

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE: SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE: PHYSIQUE
OPTION: PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Yassine Bouaichaoui

Intitulé

**Etude des propriétés fondamentales des
matériaux chalcopyrites.**

Application à la conversion photovoltaïque

Soutenu le: 00/06/2017

Devant le jury composé de:

Salima Saib	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Présidente
Miloud Ibrir	(MCA) Université Med Boudiaf – M'sila	Rapporteur
Moufdi Hadjab	(Attaché de recherche) U.D.C.M.A – Sétif	Co-rapporteur
Bahri Deghfel	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE: SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE: PHYSIQUE
OPTION: PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Yassine Bouaichaoui

Intitulé

**Etude des propriétés fondamentales des
matériaux chalcopyrites.**

Application à la conversion photovoltaïque

Soutenu le: 00/06/2017

Devant le jury composé de:

Salima Saib	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Présidente
Miloud Ibrir	(MCA) Université Med Boudiaf – M'sila	Rapporteur
Moufdi Hadjab	(Attaché de recherche) U.D.C.M.A – Sétif	Co-rapporteur
Bahri Deghfel	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents
qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous
mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma
reconnaissance et ma gratitude.*

*A mes frères, à mes sœurs.
et grande famille Bouaichaoui.*

*A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à
maintenant surtout les enseignants du département
Physique.*

*A tous mes amis,
et groupe physique solide.*

Yassine Bouaichaoui



Remerciements

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

Je remercie mon encadreur Monsieur MILOUD IBRIR, maître de conférences à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, et mon co-rapporteur MOUFDI HADJAB qui malgré ses nombreuses occupations, à dispenser sans compter son temps et ses conseils pour l'élaboration du mémoire.

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Monsieur IBRIR Miloud, maître de conférences à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, MCA DAGHFEL BAHRI, d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du département de physique.

BOUAICHAOUI YASSINE

Dédicace	
Remerciement	
Sommaire	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction	3
I.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	3
I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	4
I.4. Approximations et de Hartree-Fock.....	5
I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	7
I.5.1. L'approximation de Thomas-Fermi	7
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
I.5.3. Les équations de Kohn-Sham	8
I.6. Formulation d'échange-corrélation.....	9
I.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	9
I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I.6.4 Le formalisme de l'approximation mBJ	11
I.7. Les méthodes des calculs des structures de bandes.....	12
I.8. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) 13	
I.8.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	13
I.8.2 Principe de la méthode LAPW.....	15
I.8.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	17
I.8.4 Le concept de la méthode FP-LAPW	17

I.9 Le code de calcul Wien2K	18
I.9.1 L'initialisation	19
I.9.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	19
I.9.3 Détermination des propriétés	20
I.10 Conclusion	20
I.11 Références bibliographiques du Chapitre I.....	21

Chapitre II Généralités sur les matériaux chalcopyrites

II.1 Introduction	23
II.2 Les matériaux chalcopyrites.....	23
II.3 Structure des matériaux chalcopyrites.....	24
II.3.1 Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS).....	25
II.3.2 Les chalcopyrites	25
II.4 les avantages des matériaux chalcopyrites	26
II.5 Structure cristalline de CuInSe ₂ et CuGaSe ₂	27
II.6 Généralités sur les éléments de base.....	28
II.7 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites.....	30
II.8 L'applications des matériaux chalcopyrites CuInSe ₂ et CuGaSe ₂ dans une cellule photovoltaïque.....	32
II.9 Conclusion.....	33
II.10 Références bibliographiques du Chapitre II	34

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Introduction	35
III-2-Details des calculs	35

III.3. Propriétés structurales	37
III.4 Propriétés électroniques	40
III.4.1 La structure de bande d'énergie	40
III.4.2. Densité d'états	42
III.5 Propriétés optiques	44
III.5.1 Fonction diélectrique	44
III.5.2 Autre grandeurs optiques $n(\omega)$, $\alpha(\omega)$ et $R(\omega)$	47
III.5.2.1 Indices de réfraction $n(\omega)$	47
III.5.2.2 Coefficient d'absorption $a(\omega)$	48
III.5.2.3 Réflectivité optique.....	49
III.6 Conclusion.....	50
III.7 Références bibliographiques du Chapitre III	51
Conclusion générale	52

Liste des figures

	<i>page</i>
Fig. II.1 Diagramme de substitution Cationique	24
Fig. II.2 structure Sphalérite.....	25
Fig .II.3 structure chalcopyrite.....	26
Fig .II.4 Energies de bande pour différentes semi-conductrices chalcopyrites en fonction paramètre cristallin { a }.....	27
Fig.II.5 Structures cristallographiques du Cu(In-Ga)Se ₂	29
Fig .II.6 Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque a base du CIGS.....	33
Fig .III.1 Structure chalcopyrite des matériaux CuInSe ₂ et CuGaSe ₂	36
Fig . III.2 Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du rapport c\ a pour CuInSe ₂	38
Fig .III.3 Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du rapport c\ a pour CuGaSe ₂	38
Fig .III .4 Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume pour CuInSe ₂	39
Fig .III. 5 Variation de l'énergie totale E(Ryd) en fonction du volume pour CuGaSe ₂	39
Fig .III .6 Structure de bandes de CuInSe ₂ obtenue LDA.....	41
Fig .III.7 Structure de bandes de CuGaSe ₂ obtenue avec mBJ	41
Fig . III.8 Densité d'états totale et partielle de CuInSe ₂ obtenue par l'approximation mBJ	43
Fig .III.9 Densité d'états totale et partielle de CuGaSe ₂ obtenue par l'approximation mBJ	44
Fig .III.10 la fonction diélectrique réelle de CuInSe ₂ et CuGaSe ₂	45
Fig .III.11 la fonction diélectrique imaginaire de CuInSe ₂ et CuGaSe ₂	46
Fig .III.12 l'indice de réfraction n(ω) de CuInSe ₂ et CuGaSe ₂	48
Fig .III.13 Le coefficient d'absorption α(ω)	49
Fig .III.14 La réflectivité de CuInSe ₂ et CuGaSe ₂ dans la phase chalcopyrite.....	50

Liste des tableaux

Tableau II.1 : valeurs de paramètres de mailles de la littérature	27
Tableau II.2 : Quelques valeurs des grandeurs physico-chimiques des éléments	28
Tableau II.3 : la valeur des grandeurs électrique des matériaux $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$	32
Tableau III.1 : Paramètres structuraux des chalcopyrites CuInSe_2 et CuGaSe_2	40
Tableau III.2 : Les valeurs de l'énergie de gap pour les deux matériaux considérés.....	42
Tableau III.3 : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, des indices de réfraction $n(0)$ et des réflectivités $R(0)$ des composés CuInSe_2 et CuGaSe_2	47

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques et optiquesetc.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés physiques et optiques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories

- ▶ Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus
- ▶ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- ▶ Les méthodes *ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger

En effet, on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience

réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

L'objectif essence de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs CuGaSe_2 et CuInSe_2 de type I-III-IV₂ dans la structure chalcopyrite. Ces matériaux avec un potentiel immense pour les applications technologiques.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres ; le premier chapitre est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* Wien2K utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW.

