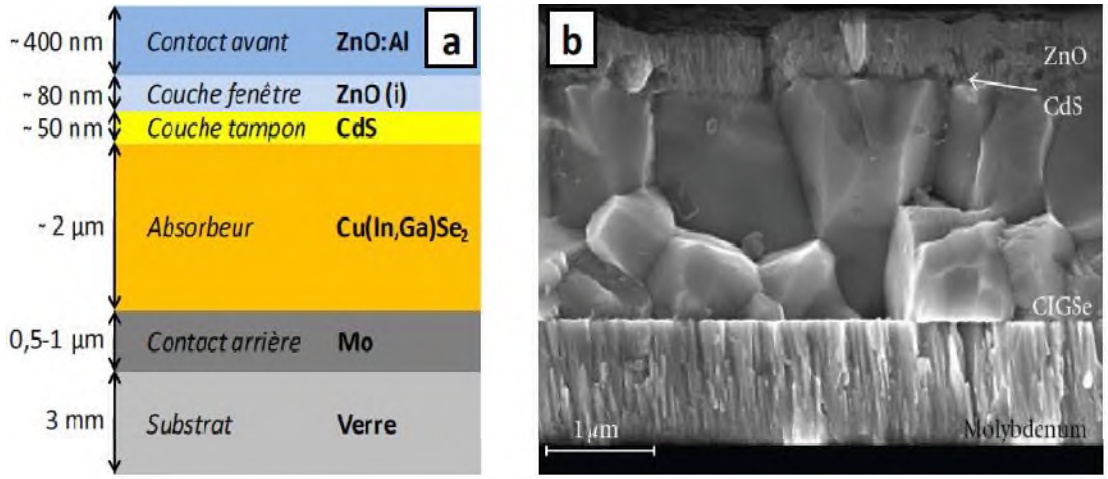


Figure I-1: Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches (CdS peut être remplacé par ZnS) ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule (modifié à partir de [1]).

I-2-1. Le substrat

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques, qui le rendent apte à suivre toutes les étapes de fabrication de la cellule, sans en détériorer la qualité, tout en ayant un coût limité. Parmi les critères retenus, on citera notamment les suivants: sa rigidité, son coefficient de dilatation (qui doit être proche de celui du CIGS), sa température maximale d'utilisation (qui doit être adaptée au procédé), son inertie chimique, son état de surface qui doit être parfaitement lisse. Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères.

Le substrat le plus couramment utilisé est le verre sodo-calcique, qui présente toutes les propriétés requises. Il contient notamment du sodium, qui diffuse vers le CIGS lors de l'étape de recuit. Son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cellule a été démontré par de nombreux auteurs [2,3]. Les inconvénients rencontrés avec ce substrat son liés à sa fragilité et sa tenue en température limitée par sa faible température de transition vitreuse (entre 550 et 600°C), mais également son coût et son poids élevés.

I-2-2. Le contact métallique arrière

Le contact métallique arrière doit, comme le substrat, répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. Il doit notamment être un bon conducteur électrique, ne pas réagir avec l'absorbeur ou y diffuser, résister aux températures élevées rencontrées lors du procédé de fabrication de l'absorbeur (de l'ordre de 550 à 600°C).

I-2-3. L'absorbeur

L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. Il s'agit d'un semi-conducteur de conductivité de type P. Pour les matériaux p-CIGS (voir Figure 1), la substitution du Cu par de l'argent, de l'indium par du gallium ou de l'aluminium, du sélénium par du soufre ou du tellure, permet de modifier les propriétés du matériau comme sa largeur de bande interdite. Les composés les plus développés en recherche et en industrie sont le $Cu(In,Ga)Se_2$ et le $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$.

I-2-4. La couche tampon

La couche tampon est un semi-conducteur de type N, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 50 nm. Deux rôles lui sont majoritairement attribués: un rôle électrique, et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface du CIGS.

I-2-5. La couche fenêtre

La couche fenêtre doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Cette couche est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO), sur lequel une fine grille métallique (Ni-Al) est déposée, de façon à réduire la résistance série de la couche fenêtre. Le TCO généralement utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO), mais l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) peut également être rencontré [6]. Cette couche fenêtre est constituée de deux

couches, l'une fine (50 à 100 nm) et très résistive, l'autre épaisse (100 à 1500 nm) et peu résistive. La première couche est le plus souvent constituée de ZnO intrinsèque, dont la haute résistivité permettrait de réduire les courants de courts-circuits entre les deux électrodes de la cellule (le molybdène et la couche de TCO de faible résistivité)[7] . La couche conductrice est fréquemment du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al), mais d'autres dopants comme le bore (ZnO:B) [8] ou le gallium (ZnO:Ga) [9] existent aussi. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité. La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est très courante dans l'élaboration des cellules solaires, en raison de la maitrise et la rapidité de cette technique. D'autres alternatives existent comme les dépôts par CBD, MOCVD, ALD ou ILGAR [4,5,10]. Ces techniques ont l'avantage d'être moins agressives, et sont adaptées à la fabrication de cellules sans couche tampon.

I-3. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI

I-3-1. Propriétés structurales

On a deux phases, l'une cubique Zinc-blende et l'autre Wurtzite (hexagonale), et dans ces deux cas les composées II-VI cristallisent.

a- Structure Zinc-blende

Cette structure se compose deux réseaux à faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II-VI décalée l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale $\boldsymbol{\alpha\sqrt{3/4}}$ et le taux de remplissage de cette structure égale 0,34. Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type ABCABC dans la direction [111] et la base est formée de deux atomes en (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). La maille de bravais contiens 3 atomes du groupe II (Zn, Cd, Hg) dans les cordonnée (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0) et quatre atomes de groupe VI (O, S, Se, Te) dans les position : (1/4, 1/4, 1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4) et chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce et chaque atome de (Cd) est entouré de quatre atomes de (Te, Se, S).

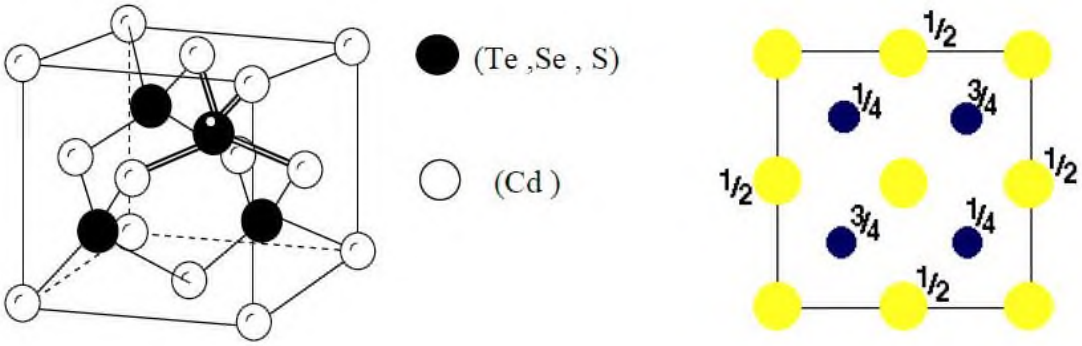


Figure I-2: Structure cristalline Zinc-blende et projection de la structure sur le plan (001).

b- Structure wurtzite (Héxagonale)

Cette structure est composée de deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de 3/8 du paramètre C. La maille élémentaire est constituée de deux atomes de groupe II occupant les sites (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2). Par conséquent un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure Wurtzite possède un empilement de type ABABAB dans la direction [0001].

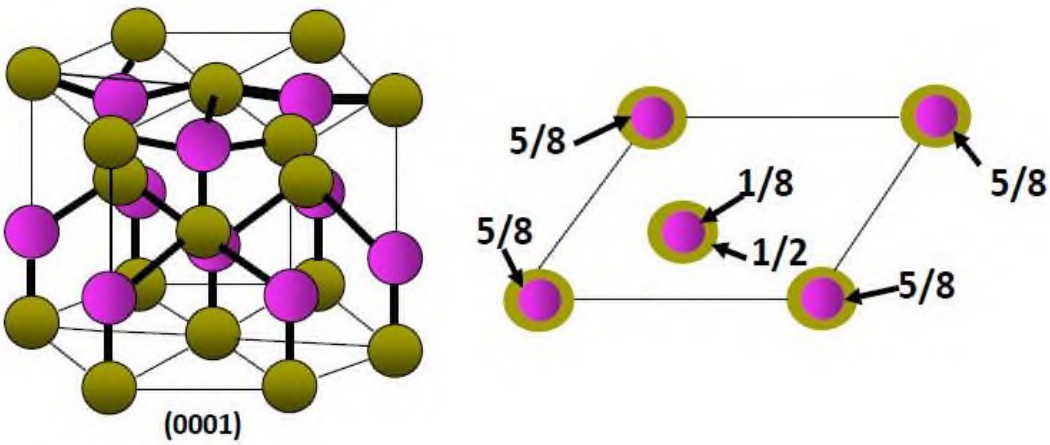


Figure I-3: Structure Wurtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [0001] [11].

I-3-2. Réseau réciproque de la zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde K.

Le réseau réciproque associe à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (voir la Figure I-3). Elle présente un centre d'un symétrique à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie:

- Les axes <100> à symétrie d'ordre 4(Δ)
- Les axes <111> à symétrie d'ordre 6(Λ)
- Les axes <011> à symétrie d'ordre 2(∑)

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

- Points X de cordonnées (2π/a, 0, 0) sur les axes <100>.
- Points L de cordonnées (π/a, π/a, π/a) sur les axes <111>
- Points K de cordonnées (0, 3π/2a, 3π/2a) sur les axes <011>.

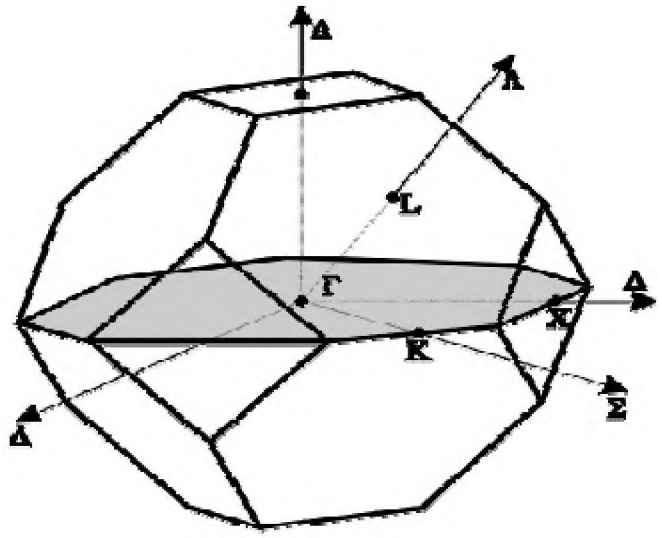


Figure I-4: Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [12,13].

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [14,15].

I-3-3. Propriétés électroniques

Les semi-conducteur II-VI à base de Cadmium et à base de zinc sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond a des longueurs d'onde situé dans le domaine du visible et l'ultraviolet, Ces matériaux semi-conducteurs possèdent un gap direct varie de 3.741 eV (pour le ZnS) [16] à 1.525 eV (pour le CsTe) [17], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ce trouve au centre de la zone de Brillouin.

La bande de valence à k = 0 se compose de trois courbures différentes:

- Bande de trous lourds (hh pour heavy holes);
- Bande de trous légers (lh pour light holes);
- Bande spin-orbite Δ_{so}.

1- Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (voir la Figure I-5). La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute. La bande interdite qui les sépare détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [18].

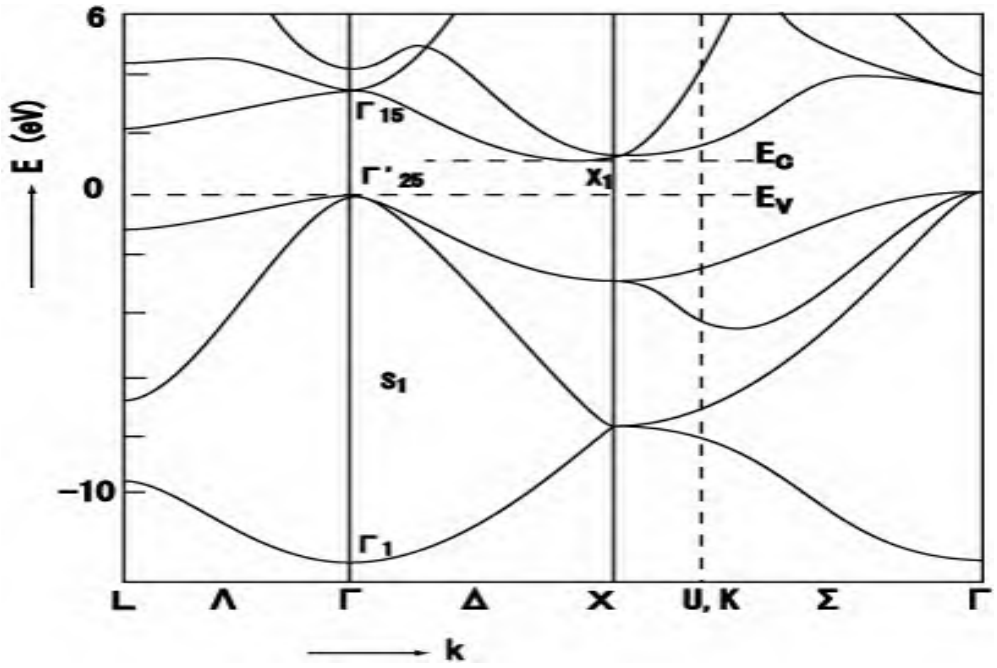


Figure I-5: Structure de bande d'énergie.

2- <u>Gap direct et Gap indirect</u>

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure I-6 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en k=0).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

Le tableau I-1 résume les types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs II-VI.

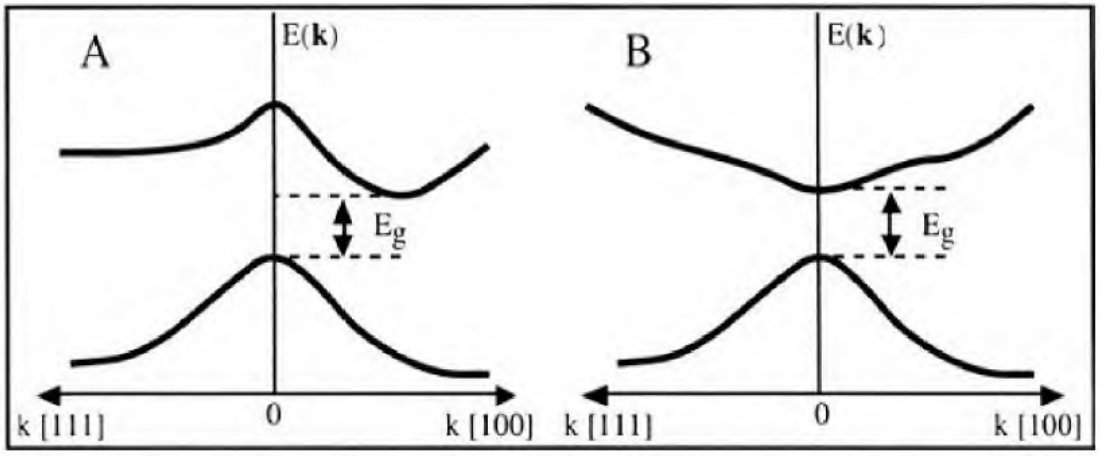


Figure I-6: Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs: A) gap indirect B) gap direct [19].

Tableau I-1. Types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs II-VI.

Semi-conducteurs	Type d'énergie de gap
CdS	Direct
ZnS	Direct

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le Telluride de Zinc, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces. Le tableau I-2 résume les principales propriétés des semi-conducteurs II-VI.

Tableau I-2. Propriétés des semi-conducteurs II-VI.

Propriétés	CdS	ZnS
a [A]	5.832	5.410
Eg [eV]	2.42	3.765
eχ [eV]	-	3.9
Δ_{s0} [eV]	-	0.067
$m^*_e/m0$	-	0.28
$m^*_{hh}/m0$	-	1.76
$\mu_e[cm^2/Vs]$	-	230
$\mu_h[cm^2/Vs]$	-	40

I-3-4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique, car elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe [20].

La figure I-7 montre que la principale compositions des matériaux II-VI à base de Zinc et de Cadmium fonctionnent dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet, tels que: les diodes électroluminescentes, les diodes lasers ou les détecteurs [21]. Nous remarquons aussi que l'incorporation de mercure permet de diminuer considérablement le gap pour réaliser des dispositifs qui fonctionnent dans l'infrarouge moyen jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces matériaux sont très utilisés pour les applications militaires.

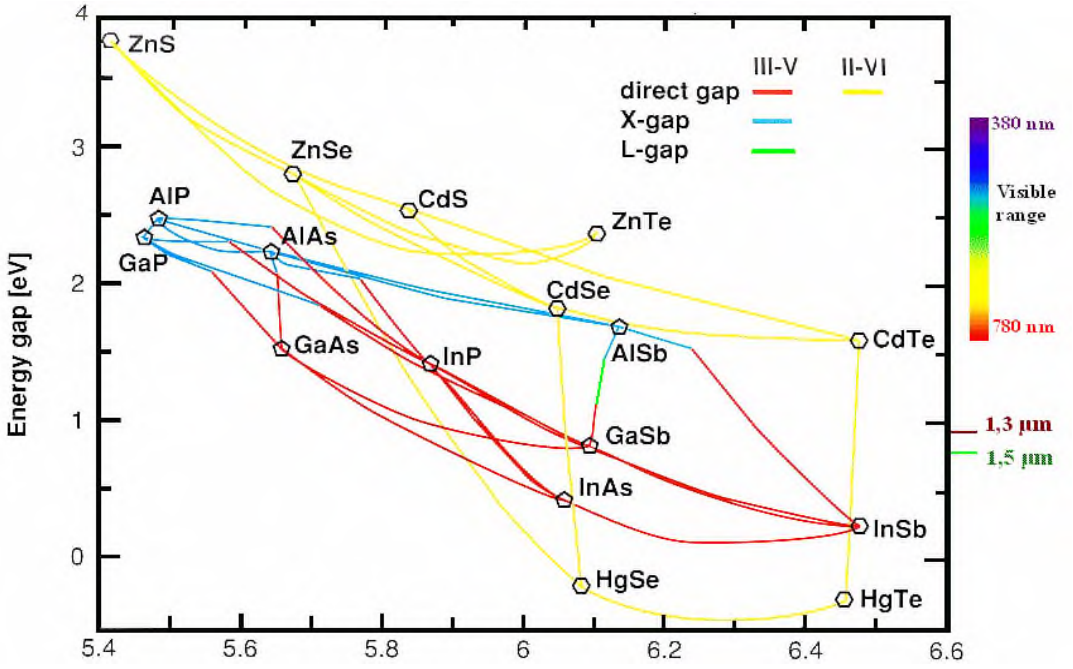


Figure I-7: Bande interdite des semi-conducteurs II-VI en fonction du paramètre de la maille [22].

I-4. Propriétés des composés binaires CdS, ZnS

Les matériaux II-VI sont très utilisés dans plusieurs domaines tels que: l'affichage moderne sur des écrans plats, des sondes et des lasers. Ces matériaux possèdent des gaps directs allant de 2.24 eV pour ZnO jusqu'à 3.765 eV pour le ZnS. Ces matériaux possèdent aussi des coefficients l'absorption optique élevée.

- Ø Le paramètre de maille augmente dans les atomes lourds.
- Ø L'énergie de la bande interdite est inversement proportionnelle à la taille de l'atome et au nombre atomique.
- Ø Ces variations sont directement liées à la nature de la liaison.

I-5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a vu quelques propriétés physiques des matériaux II-VI. Ces matériaux existent sous deux formes différentes la plus répandue sont: la structure Zinc blende et la structure Wurzite. On a présenté aussi les caractéristiques et les propriétés des composés II-VI sur le plan structurel, électronique et optique ainsi que le domaine d'utilisation de ces types des composés.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1. Introduction

Les calculs de l'énergie totale et de la structure électronique consistent les premiers pas dans la détermination des propriétés physico-chimiques d'un tel système. La résolution de l'équation de Schrödinger et donc l'obtention d'une fonction d'onde permet de connaître de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide. La résolution directe de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps en fortes interactions (les électrons et les noyaux qui composent les matériaux) est presque irréalisable dans la majorité des cas. Ce chapitre est consacré à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dépendant essentiellement de l'élaboration d'un ensemble de techniques d'approximation, pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va représenter aussi le pseudo-potentiel et brièvement le code CASTEP à la fin de ce chapitre.

II-2. Historique de la DFT

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principales en anglais) de la physique, d'où le nom ab-initio donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [23], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [24].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer [25].

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [26,27] et Fermi en 1927 **[**28,29], puis améliorée par Dirac [30] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule

variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [31] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique**.** Puis en 1965 Kohn et Sham [32] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

Afin de simplifier l'écriture des équations, on considérera dans la suite du manuscrit $\hbar$ =1; me =1;e =1; 4πε0=1 [25].

II-3. Equation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour des noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique [33]. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [34] :

$$\mathbf{H\Psi=E\Psi} \qquad \textbf{(II-1)}$$

Où :

E: est l'énergie totale du cristal.

H: est l'opérateur hamiltonien.

Y est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons.

$$Y=Y(r_1,r_2,\ldots\ldots,R_1,R_2,\ldots\ldots). \qquad \textbf{(II-2)}$$

r_i $(i=1.....N_e)$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons.

R_i $(i=1....N_\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

H représente l'énergie totale du système, qui est représenté par l'équation :

$$\mathbf{H}=T_e+T_n+V_{ne}+V_{ee}+V_{nn} \qquad \textbf{(II-3)}$$

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e=\sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e}(-\hbar^2\Delta_i)/2m) \qquad \textbf{(II-4)}$$

Avec : ħ =h /2π =1.05457 .10^{-34}J.

m est la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux

$$T_n= \sum_{\alpha} T_a =\sum_{\alpha=1}^{N\alpha}(-\hbar^2\Delta_\alpha)/2M) \qquad \textbf{(II-5)}$$

Avec M est la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{ee}=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i-r_j|} =\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V_{ij} \qquad \textbf{(II-6)}$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux:

$$V_{nn}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha-R_\beta|} =\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}V_{\alpha\beta} \qquad \textbf{(II-7)}$$

Z_α et Z_β sont la charge des noyaux a et b.

5) L'énergie d'interaction noyaux-électron :

$$V_{ne}=-\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\alpha=1}^{N_a}\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i-R_\alpha|}=\sum_{i=1}^{Ne}\sum_{\alpha=1}^{N\alpha}V_{i\alpha} \qquad \textbf{(II-8)}$$

Donc L'équation de Schrödinger sera sous la forme suivante :

$$(T_e+T_n+V_{ne}+V_{ee}+V_{nn})\Psi=E\Psi \qquad \textbf{(II-9)}$$

L'équation (II-9) contient plusieurs variables, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps. La difficulté dans un calcul de premier principe réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Dans le prochain paragraphe nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.

II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [35] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (le proton, H1: le plus léger de tous les noyaux, pèse environ 1800 fois plus que l'électron). Par conséquent, les noyaux se déplacent plus lentement. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes; le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), et celui décrivant l'interaction entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système. De plus, le terme décrivant l'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires. L'Hamiltonien résultant est constitué par des contributions de type électroniques. Donc l'hamiltonien des électrons H_e est donné par :

$$\boldsymbol{H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}} \qquad \textbf{(II-10)}$$

Après substitution on obtient l'équation:

$$\boldsymbol{H_e = \sum_{i=1}^{N_e}(-\hbar^2\Delta_i)/2m) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|ri-rj|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\alpha=1}^{N_a}\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i-R_\alpha|}} \qquad \textbf{(II-11)}$$

L'équation de Schrödinger devient sous la forme suivante :

$$[\sum_{i=1}^{Ne}(-\hbar^2\Delta_i)/2m) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i-r_j|} - \sum_{i=1}^{Ne}\sum_{\alpha=1}^{N\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i-R_\alpha|}]\ \Psi_e(r,R_\alpha^0)$$
$$= E_e(R_\alpha^0)\Psi_e(r, R_\alpha^0) \qquad \textbf{(II-12)}$$

Avec :

Ψ_e est la fonction d'onde des électrons.

E_e est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Ψ_e et E_e ne dépendent que des coordonnées des noyaux R_α^0.

II-3-2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

En 1928, Hartree fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen: chaque électron évolue dans un potentiel effectif génère par les noyaux et les autres électrons.

Dans l'approximation de Hartree la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elle [36,37]:

$$\Psi e=\Psi_1(r_1)\times\Psi_2(r_2)\times\Psi_3(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\Psi_N(r_N). \qquad \textbf{(II-13)}$$

En 1930, Fock a montré que la méthode de Hartree ne tient pas en considération du principe d'exclusion de Pauli (deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique) par rapport à l'échange de deux électrons. La méthode de Hartree-Fock est la méthode de Hartree avec l'introduction de principe de Pauli, il permet une résolution plus approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à *n* électrons et *N* noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques [38]:

$$\Psi_{e(x_1,x_2..x_{Ne})} = 1/\sqrt{Ne!}\begin{vmatrix} F_1(x_1) & F_2(x_1) & . & F_{Ne}(x_1) \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ F_1(x_n) & F_1(x_n) & & F_{Ne}(x_{Ne}) \end{vmatrix} \qquad \textbf{(II-14)}$$

Avec :

F_j est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$1/\sqrt{Ne!}$ est un facteur de normalisation [38].

II-3-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les

progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent «raisonnables» [39], et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [40] et Hartree-Fock [41].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II-4. Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [42] ont formulé deux théorèmes qui sont les piliers de la DFT :

II-4-1. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce comme suit: Le potentiel externe $\mathbf{V_{ext}(r)}$ est une fonctionnelle unique, à une constante près, de la densité électronique fondamental $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})$. Comme $\mathbf{V_{ext}(r)}$ définit à son tour l'Hamiltonien $\hat{\boldsymbol{H}}$, l'état fondamental à plusieurs particules est déterminé par $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})$.

La fonctionnelle de l'énergie électronique de l'état fondamental a pour expression :

$$\mathbf{E_0=T[\rho_0]+E_{ne}[\rho_0]+E_{ee}[\rho_0]} \qquad \mathbf{(II\text{-}15)}$$

II-4-2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $\boldsymbol{E}[\boldsymbol{\rho}]$ et il s'énonce comme suit: On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie E[ρ] en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout

potentiel externe $\mathbf{V_{ext}(r)}$. Pour chaque $\mathbf{V_{ext}(r)}$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental [43].

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de $E[\boldsymbol{\rho}]$:

$$\mathbf{E(\rho 0)=minE(\rho)} \qquad \mathbf{(II\text{-}16)}$$

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

$$\mathbf{E[\rho(r)] =F_{H\text{-}K}[\rho(r)]+\int \rho(r)\, V_{ext} dr} \qquad \mathbf{(II\text{-}17)}$$

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

$$\mathbf{F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + Vext | \Psi \rangle} \qquad \mathbf{(II\text{-}18)}$$

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

II-4-3. Equations de Kohn-Sham

Comme nous l'avons vu précédemment, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn regroupe deux termes (T_e et V_{ee}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue. Et pour ce là Kohn et Sham [44] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants de même densité ρ(r) que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité ρ(r).