Le deuxième chapitre présente une recherche bibliographique, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrit leurs propriétés physiques générales.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs des propriétés structurales (les paramètres de maille, le paramètre interne, le module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, l'indice de réfraction, Coefficient d'absorption et la réflectivité optique) pour les composés ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 dans la phase chalcopyrite.

Chapitre I

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger, une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue, le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équations de Schrödinger, malheureusement les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est considérée comme logique de toutes les études quantitatives, alors peuvent être déterminées les propriétés physiques d'un système constitué d'électrons et de noyaux il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation: l'opérateur Hamiltonien H, l'énergie totale E et la fonction d'onde ψ .

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien totale d'un système est l'auteur de l'énergie cinétique tous les particules est l'énergie L'interaction entre les particules.

L'hamiltonien d'un système écrire se la forme:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I-2)$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{eN} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{NN} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (I-3)$$

e: la charge de l'électron.

m: la masse de l'électron.

M_k : la masse du noyau k.

r: définit la position de l'électron.

R: définit la position du noyau.

Z_k, Z_e : les nombres atomiques des noyaux.

i et k indiquent les électrons, M_k et Z_k sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, r_{ij} , r_{ik} et R_{kl} sont respectivement les distances électron/électron, électron/noyau et noyau/noyau.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La solution générale de l'équation de Schrödinger est impossible parce que il contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de $5 \cdot 10^{22}$ atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à $2 \cdot 10^{24}$. Dans ce cas il faut envisager différentes niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes, Cette approximation basé sur négligence du mouvement des noyaux à partir des électrons se basant sur la différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons $M_n \gg m_e$, Alors que la vitesse des électrons est plus grande que la vitesse du noyau [1].

Alors $V_{NN} = \text{Cte}$, et $T_N = 0$, donc définit un nouvel hamiltonien:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I-5})$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{I-6})$$

Ce dernier problème ne peut être résolvant par la méthode mathématique connu, alors en utilisant une autre approximation de l'approximation que l'on appelle L'approximation de Hartree-Fock .

I.4. Approximations et de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux[2]. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-7})$$

$$\text{Avec : } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-8})$$

Et $V(\vec{r}_i)$ donne par la formule suivant :

$$V(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-9})$$

Où:

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I-10})$$

$U(\vec{r}_i)$: Le potentiel de Hartree

L'équation (I-8) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{I-11})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

Et écrie la fonction d'onde du système électronique d'un produit de fonction d'onde à la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I-12})$$

Et l'énergie totale de système se la forme:

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{I-13})$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (\text{I-14})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrié comme:

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(\sigma) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-15})$$

La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-16})$$

Pour corriger ce défaut, Fock [3], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-17})$$

Où : N le nombre de électron.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: le facteur de normalisation.

I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn ont été élaborées en 1927 par Thomas [5] et Fermi [6] qui

calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de densité électronique [7].

I.5.1. L'approximation de Thomas-Fermi

En 1927, Thomas-Fermi a inventé l'énergie totale du gaz à la densité d'électrons non homogène en fonction d'électrons homogène de gaz connue [8, 9]. Après avoir fait plusieurs divisions dans la région Perliions, Lorsqu'il est à la dernière division est considérée comme une densité électronique fixe Dans chacune des régions perlon divisé.

L'énergie totale du système se constitue par :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} \quad (\text{I-18})$$

La densité électronique et donne par la relation :

$$\rho = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{I-19})$$

p_F : est l'impulsion de Fermi du système

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT et basée sur les théorèmes Hohenberg et Kohn. Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) [8] sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

a. Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E , est une fonctionnelle unique de la densité des particules par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné:

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I-20})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | V_{ext} + T | \varphi \rangle \quad (\text{I-21})$$

T : l'énergie cinétique

V: l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

$F[\rho]$: représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho) \quad (\text{I-22})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

I.b. Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental, La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I-23})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie (ρ), et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [9] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_i décrit un système à N électrons sans interaction et soumis à un potentiel à effectif V_{eff} (\vec{r}). Ces équations ont pour objectif la détermination des fonction d'ondes électronique ψ_i qui minimisent L'énergie totale, les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrodinger d'une manière auto-cohérente, l'équation est donnée par [9]:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-24})$$

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

$$\Sigma V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I-25})$$

L'équation de Schrodinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme:

$$[-\hbar/2m\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

Où le potentiel effectif est de la forme:

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (I-27)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I-28)$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I-29)$$

Donc, les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme:

$$H\psi_i(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (I-30)$$

I.6. Formulation d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{XC} peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (I-31)$$

ε_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, donc le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation.

I.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (I-32)$$

Où:

$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Où le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est obtenu par l'équation (I.34).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \quad (I.33)$$

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.34)$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle ε_{XC}^{LDA} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (I.35)$$

Où:

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

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

La LDA ainsi construite, est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, comme le montre le tableau suivant [16].

I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle est moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du

gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (I.36)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$: étant la fonction d'échange et de corrélation. Et si on tenant compte de spin, l'équation (I.37) s'écrit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}] \quad (I.37)$$

Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes, on peut citer comme exemple celles de *Perdew et al.* (1992), et *Perdew et al.* (1996). Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* et *Perdew* [17-20].

I.6.4 Le formalisme de l'approximation mBJ

Cette dernière catégorie correspond à l'utilisation d'une approximation semi-locale à un potentiel atomique de change exact et un terme de dépistage. Récemment, *F. Tran* et *P. Blaha* ont développé un potentiel local appelé le potentiel modifier de *Becke-Johnson* (mBJ), ce qui est probablement le premier potentiel local qui donne bandes d'énergie combler les lacunes d'expérimenter. Le potentiel de l'approche mBJ-LDA comme il est proposé par *F. Tran*, est une version paramétrée du potentiel optimisé de *Becke* et *Johnson* (BJ) dans le but à reproduire la forme de l'échange exact d'atomes, dans lequel l'énergie de corrélation LDA est ajoutée. L'échange-corrélation de *Becke-Johnson* modifier, E_{XC}^{mBJ} est proposé comme la suite [21-24]:

$$E_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c \left(E_x^{BR}(r) + (3 - 2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \right) + E_c^{LDA} \quad (I.38)$$

Où: c est un nombre fractionnaire réel, E_x^{BR} c'est l'énergie potentielle d'échange de *Becke* et *Roussel* (BR), $\tau_{\sigma}(r)$ c'est la densité d'énergie cinétique et $\rho_{\sigma}(r)$ c'est la densité électronique [24,25].

La valeur de c est calculée auto-cohérente en utilisant l'équation (I.40);

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.39)$$

Où: γ (constant avec une valeur de -0.012) et $(\beta = 1.023\sqrt{a_0})$ sont deux paramètres indépendants, et $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{m}$, est le rayon de Bohr. Par conséquent, le potentiel mBJ-LDA est basé sur un potentiel approximatif de *Slater* (comme approximation locale de *Hartree-Fock*) et un terme de filtrage de la densité, son gradient, et le Laplacien et la densité d'énergie cinétique comme entrée. La force des divers termes est déterminé à partir d'une moyenne de $(\nabla\rho/\rho)$ et donc pas d'entrée spécifique est nécessaire. De ce point, le formalisme de la mBJ-LDA, ce n'est pas une méthode semi-empirique, mais un Procédé de potentiel semi-local [24].

I.7. Les méthodes des calculs des structures de bandes

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types:

- 1- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- 2- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- 3- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [26-27], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [27-28] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [29] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [30,31] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [32]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.8. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [33-35]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.8.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave). Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I.1).

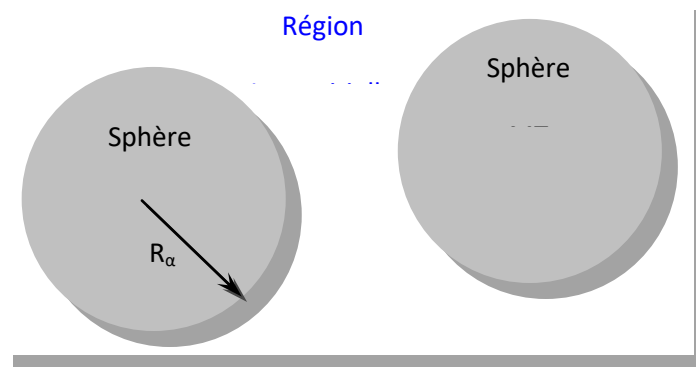


Fig. I.1 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.40})$$

Où, Ω : Le volume de la cellule. C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$: est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.41})$$

Où:

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.42) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [36].

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{I.42})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW's).

Les fonctions APW's sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l R_\alpha$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.38). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la

valeur de $U_\alpha R_\alpha$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [37] et par *Andersen* [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.8.2 Principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.43})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.44})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I.45})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [38] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [39] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note:

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

I.8.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

I.8.4 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW*) [40] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.46})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.47})$$

La méthode FP-LAPW, développée par l'équipe de Schwarz, [41] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies

de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I.5), sont décrits par différents types de bases:

- **Région I:** Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- **Région II:** Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « *cut-off* » $R_{mt} \times K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste ($FP = Full Potential$) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo potentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul [42].

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FPLAPW [43].

I.9 Le code de calcul Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [50-55].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [56], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [43]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

I.9.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent:

- **NN**: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART**: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY**: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEM**: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSART**: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

I.9.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: il calcule les états et les densités de coeur.
- **MIXER**: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

I.9.3 Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

I.10 Conclusion

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

Ce chapitre, est consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Comme nous avons vu les approximations de bases (l'approximation de Born-Oppenheimer et de Hartree – Fock) pour alléger l'équation de Schrödinger. Ainsi que nous avons mentionné les deux importantes approximations: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) utilisé par la DFT. On termine ce chapitre par une illustration du code Wien2K, qui s'installe dans le seul système d'exploitation Linux, où la méthode (FP-LAPW) est implémentée dans ce code.

I.11 Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [3] V. Fock, *Z.Phys.* 61, 126 (1930) 795.
- [4] *American Mineralogist*, Volume 61, pages 996-1N0, 1976
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23(1927) 542.
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928)73.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* 136 (1964)864.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [13] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] D. Vanderbilt, *European Winter School: state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science*, 2001.
- [17] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and
- [18] C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [21] F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [22] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [23] A. D. Becke, and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [24] Tilak DAS, “ Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials“, Thèse De Doctorat, Université De Nantes, (2012).
- [25] A. D. Becke, and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [26] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [27] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [29] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [30] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [31] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

- [32] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967)
- [33] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [34] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [35] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [36] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [37] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [38] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [39] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [41] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [42] Badr-Eddine Nabil BRAHMI, thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2013).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, «WIEN2k», Vienna University of Technology (2001).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [46] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [47] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [48] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [49] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna (1997).
- [51] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [52] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [54] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [55] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna (1997).

Chapitre II

Généralités sur les matériaux chalcopyrites

II.1 Introduction

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe I-III-VI₂ de type chalcopyrite, sont des semi-conducteurs qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite, ces matériaux richissent de leurs propriétés physiques et chimiques. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient optique et leurs bande interdite directe confère, ces composés ont utilisant dans les applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes et les photo-détecteurs) [1].

II.2 Les matériaux chalcopyrites

A température ambiante les composés de type I-III-VI₂ avec I, III, et VI représentant des éléments dans les colonnes du tableau périodique) avec I = Cu, Ag, Au - III = In, Ga, Al et VI = Se, S, Te, se cristallisent dans la phase chalcopyrite. en général les matériaux chalcopyrite ABX₂ sont: CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGaTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂, AgAlS₂, AgAlSe₂, AgAlTe₂. Les composés chalcopyrite les plus importants pour les applications photovoltaïques sont: CuInSe₂, CuInS₂ et CuGaSe₂ et CuGaSe₂, ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand de l'ordre 10⁵ cm⁻¹. Dans certaines conditions expérimentales, des nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (dite aussi zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne VI, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes, cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous :