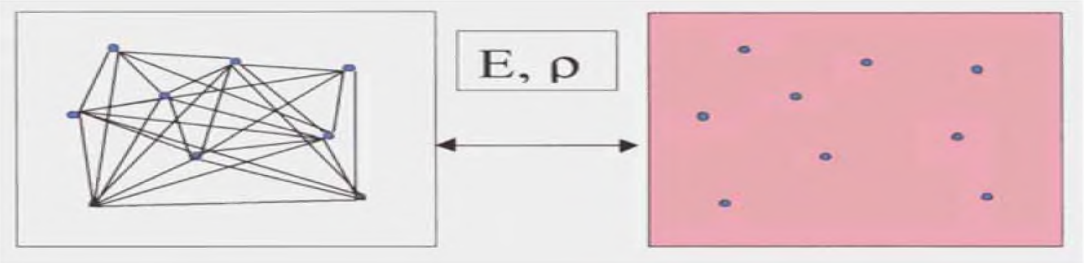


Figure II.1 : (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, **(b)** : système fictif constitué de plusieurs électrons non interagissant de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Kohn et Sham. ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham [44-45] :

$$\{-1/2\ \nabla^2 + V_{K\text{-}S}(r)\}\ F(r) = \epsilon_i\ F_i(r) \qquad \textbf{(II-19)}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \left|\ F_i(r)\ \right| \qquad \textbf{(II-20)}$$

Avec V_{XC} (r) est le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}\,[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \qquad \textbf{(II-21)}$$

Et V_H(r) le potentiel de Hartree qui définie pa:

$$V_H(r) = \int \rho(r')\ \frac{1}{|r-r'|}\, dr' \qquad \textbf{(II-22)}$$

L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \int \rho(r)\ \frac{1}{|r-r'|}\, dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\ \rho(r) dr \qquad \textbf{(II-23)}$$

II-4-4. Approximations

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure

ou la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a- Approximation de la densité locale:

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou LDA [46]. Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point r est prise comme étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique [47]. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes:

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$;
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de E_{xc} $[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$\mathbf{E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]=\int e_{xc}\rho(\vec{r})\,[\rho(\vec{r})]\,dr^3} \qquad \textbf{(II-24)}$$

Dans laquelle $\mathbf{e_{xc}[\rho(\vec{r})]}$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\mathbf{e_{xc}[\rho(\vec{r})]}$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [48] **:**

$$\boldsymbol{V_{xc}^{LDA}=\frac{\delta(e_{xc}\,\rho(\vec{r})\,[\rho(\vec{r})]}{\delta\,\rho(\vec{r})}} \qquad \textbf{(II-25)}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité

Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^{-}, \rho^{-}] = \int \rho(r) e_{xc}(\rho^{-}(r), \rho(r)^{-}) dr \qquad \textbf{(II-26)}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $e_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$e_{xc}(\rho(r)) = e_x(\rho(r)) + e_c(\rho(r)) \qquad \textbf{(II-27)}$$

Où : $e_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et is $[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en ρ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$e_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = 0.4581/r_s \qquad \textbf{(II-28)}$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$e_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \qquad \textbf{(II-29)}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder et a été donnée par Perdew et Zunger[49] par :

$$e_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1+0.3334 r_s+1.5\,29\sqrt{r_s}} \qquad \textbf{(II-30)}$$

$$e_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \qquad \textbf{(II-31)}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham.Hedn [50] et Lundqvist et Perdew et Wang [51].

b- Approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient généralisé (GGA:Generalized Gradient Approximations) [52-53] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, e_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|]dr \qquad \textbf{(II-32)}$$

Ou $e_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [54-55] et Perdew, Burke et Ernzerhof [56-57]. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II-5. Le pseudopotentiel

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel [58].

La théorie du pseudopotentiel à été mise au point par Herring en 1940 [59]. Son but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons [60,61].

L'approche du pseudopotentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques…etc [61].

On peut regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; **c'est l'approximation du cœur gelé [62].**

Avec cette approximation, le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau + électrons} mais {[noyau + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions"+ électrons de valence}. Donc, l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence (figure II.2).

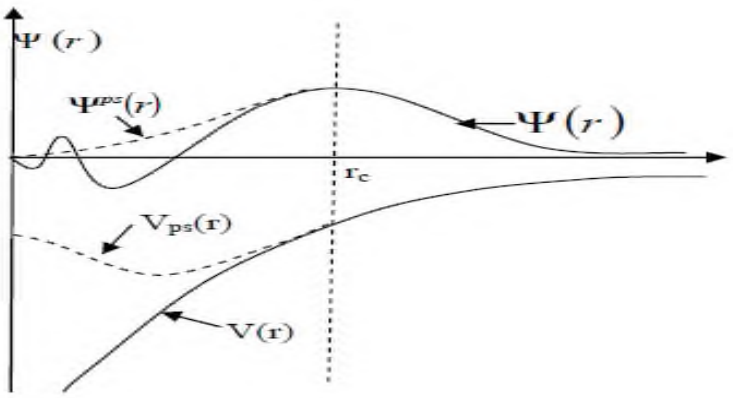


Figure II.2: Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence).

D'après la figure II.3 les fonctions d'onde $\Upsilon(r)$ représentants les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Upsilon^{ps}(r)$. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [63].

II-5-1. Méthodes des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes

planes augmentées Pour résoudre l'équation de Schrödinger $H\Psi = \Psi E$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_k(r)=u_k(r)\exp(ikr) \qquad \textbf{(II-33)}$$

Pour le calcul de la relation de dispersion En(k) on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [64].

II-5-2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

L'idée du théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k qui sont présents dans cette zone à cause du nombre infini d'électrons. Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB) et Pour atteindre à intégration précise, il faut échantillonner la zone de Brillouin (ZB) le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système [65].

II-6. Le code CASTEP

Les calculs présentés dans ce mémoire ont été réalisés en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Il utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch.

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont étaient mise en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes Ab-initio ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT implantée

dans ces codes c'est imposée comme meilleur méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

Des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Les calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP) [66].

Ce logiciel a été développé par le professeur M.C. Payne [67] et commercialisé par Accelerys. CASTEP développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Ce code sert à simuler l'énergie total par l'utilisation de l'intégration spéciale des Kpoints dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes plans pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [68]. CASTEP fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de

substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux [69].

II-7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu une bonne présentation de la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 qui permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. à la fin de ce chapitre on a présenté brièvement le code de calcule CASTEP utilisé dans notre mémoire.

Chapitre III
Résultats de simulation et discussions

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons les résultats obtenus de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $Cd_{1-x}Zn_xS$ pour x = 0 et 1, dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA.

III-2. Propriétés structurales des composés ZnS et CdS

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

III-3. Détails des calculs

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes (PP-PW) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie est traité avec l'approximation: la densité locale (LDA : Locale Densité Approximation) .

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

III-3.1. Paramètres d'entrée

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

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

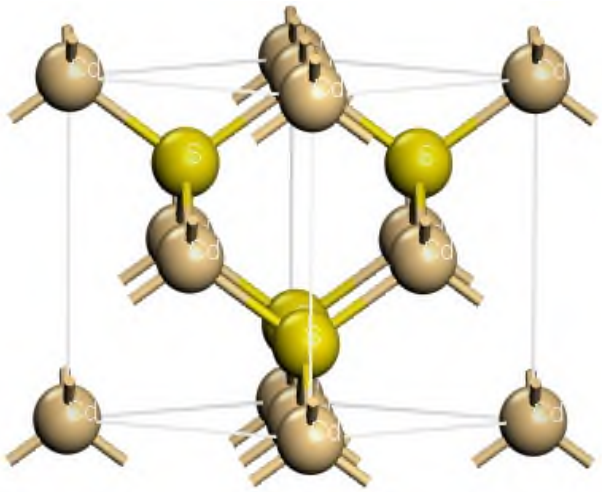
Tableau III-1 : les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques du composée CdS et ZnS à base $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Compose	Paramètre (A°)	Angle	Groupe d'espace	Z	Etats de Valence
CdS	a= 5.83	α=β=γ=90°	216 F-43M	Cd:29 S:16	Cd: $5s^2$ S: $3s^23p^4$
ZnS	a=5.409	α=β=γ=90°	186 P-63mc	Zn: 30 S: 16	Zn:$3d^{10}4s^2$ S: $3s^23p^4$

.

La structure cristalline des matériaux ZnS, CdS est représentée dans la figure III-1.

(a)



(b)

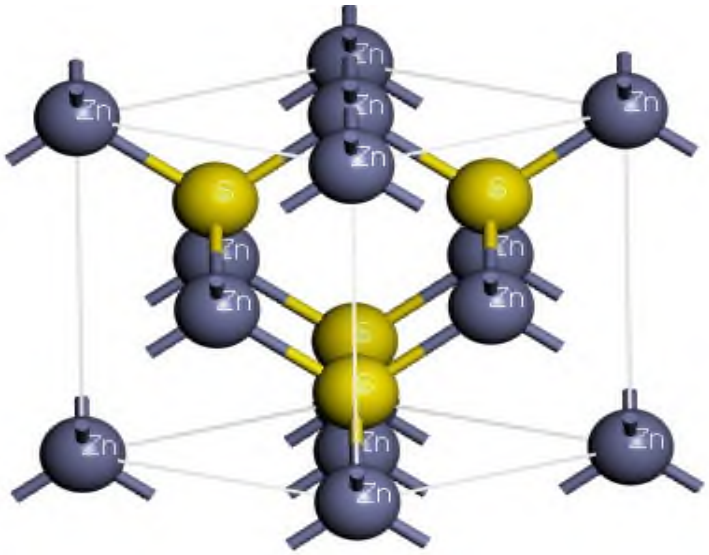


Figure III-1 : Structures cristalline de Zinc-blende des composées: (a) CdS, (b) ZnS.

Avant de calculer les propriétés structurels, électroniques et optiques, il faut commencer par une optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

III-3.1.1. Convergence d'E_{cut} et NK-point

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée NK-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 50 à 650 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off.

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

Les valeurs du nombre de points K (Nk-point) sont variées de (1 1 1) à (8 8 8) pour tous les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie

totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre d**es** points K. L'approximation LDA est utilisée pour la convergence.

Ø **Pour le composé ZnS**

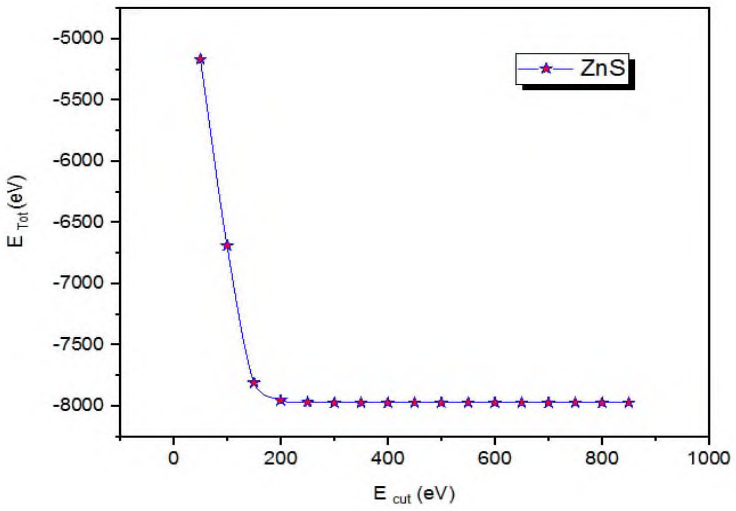
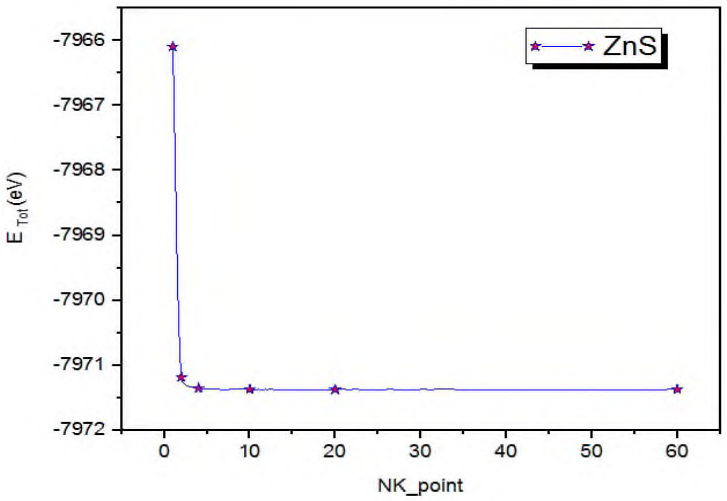


Figure III-2(a): Convergence de l'énergie totale de ZnS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (8 8 8) utilisant LDA.