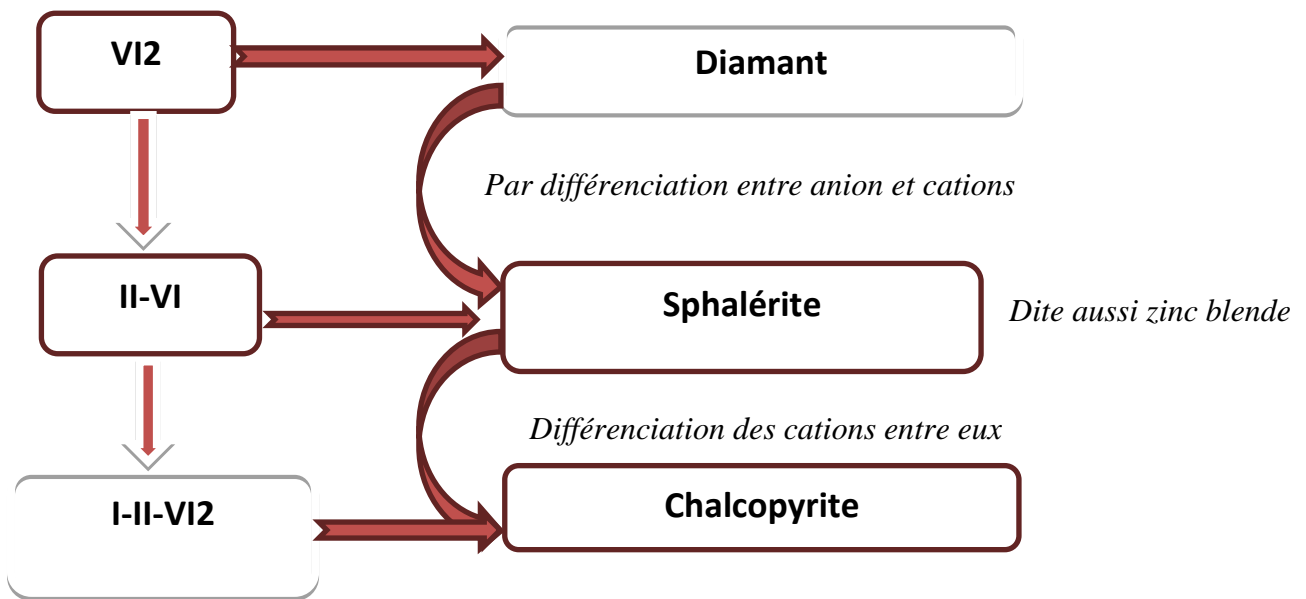


Fig. II.1 Diagramme de substitution Cationique

II.3 Structure des matériaux chalcopyrites

Les matériaux semi-conducteur ternaire de type chalcopyrite I-III-VI₂, Ils sont constitués de trois éléments : les éléments de troisième colonne tel que indium ou gallium, le cuivre (un métal de transition) et les chalogène sélénium ou soufre, sont des matériaux cristallisent dans le groupe spatial I42d de type quadratique $a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La structure des chalcopyrites est une sur structure de la structure zinc blende (ZnS), en doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite.

Dans les cristaux de chalcopyrite plus réel, le rapport c/a est approximativement égal à deux, alors que dans une structure idéale chalcopyrite, le rapport de l'unité c la longueur des cellules à un est égal à deux. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec SP³ obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents. Les semi-conducteurs ternaires se présentent sous deux formes allotropiques deux formes allotropiques qui sont:

II.3.1 Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS)

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure 2. Dans cette structure les cations (atomes de Cu et In ou Ga) sont repartis au hasard sur les sites du réseau

et les anions (atome de Se, S, Te) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Le groupe d'espace associé à cette structure est F43m.

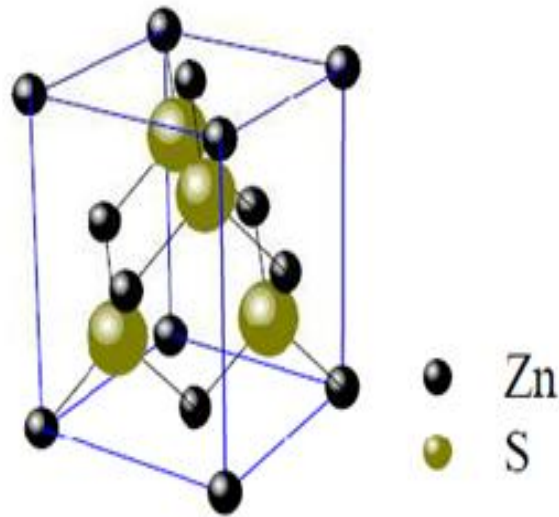


Fig. II. 2 structure Sphalérite

II.3.2 Les chalcopyrites

Les composés ternaires de type I-III-VI₂ stabilisent dans la structure chalcopyrite dans une température ambiante, cette structure appartient au système quadratique présentée sur la figure II.3.

Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quand à l'atome de (Se, S, Te), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium ou galium.

Les groupes d'espace de la chalcopyrite sont:

- Chalcopyrite CuFeS₂ I 42d 4 2m
- Eskebornite CuFeSe₂ I 42d 4 2m
- Gallite CuGaS₂ I 42d 4 2m
- Roquesite CuInS₂ I 42d 4 2m
- Lenaite AgFeS₂ P 42mc 4mm
- Laforetite AgInS₂ I 42d 4 2m

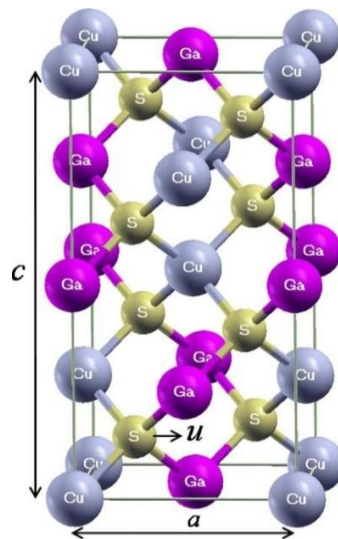


Fig. II.3 structure chalcopyrite

II.4 les avantages des matériaux chalcopyrites

Les principaux avantages de ces matériaux semi-conducteurs ou ses structures chalcopyrites ont les suivants :

- 1- Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2- les composé CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaSe_2 et CuGaS_2 avec une grande absorption.
- 3- Sont des semi-conducteurs à gap direct.
- 4- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ces semi-conducteurs et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [2,3]
- 5- Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS , qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires.

On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

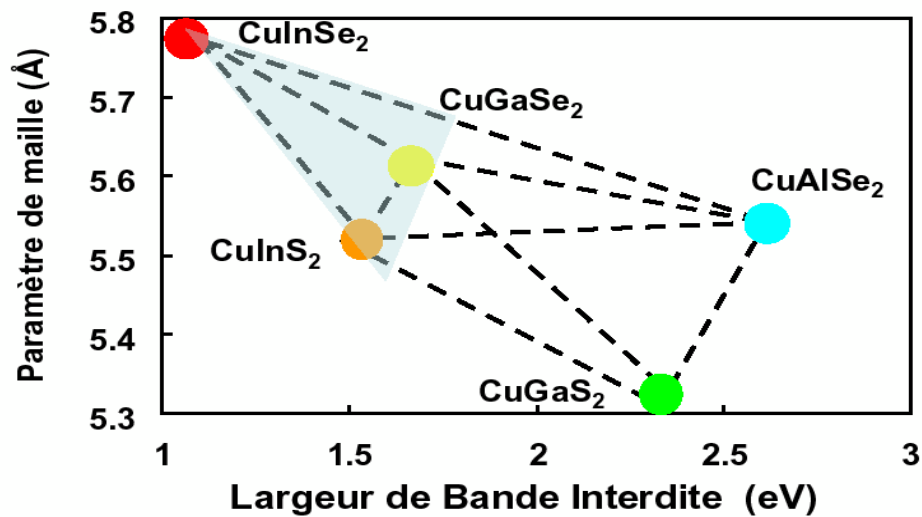


Fig. II.4 Energies de bande pour différentes semi-conductrices chalcopyrites en fonction du paramètre cristallin 'a' [4]

II.5 Structure cristalline de CuInSe₂ et CuGaSe₂

Le CuInSe₂ et CuGaSe₂ est une des composés ternaire (trois éléments) de famille (I-III-VI₂), et cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique de type chalcopyrite appartenant au groupe spatial I24d correspondant à la superposition de deux structures zinc-blende avec une maille unitaire à face centrée, Le tableau I-1 présente les paramètres cristallins c, a, c/a de composés ternaires CuInSe₂ et CuGaSe₂:

composé	a(Å)	c(Å)	c/a	Références
CuInSe ₂	5.78	11.55	1.998	[5]
	5.733	11.40	1.988	[6]
CuGaSe ₂	5.61	11.00	1.961	[5]
	5.356	10.435	1.948	[7]

Tableau II.1 valeurs de paramètres de mailles de la littérature

- La structure chalcopyrite de la forme tétragonale est caractérisée par l'alternance des atomes de Cu et d'In ou Ga. Chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et d'In ou Ga, tandis que chaque atome de Cu et d'In ou Ga est entouré par quatre atomes de Se [8].

- La longueur de la liaison Cu-Se est de 2.43 Å et celle de In-Se est de 2.57 Å [8].
- Le passage de la structure sphalérite à la chalcopyrite provoque une diminution de symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-chalcogène et anion est donné par [9].

$$R_{\text{Cu-Se}} = [u^2 + (1 + (c/2a)^2)/16]^{1/2}a$$

$$R_{\text{In-Se}} = [(u-1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2)/16]^{1/2}a$$

- Le déplacement u de l'anion de sa position idéal dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$U = 1/4 + (\alpha/a^2) \text{ avec}$$

$$\alpha = R_{\text{Cu-Se}}^2 - R_{\text{In-Se}}^2$$

II.6 Généralités sur les éléments de base

Dans le tableau II. 2, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga, et Se, utilisés dans la synthèse de matériaux CuInSe_2 et CuInSe_2 :

Grandeurs	Cu	Ga	In	Se
Masse atomique (g)	63.546	69.723	114.82	78.96
Densité à 300 K (g/cm^3)	8.96	5.907	7.31	4.79
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1084	29.9	156.76	221
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2567	2403	2073	685
Conductivité électrique ($10^6/\text{cm}\Omega$)	0.596	0.0678	0.116	10^{-12}
Conductivité thermique (W/cmK)	4.01	0.406	0.816	0.02
Chaleur de fusion (KJ/mol)	13.05	5.59	3.263	6.69
Potentiel d'ionisation (1^{er})(eV)	7.726	5.999	5.786	9.75
Température critique ($^{\circ}\text{K}$)	5421	7620	6730	1757

Tableau II.2 Quelques valeurs des grandeurs physico-chimiques des éléments [10]

- Les coordonnées des différents atomes (Cu, (In-Ga) et Se) dans la maille élémentaire de CuInSe_2 et CuGaSe_2 Nous présentons dans le tableau suivant :
- **Cu:** $(0, 0, 0), (1/2, 0, 1/4)$
- **In-Ga:** $(1/2, 1/4, 0), (0, 1/2, 1/4)$
- **Se :** $(3/4, 1/4+u, 1/8), (1/4, 3/4-u, 1/8)$

Nous présentons dans la fig. la structure de matériaux chalcopyrite :

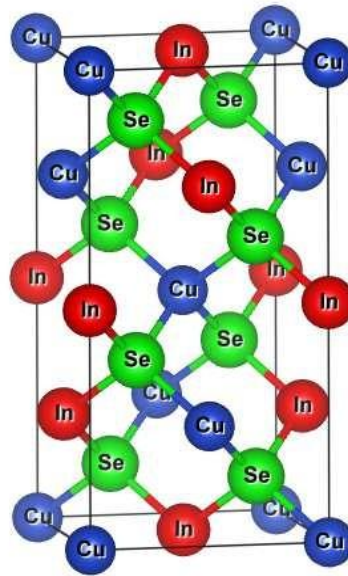


Fig II.5 Structures cristallographiques du Cu(In-Ga)Se_2

Dans le cas du CuInSe_2 , les cations Zn^{2+} de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu^+ et In^{3+} et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe_2 .

La structure sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques. La structure chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille Selon la direction $[0\ 0\ 1]$, et la symétrie de la structure passe de cubique à une quadratique (Deux mailles de zinc-blende), dans laquelle chaque plan (001) est constitué d'un réseau ordonné de Cu^+ et In^{3+} . La présence de deux cations différents induit une Légère déformation de la structure par rapport à la structure ZnS-blende, et le rapport c/a est Donc différent de 2.

II.7 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites.

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Le coefficient d'absorption de CuInSe_2 et CuGaSe_2 sont plus élevés comparés aux autres matériaux (CdTe , GaAs , a-Si : H , mono- Si et CdS).

Le CuInSe_2 est un semiconducteur à bande interdite directe [11], donc le coefficient d'absorption suit la relation:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (\text{II.1})$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite et A est une constante.

Une gamme des valeurs de 0.81 à 1.04 eV pour l'énergie de la bande interdite a été rapportée [12]. Le problème de la détermination précise de E_g a été principalement attribué à la non-homogénéité des mesures sur l'échantillon, puisqu'il n'était pas facile d'établir des mesures directes de transition sur les échantillons volumiques, car le coefficient d'absorption est très grand. Ce problème a été résolu en réduisant l'épaisseur des échantillons jusqu'à quelques microns, le résultat de E_g obtenu était similaire à celui des couches minces donnant une valeur de E_g égale à 1.01 ± 0.001 (eV) à la température ambiante. La variation de E_g avec la température suit la relation suivante:

$$E_g = E_g(T_0) - \frac{aT}{b+T} \quad (\text{II.2})$$

où T_0 est la température ambiante, a et b des constantes.

Généralement les propriétés optiques dépendent considérablement de l'indice de réfraction complexe, ce dernier est donné par la relation suivante:

$$n_c = n - ik \quad (\text{II.3})$$

Où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction, ces paramètres ont été étudiés pour le cas d'un monocristal et des couches minces en utilisant la technique d'ellipsométrie et d'angle d'indice multiples et les mesures de transmission-réflexion à indice normal.

Les composés ternaires I-III-VI₂ de formule ABC_2 , ont une structure cristalline constituée d'un sous réseau anionique (Se^{2-}) et d'un sous réseau cationique (Cu^+ , In^{+3}).

La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, elle présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stoechiométrie.

Cu(In,Ga)Se₂ peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stoechiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p, un déficit en sélénium conduira au type n. Ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers. Les semiconducteurs non stoechiométriques connus ont généralement un caractère semi-métallique, peu propice à un effet photovoltaïque. Le fait que le Cu(In,Ga)Se₂ soit un matériau extrêmement performant témoigne, selon la découverte récente, de la formation de défauts complexes électriquement inactifs, comme (2V_{Cu} + In_{Cu}), possédant de faible énergie de formation, qui accommodent les écarts à la stoechiométrie sans pénaliser les performances. Le cuivre est de ce fait faible dans ces matériaux, ce qui explique les mécanismes d'autoréparation, observés après le bombardement électronique, qui en font l'un des semiconducteurs les plus résistants aux radiations connus actuellement.