FigureIII-2(b) : Convergence de l'énergie totale de ZnS en fonction de nombre de point k pour E_{cut} = 800 : LDA

Ø **Pour le composé CdS**

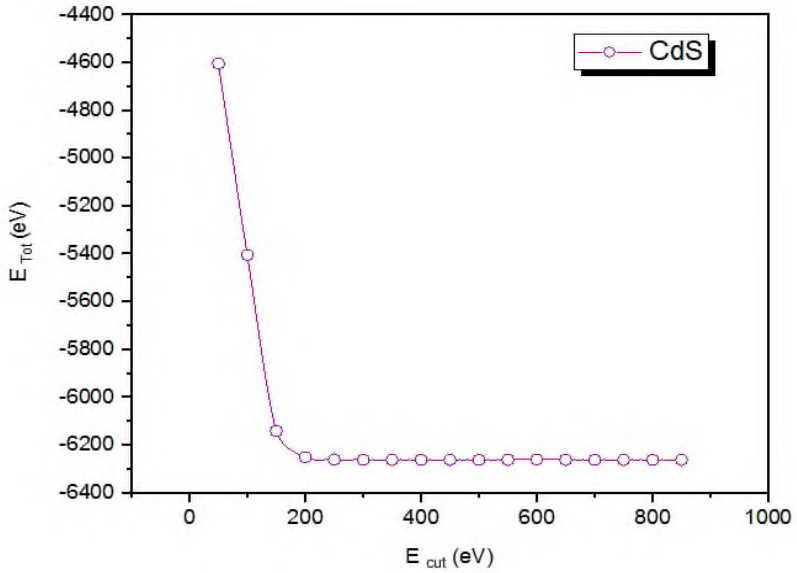
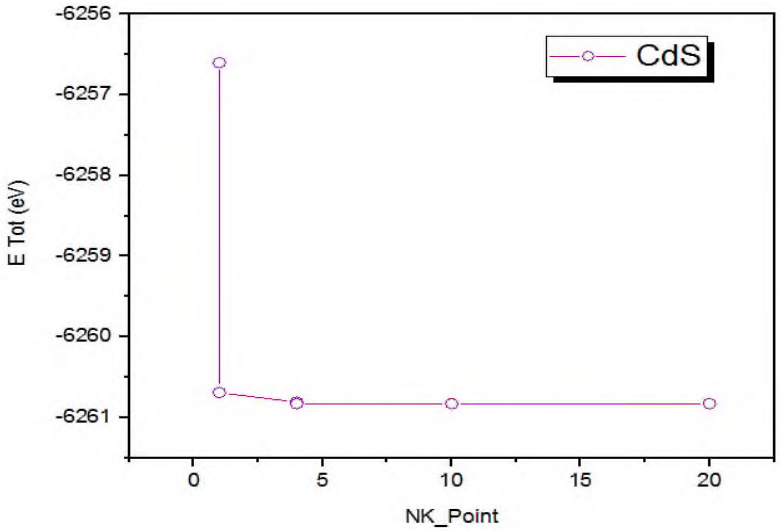


Figure III-3(a): Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour NK-point (8 8 8) : LDA



FigureIII-3(b): Convergence de l'énergie totale de CdS en fonction de nombre de point k pour E_{cut} = 650 : LDA.

Les résultats de convergence sont résumés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : les valeurs de convergence des ZnS ,CdS par l'approximation LDA.

	Ecut(eV)	NK-point
L'approximation	**LDA**	**LDA**
ZnS	800	(8 8 8)
CdS	650	(8 8 8)

III-3.2.1. Optimisation de la structure

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0, le module de compressibilité B_0 (Bulk modules) et sa dérivée par rapport à la pression P. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [70] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)}\left[B\left(1-\frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1\right] \qquad \text{(III-1)}$$

Où E_0, B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre, B' est la dérivée du module de compression par apport à la pression d'équilibre.

III-3.2.2.Détermination des paramètres de maile

On doit varier les paramètres des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètre et positions optimales. Le code du calcul CASTEP, qu'utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [71].

- **Pour tout les composées**

Avec le code CASTEP et avec les critères suivants :

- Force maximal = 0,001 eV /A°.

- Energie = 1×10^{-6} eV/Atom « LDA ».
- Déplacement maximal = 5×10^{-4} A°.

Il y a des structures étudiées sont optimisées par l'algorithme de «BFGS». Le tableau III-3 regroupe les résultats des opérations d'optimisation des composés ZnS, CdS utilisant l'approximation LDA.

Tableau III-3 : Les valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP des matériaux ZnS et CdS.

	Avant l'optimisation	Après l'optimisation
Lattice paramètre	**a (A°)**	**LDA**
ZnS	5.445	5,40
CdS	5,910	5,832

III-4. Les propriétés électroniques des composés ZnS et CdS

Dans cette partie on présente les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités d'états pour les deux composés:

III-4.1. La structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans 1'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure des bandes des composés ZnS et CdS en utilisant l'approximation LDA, avec les paramètres de maille optimisées et obtenues précédemment.

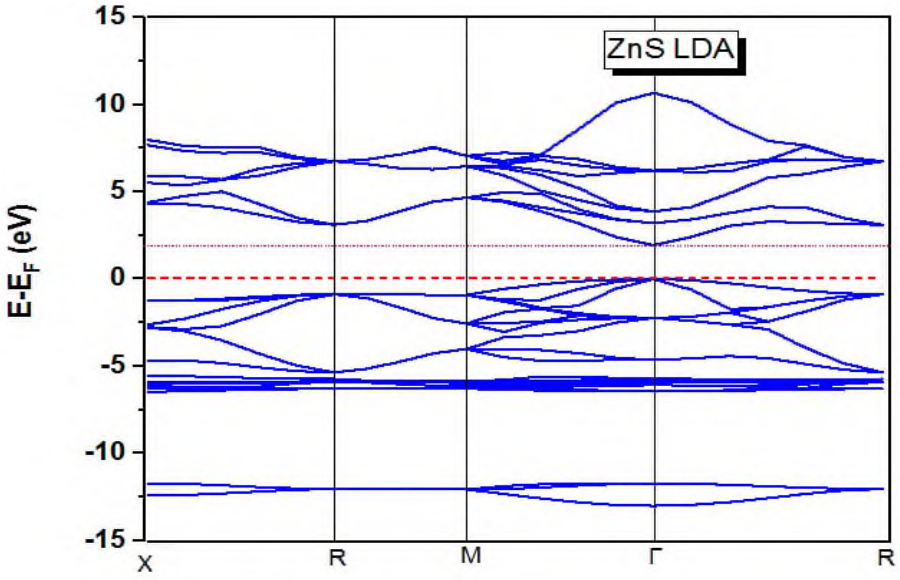


Figure III-4 : Structure de bande d'énergie et le gap de ZnS.

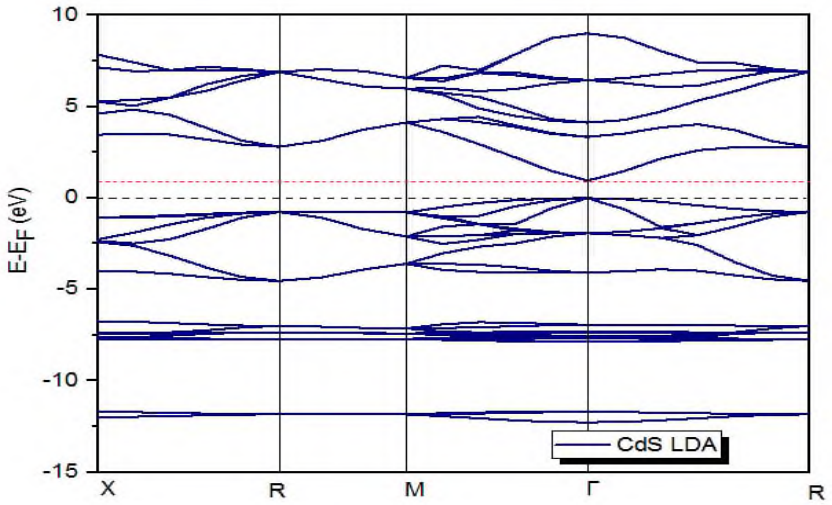


Figure III-5 : Structure de bande d'énergie et le gap de CdS.

La bande de conduction débute à partir de [2.919, 0.949] eV pour ZnS et CdS, respectivement. Ces valeurs représentent aussi la largeur de la bande interdite E_g, Les valeurs d'énergies de transition bandes interdite selon la direction de haute symétrie sont représentées au Tableau III-4. Les valeurs du gap obtenus sont comparées à

d'autres études théoriques utilisant la même approximation (LDA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

Tableau III-4 : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour ZnS et CdS.

	Type	E_g (eV)	Autre calcules	Expérimentale
ZnS	Directe	2,919	2.0 [72]	3.66 [73]
CdS	Directe	0,949	1,11 [74]	2,55 [74]

III-4.2. Densité d'états électronique

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de ZnS et CdS.

La densité d'états totale (TDOS) à l'équilibre sont présentées à les Figures III-6 et III-7, respectivement, aux composés $Cd_{1-x}Zn_xS$ pour (x = 1 et x = 0).

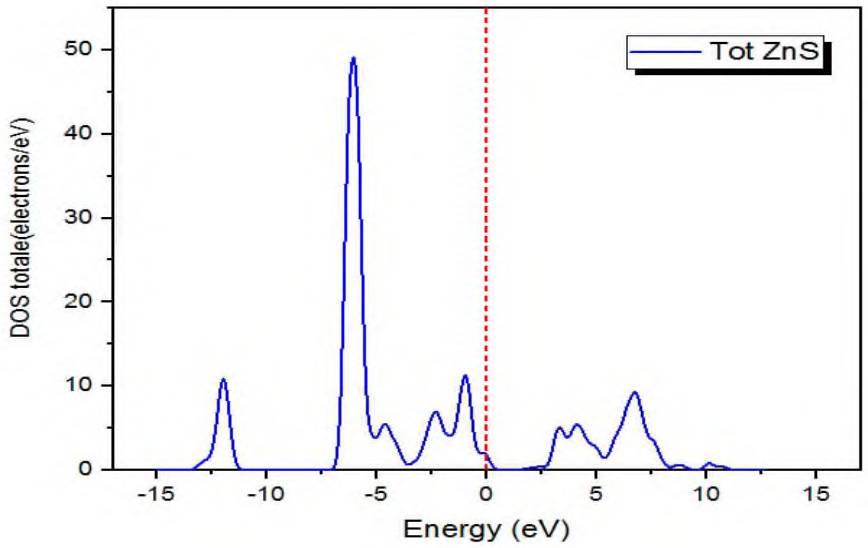


Figure III-6 : Profile de DOS totale de ZnS.

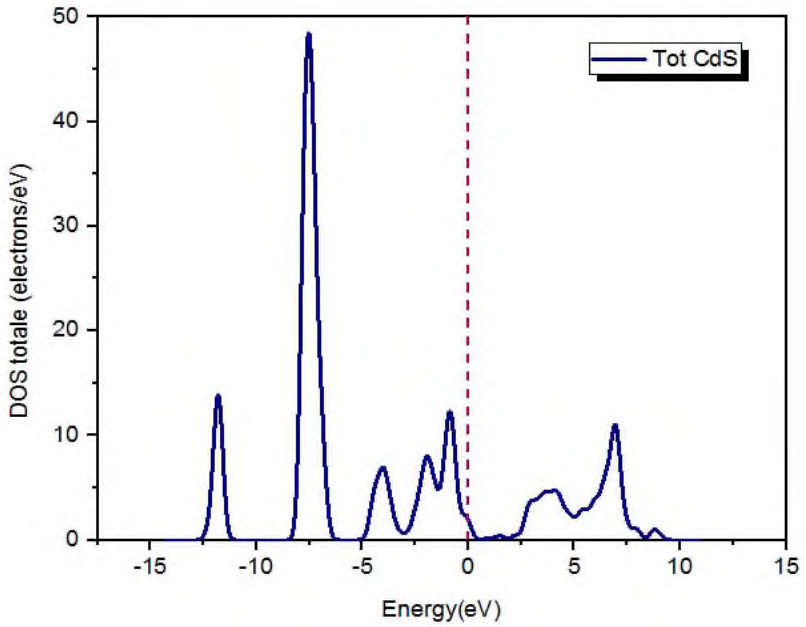


Figure III-7 : Profile de DOS totale de CdS.

III-5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation.

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

III-5.1. Absorption optique

Les figures III-8 et III-9 présentent le spectre du coefficient d'absorption, pour les composées ZnS et CdS, respectivement.

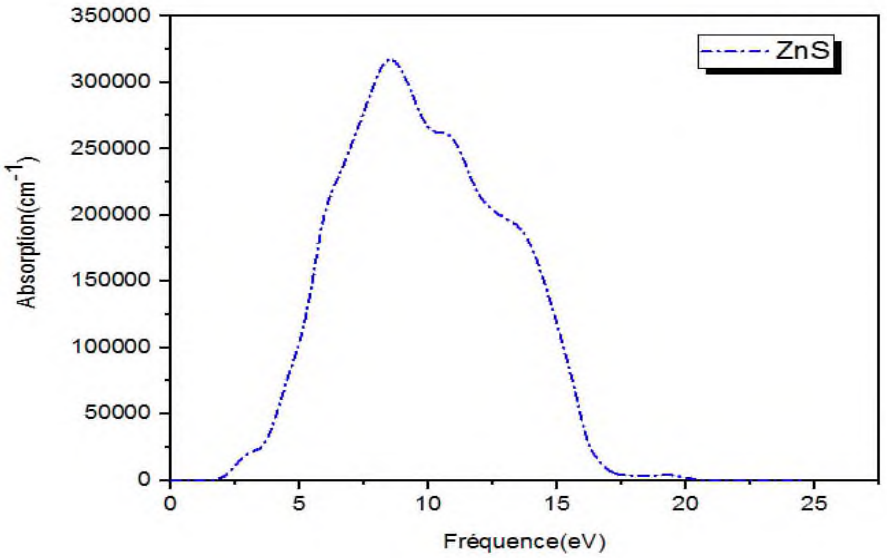


Figure III-8: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie de ZnS pour l'approximation LDA.