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont des semi-conducteurs possédant, respectivement, des gaps directs de 1.0 eV et 1.68 eV [6]. Cette différence est majoritairement liée à une différence du minimum de la bande conduction (E_C). Le CIGS est une alternative solide à ces deux matériaux.

Les matériaux ternaires I-III-VI₂ sont profondément influencés par l'existence des niveaux *d* du métal noble à proximité de la bande de valence. La distribution électronique des atomes pour les composés CuInSe₂ et CuGaSe₂ sont respectivement:

- Cu: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁹
- In: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p¹
- Ga: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁹
- Se: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁴

Nous avons ainsi résumé dans le tableau suivant les valeurs des grandeurs électriques usuellement rencontrés dans la littérature dans le cas de monocristaux de CuInSe₂ et CuGaSe₂ ;

Le Matériau	Conductivité, s.cm ⁻¹	Mobilité, cm ² .v ⁻¹ s ⁻¹	Densité de porteurs, cm ⁻³
CuInSe₂ Type p Type n	0.02-0.3 0.1-5	10-100 300-800	10 ¹⁴ -10 ¹⁸ [13] 5.10 ¹⁵ -10 ¹⁷ [14]
CuGaSe₂ type p type n	2.4 0.96-1.64	4.1-24 68.4-89	(1.5-18.0).10 ¹⁸ [15] ≈10 ¹⁷

Tableau II.3 la valeur des grandeurs électrique des matériaux CuInSe₂ – CuGaSe₂

La valeur optimale d'E_g dépend de plusieurs facteurs, du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension [1].

II.8 L'applications des matériaux chalcopyrites CuInSe₂ et CuGaSe₂ dans une cellule photovoltaïque

La figure II.6 montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque en hétérojonction à base de CIS. Comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessous (cas du CIS). Il existe six éléments principaux dans la cellule solaire en couches minces, à savoir:

- 1- Le substrat: le plus utilisé est le verre sodé; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- 2- Un contact ohmique inférieur : souvent le Molybdène (Mo)
- 3- Une couche absorbante : dans le cas présenté, le CuInSe₂ ou CuInSe₂, de type p
- 4- Une couche tampon : souvent le CdS, ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface (CdS/CuInS₂) que se situe la jonction p-n
- 5- Un oxyde transparent conducteur (OTC): ITO, ZnO.
- 6- Un contact ohmique supérieur (grille métallique): Ni-Al, à ceux-ci on ajoute par fois une couche anti-réflexion (MgF₂). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard, et ils doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

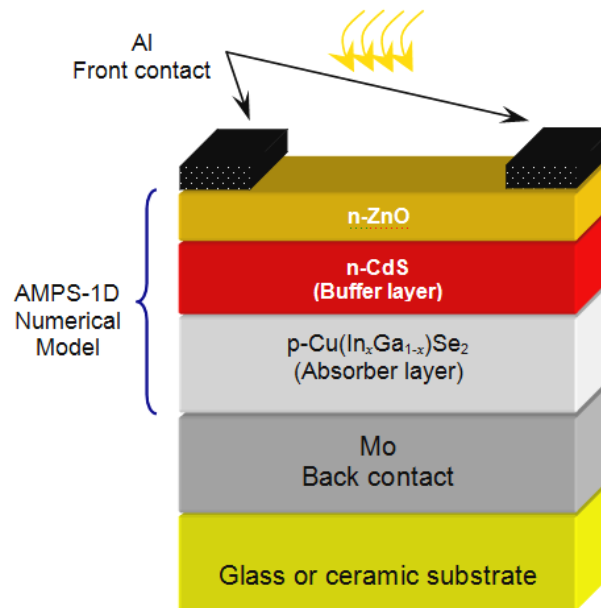


Fig. II.6 Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque à base du CIGS

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre on a abordé quelques généralités concernant les matériaux chalcopyrites, ses structures cristallines, ses avantages, ainsi que ses utilisations dans les domaines d'actualité. Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans des plusieurs domaines et applications et, surtout en cellule photovoltaïque, soit dans les cellules solaire à base des couches minces (Thin film Solar cells) comme le cas de Cu-III-VI_2 ou bien comme des matériaux absorbants dans des cellules solaire multijonction (MJ solar cells) concernant la famille de III-III-V_2 .

II.10 Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] L. L.Kazmerski, Nuovo Cimento, D2, 2013 (1983).
- [2] C. Rincon, R. Marquez, J. Phys. Chem. of Sol., 60 (1999) 1865.
- [3] H. Takenoshita, T. Nakau, Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 1333.
- [4] A. Benaldjia, O. Guellati, W. Bounour, M. Guerioune, M. Ali-Rachedi, A. Amara, et al., International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 17(2008)53–56.
- [5] Landolt-Börnstein, in Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semi-conductors, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [6] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, et V. E. Borisenko, Physical Review B 85 (2012) 205201.
- [7] J.E. Jaffe and A. Zunger, Physical Review B 29, Number 4(1984) 1982
- [8] J.E. Jaffe, A. Zunger, J. Phys. Chem. Sol. 64 (2003) 1547.
- [9] C. Calderon, G. Gordillo, E. Romero, W. Bolaños, and P. Bartolo-Pérez, Phys. Stat. Sol.
- [10] M. Ouled Ali, Mémoire de Magister, l'école normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran (2010)
- [11] H. Neumann, Sol. Cells 16 (1986) 317.
- [12] SATOUR Fatima Zohra , thèse de doctorat, Université Ferhat Abbès- Sétif (2012)
- [13] S. Wasim, Solar Cells 16, (1986) 289-319. [
- [14] C. Guillé, Herrero, J. Appl. Phys. 71, (1992) 5479.
- [15] M. Rusu, P. Gashin, A. Simashkevich, Solar Energy Materials & Solar Cells 70, (2001) 175186.
- [16] U. Rau, H.W. Schock, "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges", Appl. Phys. A, Vol. 69, pp. 131–147, 1999

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

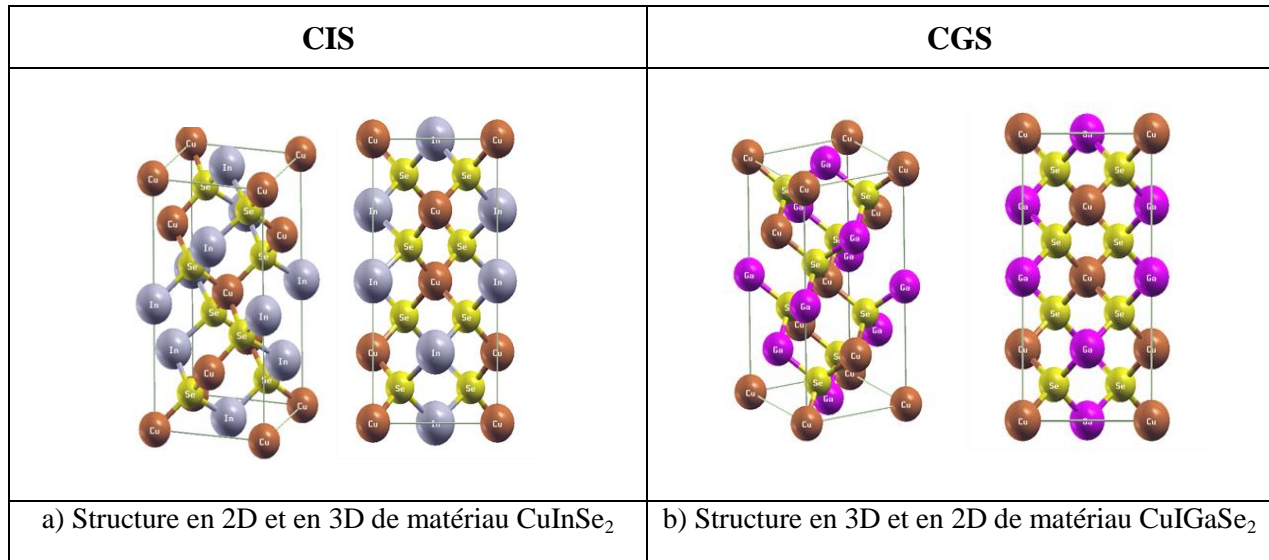
Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (paramètres de réseau, le paramètre interne, le module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes et densité d'états électronique) et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction) des composés CuInSe₂ et CuGaSe₂ dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

III.2 Détails des calculs

CIS et CGS sont des composés ternaires de la famille I-III-IV₂ qui peuvent se cristalliser souvent dans la structure chalcopyrite (voir la Fig. 1) avec un caractère de liaison tétraédrique [1, 2]. Le group d'espace associé à cette structure est I42d.

Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul WIEN2K [3] utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW [4], basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à pression de 0 GPa et de température de 0 K. L'approximation (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [5] et la version modifiée de l' mBJ (modified Becke-Johnson) sont utilisées pour l'énergie d'échange- corrélation. Les calculs sont semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé).

Avant de lancer des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul, en général, il y a deux ajustements à effectuer: la taille de la base d'ondes planes par le choix du $\text{cut}_{\text{off}} E_c$ qui permet une approximation correcte des fonctions propres et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Fig. III.1 Structures chalcopyrite des matériaux CuInSe₂ et CuGaSe₂

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un $\text{cut}_{\text{off}} I_{\text{max}} = 6$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Dans ces calculs, on a utilisé un rayon R_{MT} pour le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium égal à 2.0, 2.2, 2.05 et 2.1 ua, respectivement. On a choisi les états 1s 2s 2p 3s comme étant des états du cœur pour le cuivre, et les états 3p 3d 4s comme étant des états de valence. Pour l'indium et le gallium, on a choisi les états 1s 2s 2p 3s 3p 4s 4p comme étant les états du cœur et les états 4d 5s 5p comme étant les états de valence, Ainsi, on a choisit les états 1s 2s 2p 3s 3p comme étant des états du cœur pour le sélénium, et les états 3d 4s 4p comme étant des états de valence. On a pris le paramètre le $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}} = 8$, K_{point} (optimisation des paramètres structuraux) = 1000 et K_{point} (calcul des propriétés optiques) = 2000, où R_{MT} est le rayon minimum de la sphère atomique et K_{max} est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque. Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{\text{max}} = 14$. Tandis qu'on a estimé le nombre total des points spéciaux K dans la zone irréductible de Brillouin IZB en répétant le calcul avec différents points, on a trouvé la convergence de calcul, qui correspond à $K_{\text{spéciaux}} = 10$ points.

III.3 Propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau a et c prises au voisinage de la valeur expérimentale, Les valeurs de l'énergie, ainsi obtenues, ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944)[6], qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B'_0}{B'_0 - 1}} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

V_0 : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la Courbe $E_{\text{tot}}(V)$

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

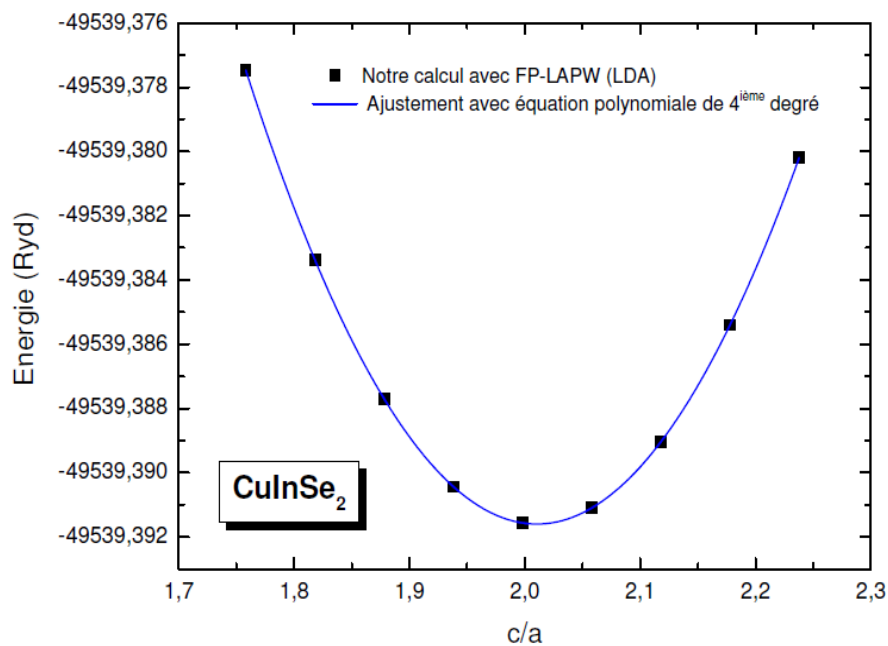
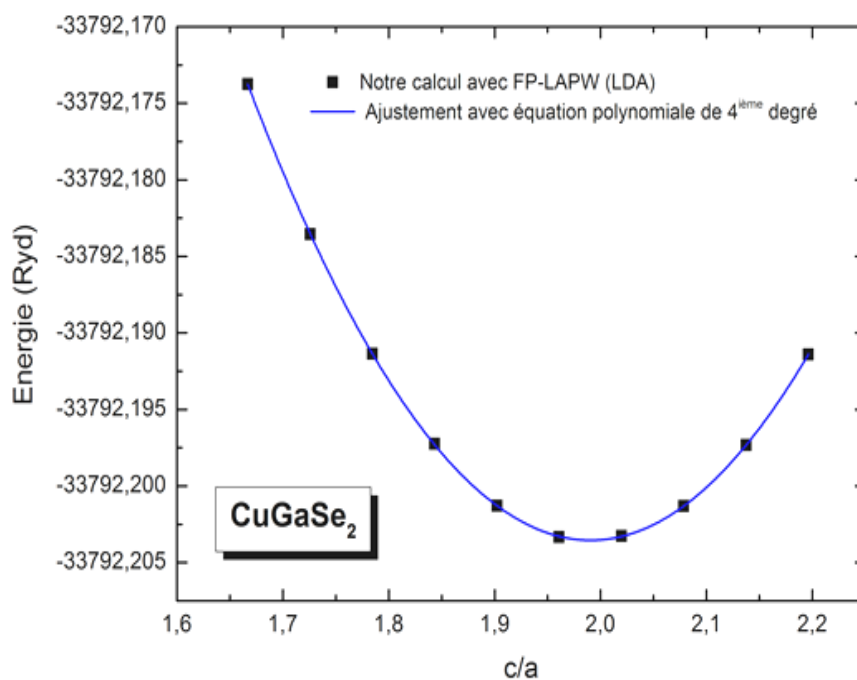
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