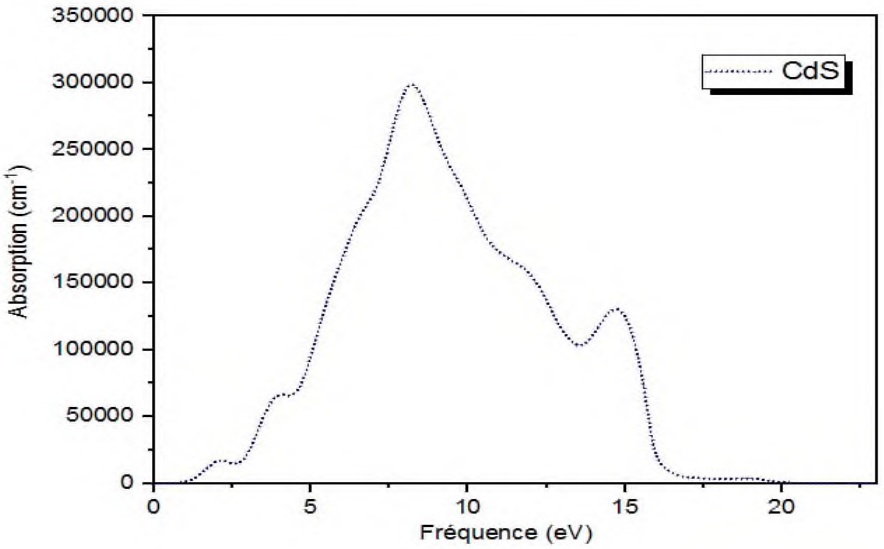


Figure III-9: Variation de l'Absorption optique en fonction de l'énergie de CdS pour l'approximation LDA

Les valeurs maximales se situées dans l'intervalle de 5 à 10 eV, pour les deux composés ZnS et CdS, respectivement. Dans cet intervalle l'absorption est très forte. Les valeurs des coefficients d'absorption $\boldsymbol{\alpha_0}$ sont regroupées dans le tableau III-4.

Tableau III-5 : Les valeurs des coefficients d'absorption α_0.

	α_0 (cm^{-1})
Composée	LDA
ZnS	3.25×10^5
CdS	2.99×10^5

III-5.2. La Réflectivité

Les figures III-10 et III-11 présentent le spectre de la réflectivité, pour les composées ZnS et CdS, respectivement.

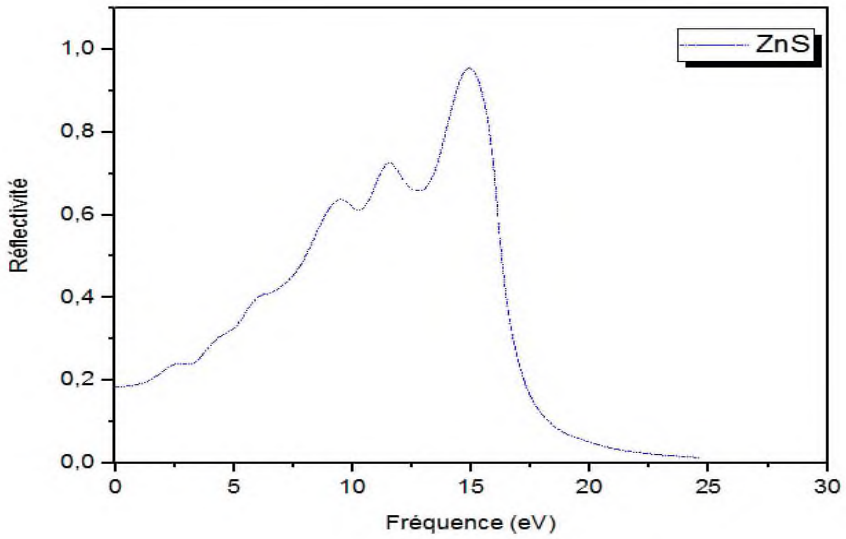


Figure III-10: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie du composé ZnS pour l'approximation LDA.

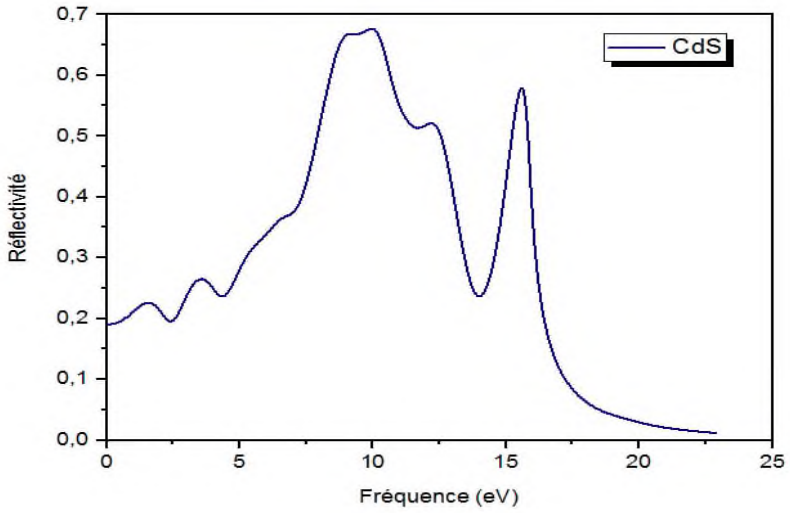


Figure III-11: Variation de la Réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdS pour l'approximation LDA.

Tableau III-6: Valeurs des coefficients de réflectivité $\mathbf{R_0}$ des composés ZnS et CdS pour l'approximation LDA.

	R_0
Composée	LDA
ZnS	0.97
CdS	0.66

III-5.3. La Conductivité

Les figures III-12 et III-13 présentent l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle en fonction de l'énergie, respectivement, pour les composées ZnS et CdS.

Ø **Pour ZnS**

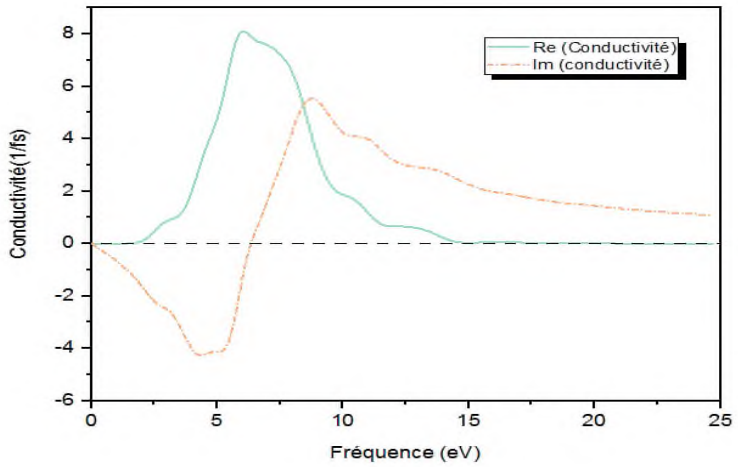


Figure III-12: Variation de la conductivité de ZnS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

Ø **Pour CdS**

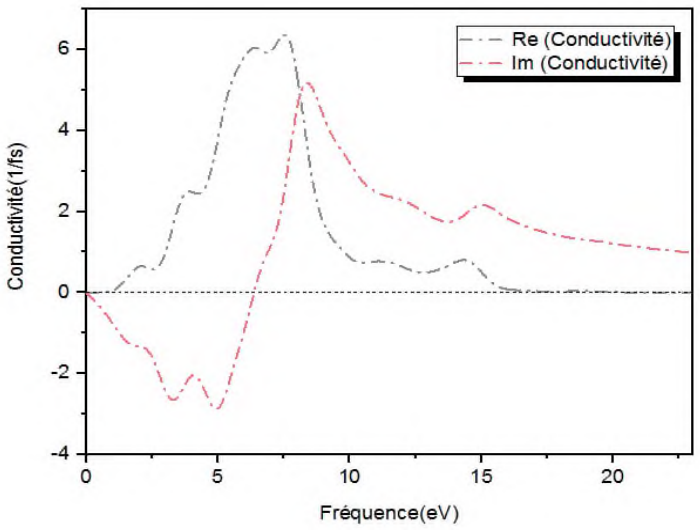


Figure III-13: Variation de la conductivité de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

III-5.4. Fonction diélectrique des composés ZnS et CdS

Les figures III-14, III-15 présentent l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle du constant diélectrique ε(0) en fonction de l'énergie, respectivement, pour les composées $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x = 1$ et $x = 0$).

Ø **Pour ZnS**

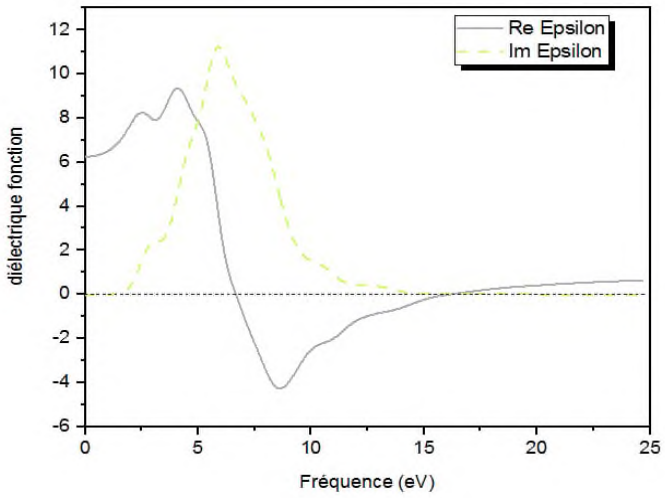


Figure III-14: Variation du constant diélectrique de ZnS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

Ø **Pour CdS**

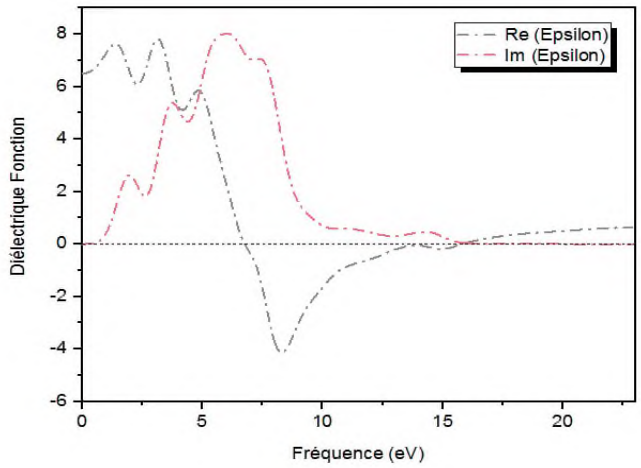


Figure III-15: Variation du constant diélectrique de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

Les valeurs de la partie réelle du constant diélectrique ε(0) sont regroupées dans le tableau III-6:

Tableau III-7 : Valeurs de la partie réelle du constant diélectrique ε(0) pour les composés ZnS et CdS.

	ε(0)
Composée	LDA
ZnS	9.2
CdS	7.9

III-5.5. L'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction n(0) en fonction de l'énergie est présentée dans les figures III-16 et III-17, respectivement, pour les composées ZnS et CdS pour l'approximations LDA.

Ø **Pour ZnS**

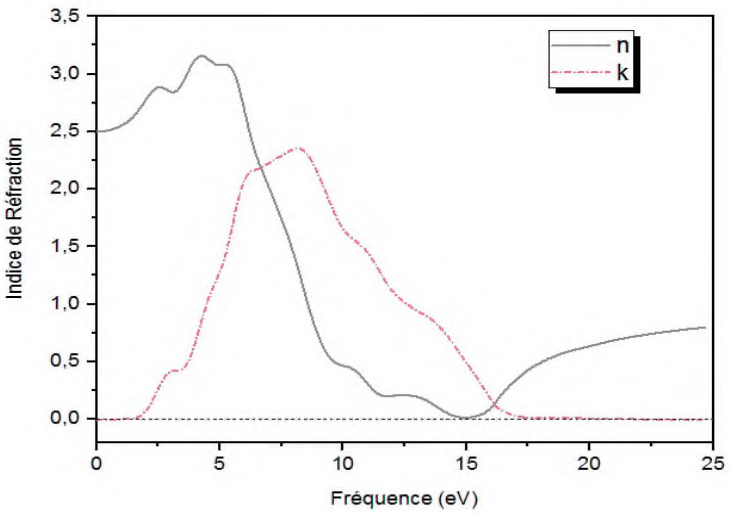


Figure III-16 : Variation de l'indice de réfraction de ZnS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

Ø **Pour CdS**

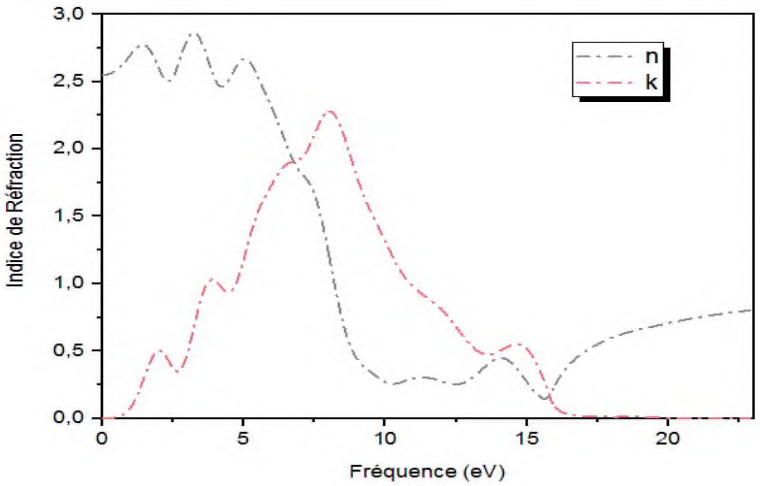


Figure III-17 : Variation de l'indice de réfraction de CdS en fonction de l'énergie pour l'approximation LDA.

Les valeurs de l'indice de réfraction **n(0)** sont regroupées dans le tableau III-7.

Tableau III-8 : Valeurs de l'indice de réfraction n_0 pour les composés ZnS et CdS pour l'approximation LDA.

	n(0)	
Composés	LDA	Autre calcule
ZnS	3.25	2.35[75]
CdS	2.85	2,96[76]

6. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $Cd_{1-x}Zn_xS$ avec (x = 1 et x = 0) par l'approximation (LDA) en utilisant la technique du pseudo-potentiel et la méthode de la basse des ondes planes et cela dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CASTEP.

Un sommaire de nos résultats et présenté comme suit:

Propriétés structurales :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales.
- Nous avons calculé les paramètres de maile, le module de compressibilité B0. Ils sont en bonne concordance avec d'autre calcules.
- On a remarqué que les composés ZnS et CdS ont des gaps directs. Les valeurs calculées de gap de ces composés en utilisant l'approximation LDA sont plus proches avec ceux d'autre calcules ab-initio, mais inferieures aux résultats experimentaux.

Propriétés optiques :

- Nos avons calculé les propriétés optiques linéaire telles que la réflectivité, la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le coefficient de conductivité et l'indice de réfraction. Les valeurs obtenues sont meilleurs et acceptables pour des applications photovoltaïques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles au littérature.

Chapitre IV
Applications aux cellules solaires en couches mince

IV-1. Introduction

Dans ce chapitre, on va déterminer les propriétés photovoltaïques des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) dans une structure simple, utilisant comme couche buffer les composés ZnS et CdS étudiés précédemment.

Notre étude se base sur la modélisation numérique d'une structure de cellule solaire en couches minces, réalisée à base de la couche absorbante $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS), nous avons utilisé un logiciel de simulation unidimensionnel: SCAPS-1D, très connu pour ce type des cellules. On va essayer d'exploiter nos résultats théoriques simulés par CASTEP présentés dans le chapitre III. Deux structures des cellules solaires sera proposées et étudiées à base des deux buffers ZnS et CdS, une fenêtre optique ZnO et un absorbeur de CIGS.

IV-1.1. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque étudiée

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [77] (voir Figure IV-1).

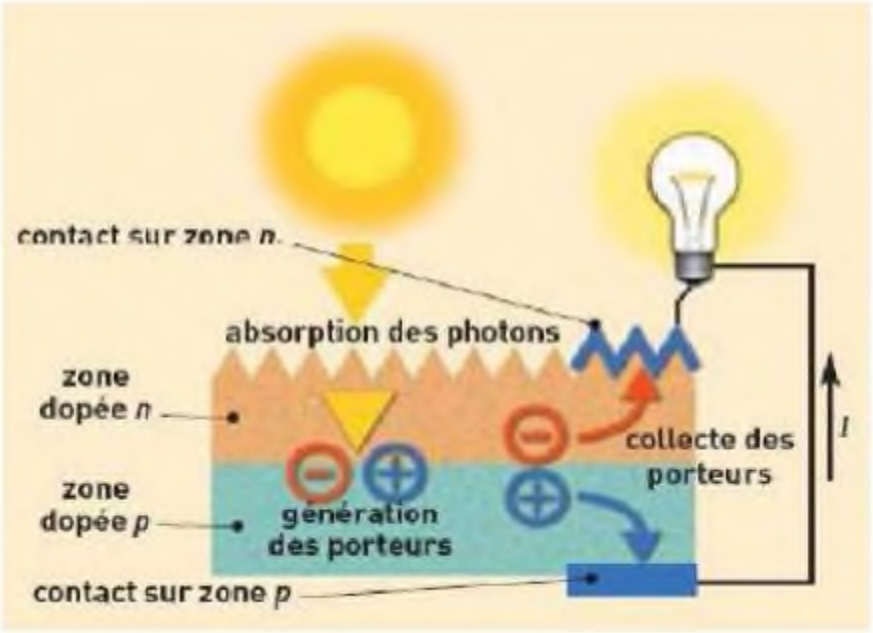


Figure VI-1: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque simple.

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

- Les "grains de lumière"- les photons - heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposée en cellules ou en couches minces;
- Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière;
- Le courant électrique continu se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

La Figure IV-2 présente le schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS.

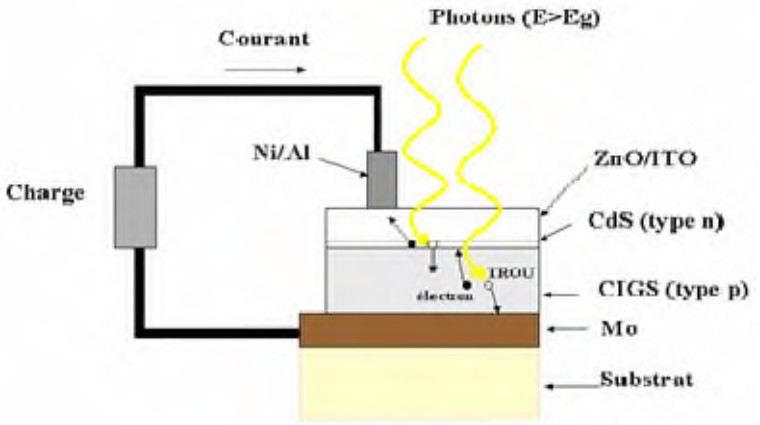


Figure IV-2: Schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS sous éclairement.

IV-2. Présentation du logiciel de simulation numérique SCAPS

IV-2.1. Introduction

Le logiciel SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS), à l'université de Gent en Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué au développement de ce logiciel: Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraeagen, Stefaan Degrave [78,79].

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

SCAPS est originellement développé pour les structures de cellules de famille $CuInSe_2$ et CdTe. Cependant, plusieurs extensions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour les cellules solaires cristallines (de la famille Si et GaAs), ainsi que les cellules solaires amorphes (a-Si et les micro-morphes Si).

IV-2.2. Notions de base

SCAPS s'ouvre avec l'icone "Action Panel". La fenêtrer qui s'ouvre est présentée dans la Figure IV-3.

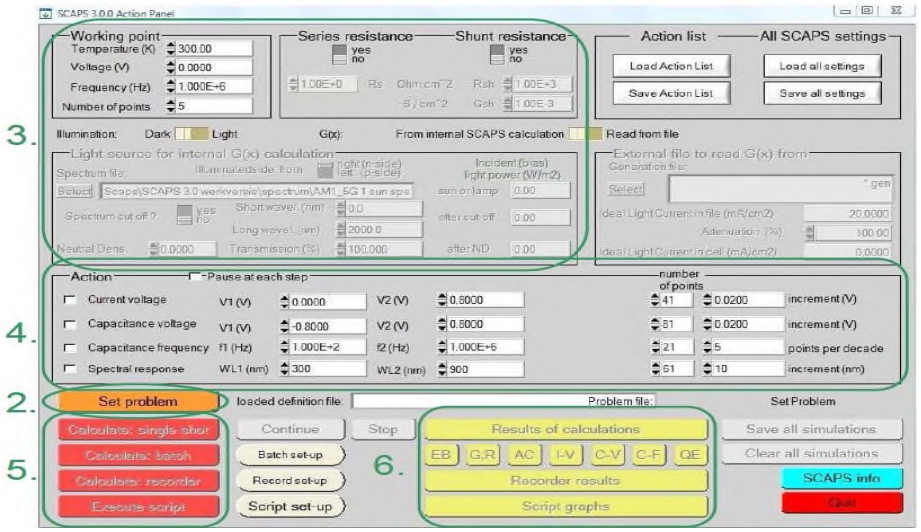


Figure IV-3 : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.

Par cette fenêtre on peut actionner sur plusieurs taches suivant le rôle de chaque ensemble présentés de 1 à 6 comme :

1. Lancer SCAPS;
2. Définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée;
3. Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécifier le point de fonctionnement);
4. Indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler;
5. Commencer le (s) calcul (s);

6. Afficher les courbes de simulation.

IV-2.3. Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas variables dans les mesures de la simulation, et qui sont relatifs à l'opération de mesure.

- **La température T (K)**

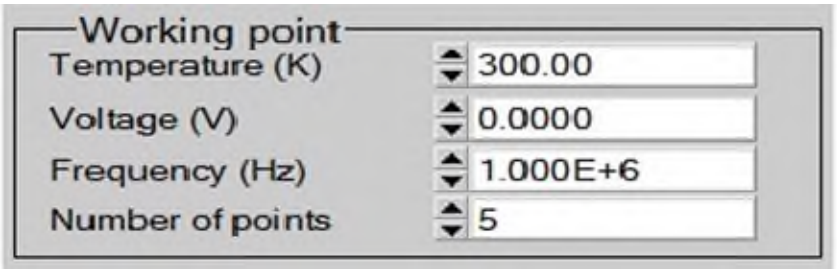


Figure IV-4: Points de fonctionnement (points de travail).

- **Le voltage V (Volt)**
- **La fréquence f (Hz)**
- **L'illumination:** elle est utilisée dans toutes les mesures. Le rendement quantique QE (λ) détermine les conditions de polarisation de la lumière.

Les paramètres de base sont: l'obscurité ou la lumière, le choix du côté illuminé, le choix du spectre. Le spectre d'illumination one Sun (= 1000 W/m^2) avec la masse d'air 1.5 global (AM1.5G) est le spectre par défaut, mais il existe aussi une large gamme de lumières monochromatiques et de spectres pour plus de simulations personnalisées. S'il y a un simulateur optique, on peut immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

IV-2.4. Les courbes J-V

La Figure IV-5 montre le panneau d'affichage des courbes J-V à l'obscurité et sous éclairement. La couleur de la dernière courbe calculée est indiquée (lorsque le graphe est trop encombré, on clique CLEAR ALL GRAPHS dans le panneau d'action). Les courbes des taux de recombinaison sont affichées seulement pour la dernière simulation. La couleur de la légende correspond à la couleur de la courbe.

Si CURVE INFO est sur ON et si on clique sur une courbe du graphe, un panneau pop-up apparaîtra, avec des informations concernant le graphe, la courbe ainsi que le point cliqué.

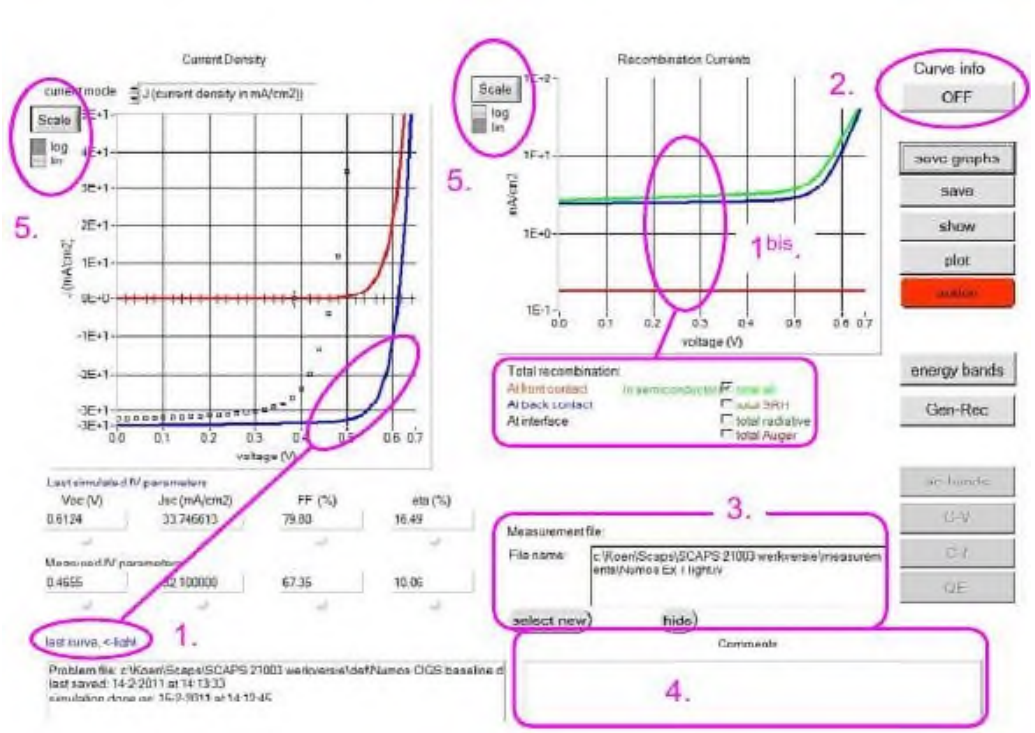


Figure IV-5 : Panneau d'affichage des courbes J-V à l'obscurité et sous éclairement.

Le bouton SCALE aide à changer la gamme et l'échelle des axes. Si on appuie sur le bouton CTRL et on sélectionne une aire rectangulaire dans un graphe, celui-ci fera un zoom intérieure (agrandissant) dans la zone sélectionnée. L'appui sur le bouton CTRL accompagné d'un clic droit donnera un zoom extérieur (Zoom out).

La méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d'utiliser l'interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

IV-3. Résultats de la simulation par SCAPS

Dans le but d'optimiser une conception spécifique d'une structure hétérojonction Fenêtre/Buffer/Absorbeur, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer les performances du dispositif tels que l'épaisseur optimale de l'absorbeur CIGS et du buffer (ZnS et CdS). Dans notre travail nous allons calculer

la caractéristique J-V pour deux structures des cellules solaires à base des couches tampons ZnS et CdS et voir les effets de ces derniers buffers sur les performances de la cellule CIGS.

Pour cela, dans notre simulation, nous avons fait varier les paramètres de l'épaisseur de CIGS et des deux buffers ZnS et CdS, tout en gardant constants les autres paramètres des couches. Les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans la section qui suit.

IV-3.1. Paramètres de la structure étudiée

La structure simulée contient respectivement les couches suivantes:

- Une couche d'oxide de Zinc (ZnO) de conductivité de type n fortement dopée, c'est la couche fenêtre optique;
- Une couche Tampon ZnS (ou de CdS) de type n;
- Enfin, une couche absorbante à base de CIGS de type p.

Les figures IV-6 et IV-7 contiennent le schéma de la cellule typique introduit au simulateur , respectivement, avec les buffers ZnS et CdS.

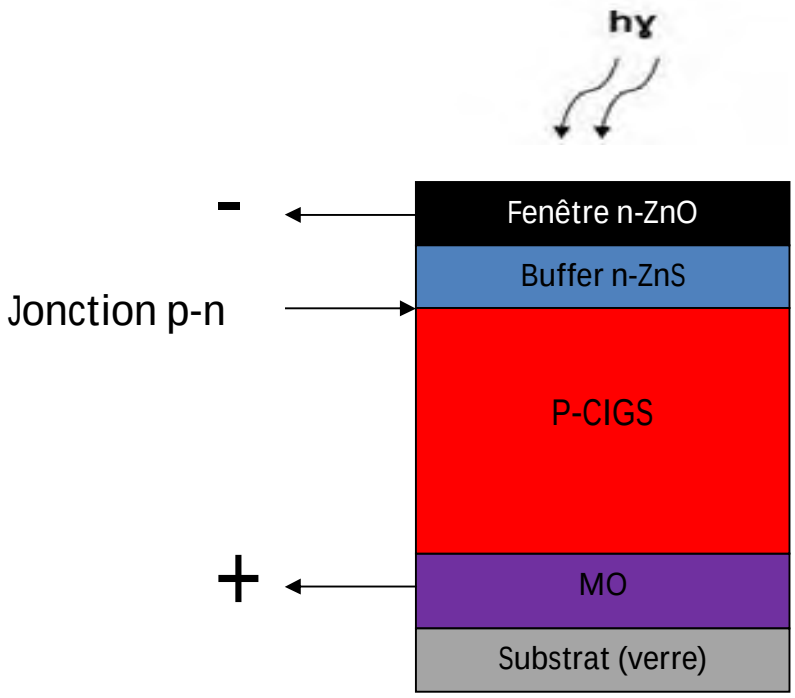


Figure IV-6 : Structure de la cellule solaire à hétérojonction (n-ZnO/n-ZnS/p-CIGS).

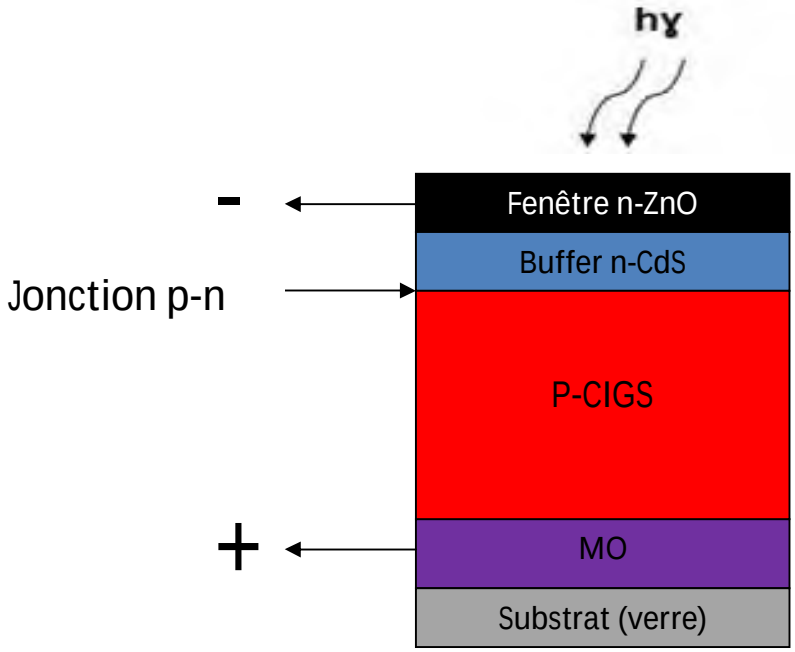


Figure IV-7 : Structure de la cellule solaire à hétérojonction (n-ZnO/n-CdS/p-CIGS).

Les paramètres de base (Baseline) pour les différentes couches sont illustrés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1: Paramètres physiques des différentes couches des deux structures étudiées.

	Propriétés des différentes couches			
	n-ZnO	n-ZnS	n-CdS	p-CIGS
Épaisseur	200 nm	200 nm	100 nm	3000 nm
Constante diéléctrique	10	10	10	13.6
Mobilité d'electrons	$5 \times 10\ cm^2/Vs$	$5 \times 10\ cm^2/Vs$	$100\ cm^2/Vs$	$5 \times 10^2\ cm^2/Vs$
Mobilité de trous	$5 \times 10\ cm^2/Vs$	$5 \times 10\ cm^2/Vs$	$25\ cm^2/Vs$	$5 \times 10\ cm^2/Vs$
Bande de gap	3.3 eV	2.919 eV	2.017 eV	1.12 eV
Densité d'effective NC	$1 \times 10^{19}\ cm^{-3}$	$1 \times 10^{19}\ cm^{-3}$	$2.22 \times 10^{17}\ cm^{-3}$	$2.22 \times 10^{18}\ cm^{-3}$
Densité d'effective NV	$10^{19}\ cm^{-3}$	$1 \times 10^{19}\ cm^{-3}$	$1.78 \times 10^{1}\ cm^{-3}$	$1.8 \times 10^{19}\ cm^{-3}$
Affinité des électrons	4.5 eV	4.5 eV	3.8 eV	4.5 eV
Les densités de dopage	$N_D = 10^{15}\ cm^{-3}$	$N_D = 1 \times 10^{15}\ cm^{-3}$	$N_D = 10^{17}\ cm^{-3}$	$N_A = 2 \times 10^{16}\ cm^{-3}$

IV-4. Détermination de l'épaisseur optimale de l'absorbeur p-CIGS

Dans cette partie on va déterminer l'influence de l'épaisseur de la couche p-CIGS sur les performances des deus structures. La gamme de variation est de **0.5 à 4.5 µm**. Les épaisseurs des autres couches restent inchangées.

La variation du courant de court-circuit, la tension de circuit-ouvert, le facteur de forme et le rendement de la cellule solaire des couches tampon ZnS et CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS est présentée dans les figures IV-8 à IV-11.

Ø **Pour la structure ZnO/ZnS/CIGS**

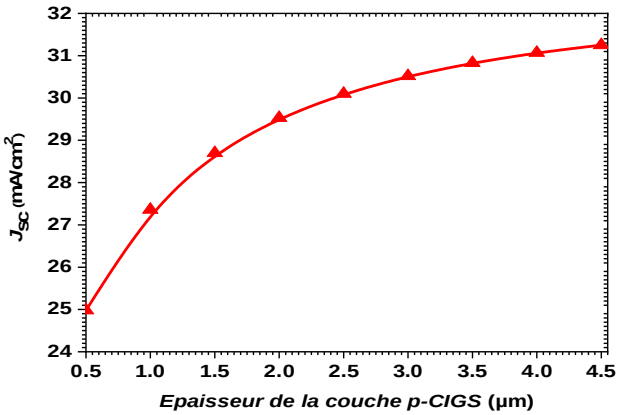


Figure VI-8: Variation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de la couche p-CIGS.

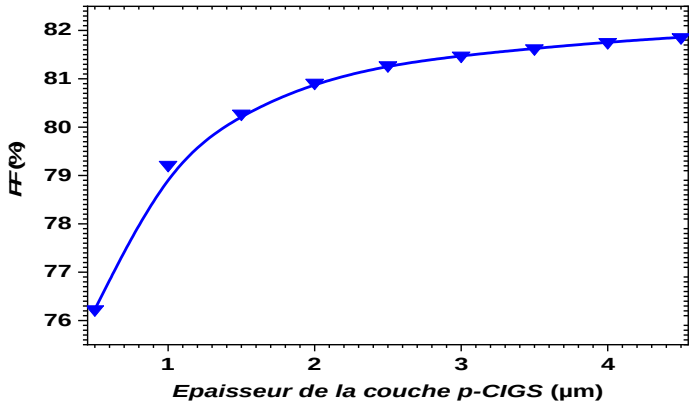


Figure VI-9: Variation du facteur de forme en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

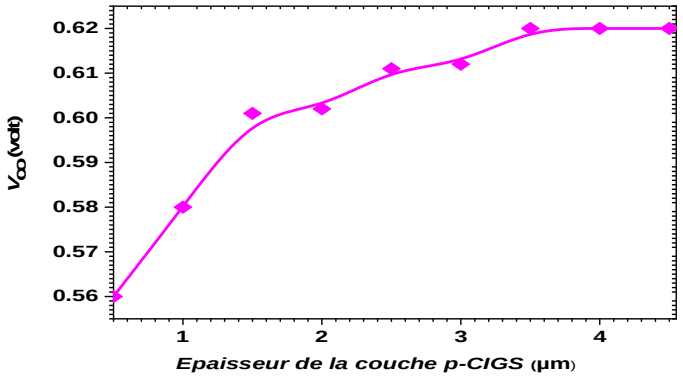


Figure VI-10: Variation de la tension de circuit-ouvert avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

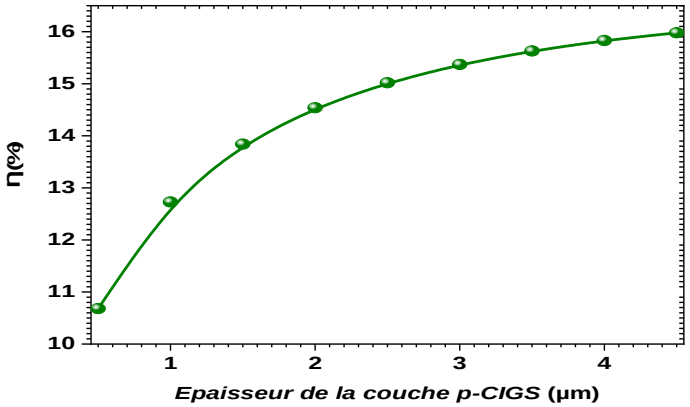


Figure VI-11: Rendement de conversion avec la couche tampon ZnS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

Ø **Pour la structure à base de buffer CdS:**

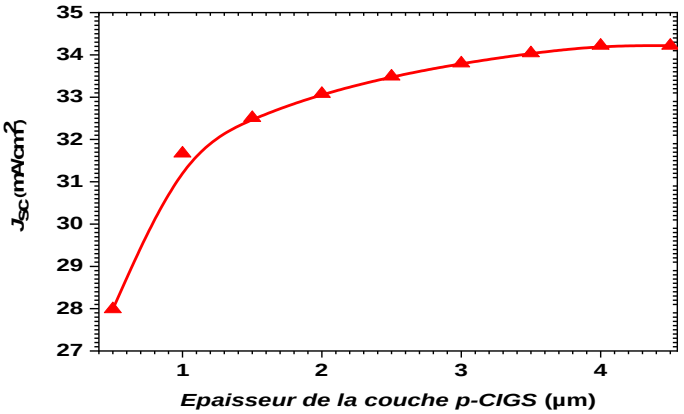


Figure VI-12: Variation du courant de court-circuit avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

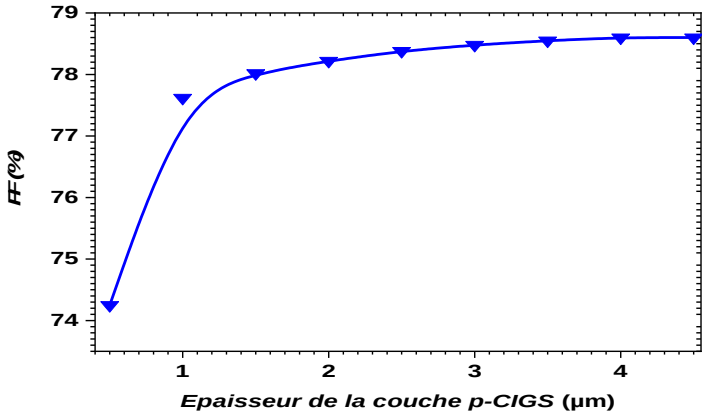


Figure VI-13: Variation du Facteur de Forme avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

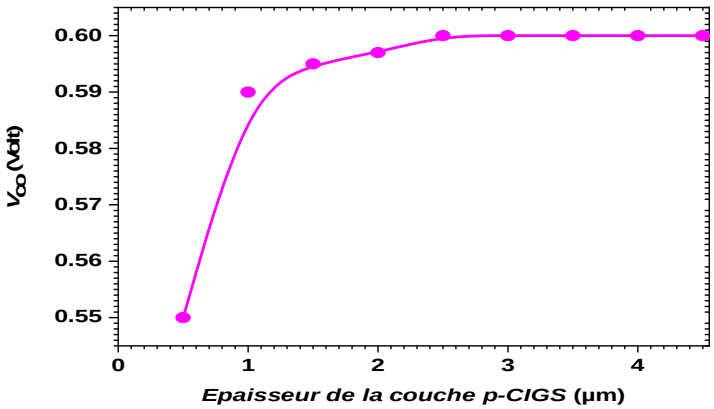


Figure VI-14: Variation de la tension de circuit-ouvert avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

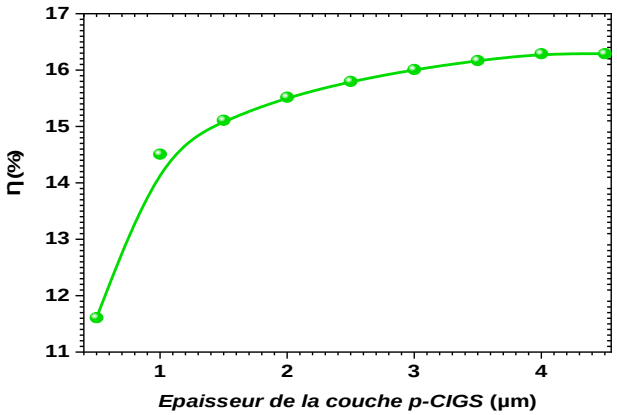


Figure VI-15: Rendement de conversion avec la couche tampon CdS en fonction de l'épaisseur p-CIGS.

D'après les courbes ci-dessus, on a remarqué que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS a une influence positive le long de l'échelle de la variation des paramètres de la cellule solaire à base de CIGS. On voit aussi, une augmentation rapide du rendement à partir de l'épaisseur **0.5 µm à 1.5 µm** pour les deux couches ZnS et CdS**.** L'augmentation va continuer lentement entre **1.5 µm à 4.5 µm** jusqu'à une limite de convergence. Ce qui donne l'épaisseur optimale de l'absorbeur CIGS qui est égale à **1.5 µm.** Le courant de court-circuit et la tension de circuit-ouvert augmentent jusqu'à l'épaisseur de **3 µm** prennent des valeurs optimales auteurs de **0.61 Volt et 30.52 mA/cm^2 et auteurs de 0.6 Volt et 33.49 mA/cm^2** pour ZnS, CdS, respectivement. Cet amélioration est due quantitativement à l'augmentation des charges photo-générés par l'augmentation de l'épaisseur de la couche p-CIGS et donc du volume de l'absorbeur.

IV-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudiée les performances des deux structures n-ZnO/n-ZnS/p-CIGS et n-ZnO/n-CdS/p-CIGS pour concevoir la meilleure rendement de conversion. On a fait une série des calcules pour les deux hétérojonctions par le logiciel SCAPS-1D. La détermination de l'épaisseur optimale de l'absorbeur conduit au meilleurs paramètres photovoltaïques. A cet effet, nous avons simulé les paramètres électriques de sortie de la structure, tels que: le courant de court-circuit, la tension de circuit-ouvert, le facteur de forme et le rendement de conversion. Après la simulation des deux hétérojonctions ZnO/ZnS/CIGS et ZnO/CdS/CIGS, on a trouvé des bons résultats avec des meilleurs rendements, comparables auxquelles obtenues dans littérature.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composées ZnS, CdS par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, en utilisant l'approximation de la densité locale: LDA (Local Density Approximation), implémentée dans le code CASTEP.

Nous avons étudié aussi par la simulation unidimensionnelle, utilisant le simulateur SCAPS-1D, les performances photovoltaïques de deux structures de cellules solaires: ZnO/ZnS/CIGS et ZnO/CdS/CIGS. La couche ZnO de type-*n*+ est utilisée comme une fenêtre optique qui permet à la lumière de passer vers la zone de charges d'espaces (ZCE) avec un minimum de réflexion, les couches tampons ZnS et CdS de type-n permet de créer la jonction *PN* quand elle met en contact avec la couche absorbante CIGS de type p. Les paramètres physiques caractérisant les différentes couches constituant les deux structures, à savoir les couches ZnO, ZnS et CdS, sont retirées des résultats théoriques calculés à la 1er partie de notre travail ou exploitées auprès la base de données du logiciel SCAPS. Les paramètres de la couche CIGS ont été retirés de la littérature.

Tous les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux existant au littérature.

La simulation numérique des cellules solaires CIGS utilisant les couches tampon ZnS et CdS dans la structure, donnent un rendement de conversion comparable au rendement obtenu par d'autre structure à base de CdTs et/ou Si. Il s'est avère que les changements apportés aux propriétés des deux couches interfaces avec l'absorbeur p-CIGS, la couche tampon ZnS et/ou la couche CdS, ont généralement un effets très significatifs sur les caractéristiques électriques de la cellule en comparaison aux changements effectuées sur les propriétés de la couche absorbante p-CIGS. De plus, l'épaisseur optimale de la couche absorbante p-CIGS est autour 2.5 µm dans le cas normal pour pouvoir maximiser la génération des porteurs électron-trou dans la zone de charge d'espace, ce caractéristique est étudiée et analysée sous la variation du paramètre géométrique de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS.

Finalement, nous pouvons dire que les caractéristiques de la cellule solaire à base de CIGS dépendent étroitement aux paramètres des couches buffers CdS et ZnS ainsi que aux propriétés de la couche absorbante. Les résultats obtenus par le simulateur SCAPS sont satisfaisants et sont en accord avec les résultats publiés.

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

a) Etudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composées CIGS, CdTe, c-Si ... par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT.

b) Fabriquer des couches minces $Cd_{1-x}Zn_xS$ avec différentes concentration de Zn et les caractériser pour déterminer expérimentalement leurs propriétés structurels, morphologiques, électriques et optiques;

c) Fabriquer la cellule photovoltaïque complète ZnO:Al/$Cd_{1-x}Zn_xS$/CIGS/Mo;

d) Effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à double ou à multi-jonctions en se basant sur la même couche buffer $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Bibliographie

[1] U. P. Singh and S. P. Patra, "Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se2 Solar Cells", Juin 2010.

[2] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla, «Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells», Thin Solid Films, vol. 480, pp. 491–498, Juin 2005.

[3] K. Granath, M. Bodegård, and L. Stolt, «The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells», Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 60, no. 3, pp. 279–293, Janvier 2000.

[4] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, «Development of thin-film Cu(In,Ga)Se2 and CdTe solar cells», Progress in Photovoltaics, vol. 12, no. 2–3, pp. 93–112, 2004.

[5] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, «Novel device structure for Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts», Solar Energy, vol. 77, no. 6, pp. 739–747, Décembre 2004.

[6] Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, «Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer», Solar Energy Materials and Solar Cells, 120 vol. 67, no. 1–4, pp. 267–271, Mars 2001

[7] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, and O. Yamase, «Performance improvement of CIGSbased modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering», Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 67, no. 1–4, pp. 237–245, Mars 2001.

[8] J. Rousset, F. Donsanti, P. Genevée, G. Renou, and D. Lincot, «High efficiency cadmium free Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells terminated by an electrodeposited front contact,« Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, no. 6, pp. 1544–1549, Juin 2011.

[9] C. H. Chang, A. Davydof, B. J. Stanbery, and T. J. Anderson, «Thermodynamic Assessmentof CuIn-Se system and application to the thin film photovoltaics», in Proceedings of the conference record of the 25th IEEE photovoltaics specialists conference, 1996, pp. 849–849, Mai 1996.

[10] Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux : Bilan 2009/2010/201[Enligne], http://www.univ-usto.dz/LMESM/index.html. [Accès : 1 Avril 2014].

[11]. NESLIHAN UZAR; M CETIN ARIKAN, "Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures"; Bull. Master. Sci., Vol. 34,No. 2, April (2011), pp. 287-292

[12] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de physique, paris, (1988).

[13] Peter Y.YU, Manuel Cardona. "Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties". Springer (2001).

[14] J.S. Blakemore. "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide". J. Appl. phys. 53 (10) October (1982).

[15] Francis Levy. "Traité des matériaux (18). Physique et technologie des Semi-conducteurs". Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).

[16] Andre, R, Deshayes, c, Cibert, Le Si Dang, Tatarenko, S, and Saminadayer, K, phys. Rev. B42, 11392 (1990)

[17] R. weil, R. Nkum, E. Muranevich, and L. Benguigui, phys. Rev. Lett. Vol. 62, p 2744, (1989).

[18] Henry Mathieu, "physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Dunod, ISBN 210005654 9, paris (2001).

[19] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).

[20] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India (2005).

[21] Y. Yao, T.Kuroda, D. N. Dirin, A. A. Irkhina, R. B. Vasiliev, and K. Sakoda, "Excitation states of II-VI tetrapod-shaped nanocrystals", Vol. 3, Issue 7 (2013) pp. 977-988

[22] F.Tinjoux, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).

[23] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.

[24] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).

[25] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat ‘’ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur’’ l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes,(2008).

[26] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.

[27] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.

[28] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet,W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.

[29] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.

[30] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.

[31] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) : B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.

[32] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

[33] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat ‘’ Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques’’. Université Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques 2009

[34] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).

[35] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84 (1927) 457.

[36] Cottenier, S. "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kernen Straling sfysica, (2004).

[37] Zaari Halima,"étude ab-initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, $CdFe_2O_4$ et MgB_2", thèse de doctorat, Université Mohammed V, Maroc (2015).

[38] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).

[39] A. Rouabhia, Mémoire de magister, « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe 3 MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn) », UST.Oran (2010).

[40] D.R. Hartree."The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii". Proc.Cambridge Phil Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.

[41] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930)

[42] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.

[43] Kh. HADDADI, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa3.2013, Univ. Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.

[44] W. Kohn, L. J. Sham, self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phy Rev.A. 140 (1965)1133.

[45] Lebga Noudjoud, propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, le β-Sic, thèse de doctorat, université Sétif (2011).

[46] Ouendadji Salima, étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW), thèse de doctorat, université Annaba (2010).

[47] Hajlaoui Chahira,"étude des propriétés structurales et électroniques des nano fils semi-conducteurs III-V", thèse de doctorat, université européenne de Bretagne (2014).

[48] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[49] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J.,D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESSEN, R.(2003).

[50] A.ROUABHIA, Thèse de Magister, "Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe3MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn)". Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).

[51] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[52] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

[53] J.P. Perdew, P. John, Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 1665–1668.

[54] J.P. Perdew, "Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward", *Physica B* **172** (991), 1-6.

[55] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B* **46** (1992), 6671-6687.

[56] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation". *Phys. Rev. B* **48 (**1993) 4978-4978.

[57]J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865-3868.

[58]J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Erratum: Generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.* **78 (**1997), 1396-1397.

[59]A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état ''EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V''. Université Mentouri-Constantine.2006

[60]C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

[61]C. Fiolhais, F.Nogeuira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics,Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1et6.

[62] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures : new developments and applications within a tome-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008

[63] Daoud Khadidja, "propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques", thèse de doctorat, université Sétif (2012).

[64] Frayret Christine, application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes, thèse de doctorat, université de Bordeaux I (2004).

[65] Gerald Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de physique, paris, (1988).

[66] Benabadji Mostafa Kerim, "étude de la stabilité structurale des intermétalliques polaire de type phases de laves YM_2 (M : Ni, Cu, Zn)", thèse de doctorat, université Tlemcen (2013).

[67] M. C . payen, M. P. Teler, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iltrative Minimisation
Techniques for Ab-Initio Total Ennery Calculassions: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev.Mod.Phys.,64,1045-1097 (1992).

[68]H. J. Monkhorst, J. D. Pack,"Special points for Brilloin-zone integrations" phys.Rev . B 16, 1748- 1749 (1977).

[69] Zeitschrift fuer Kristallographie, S.J. Clark,M. D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, "First principles methods using CASTEP", 220(5-6)pp.567-570(2005).

[70] F.D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1994) 5390.

[71] T.H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wavefunction optimization", J. Phys. Chem., 96 (1992) 9768-9774.

[72] N.A. Noor, N. Ikram, S. Ali, S. Nazir, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, J. Alloys Compd. 507 (2010) 35.

[73] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2007.

[74] J.E. Peralta, J. Uddin, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys.122 (2005) 084108.

[75] U. Gangopadhyay, K. Kim, S.K. Dhungel, H. Saha, J. Yi, "Application of CBD-zinc.

[76] Ouendadji, These doctorat - Univ_Badji Mokhtar - Annaba, 2010.

[77] Le photovoltaïque–Module 3 – Fonctionnement et Technologies Novembre 2010 pages 3-6/10.

[78] Mohammed Ouled Ali, "propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu(In,Ga)Se_2 appliquée aux cellules photovoltaïques", Mémoire de magister à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique, Oran, 2010.

[79] D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock, Sol. Energy Mat. Sol. Cells, vol. 281 (1996) 41-42.

Résumé

Ce travail présente une étude théorique dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs). Les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes électroniques, propriétés des liaisons chimiques, les diagrammes de densité d'état électronique totale (TDOS) et les cartes de distribution de charges électroniques de valence), optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, réflectivité, indice de réfraction) ont été calculées avec l'approximation (LDA) pour l'énergie d'échange-corrélation en utilisant le code CASTEP. Les résultats obtenus sont comparables avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

***Mots clés*:** Propriétés optiques et électriques, CASTEP, LDA, DFT, méthode du Pseudo potentiel - ondes planes.

Abstract

This work presents a theoretical study within the formalism of density functional theory (DFT) with pseudopotentials (PPs) and plane waves (PWs) approach. The structural, electronic (electronic of band structure, properties of chemical bonds, total density of states (TDOS), optical (dielectric function, absorption coefficient, reflectivity, refractive index) were calculated with (LDA) for energy exchange correlation using CASTEP code. The obtained results were compared with available experimental and theoretical ones.

Keywords: electronic and optical properties, CASTEP, LDA, DFT, pseudo-potential, Plane wave (PW),

ملخص

هذا البحث يقدم دراسة نظرية في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) اضافة الى نظريات الكمونيات الكاذبة (PPs) و الامواج المستوية (PWs) الخصائص البنيوية (مستويات الطاقة الإلكترونية، خصائص الروابط الكيميائية، الكثافة الكلية للحالات الالكترونية (TDOS)، الضوئية (معامل العزل ، معامل الامتصاص، انعكاسية، معامل الانكسار) تم حسابها باستعمال تقريب (LDA) لطاقة التبادل-الارتباط ببرنامج (CASTEP). تم مقارنة النتائج مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة.

***الكلمات المفتاحية* :** CASTEP، DFT، الامواج المستوية(PW)، الكمون الكاذب(PW)