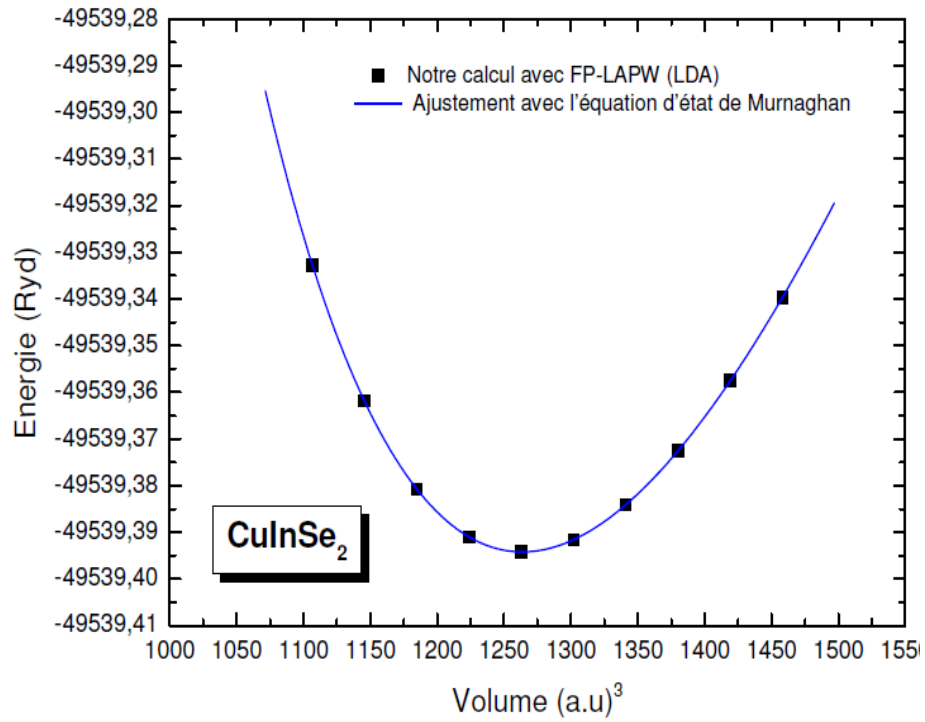
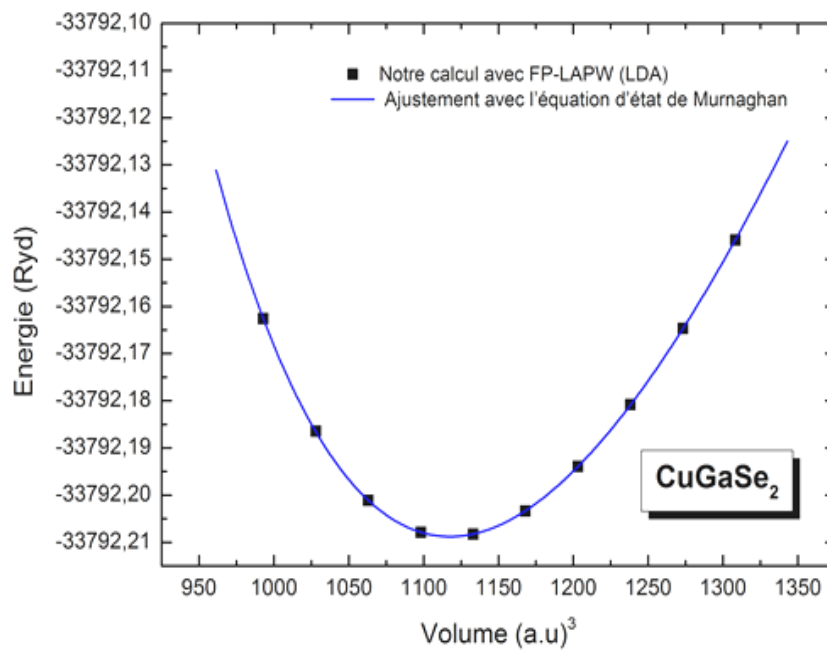
B' : la dérivée du module de compressibilité B :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de structure chalcopyrite, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants: le volume de la maille V , le rapport c/a et enfin le paramètre interne u , nous avons optimisé en premier lieu le paramètre interne u en utilisant la *minimisation* de la structure idéale.

Avec la valeur d'équilibre minimisée du paramètre interne u_0 , nous avons optimisé le rapport c/a . En utilisant les valeurs d'équilibre ainsi déterminées (u_0 et c_0/a_0), nous avons optimisé, en dernier lieu, le volume et enfin déterminé les paramètres d'équilibre a_0 et c_0 . dans les figures 2 et 3 ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume V et le rapport c/a pour les ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 , en utilisant l'approximation LDA.

Fig. III.2 Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour CuInSe₂Fig. III.3 Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour CuGaSe₂

Fig. III.4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CuInSe₂Fig. III.5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CuGaSe₂

		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$u(\text{Å})$	B	B'
CuInSe₂	Nos calculs (LDA)	5.71	11.484	2.011	0,215	70,562	4.978
	Autres calculs [9] (FPLAPW-LDA)	5.733	11.40	1.988	0.250	-	-
	Expérience [7]	5.78	11.55	1.998	0.224	62	-
CuGaSe₂	Nos calculs (LDA)	5.5	10.946	1.99	0,241	76.54	4.941
	Autres calculs [10]	5.60	10.99	1.96			
	Expérience [7]	5.61	11.00	1.961	0.247	-	-

Tableau III.1 Paramètres structuraux des chalcopyrites CuInSe₂ et CuGaSe₂

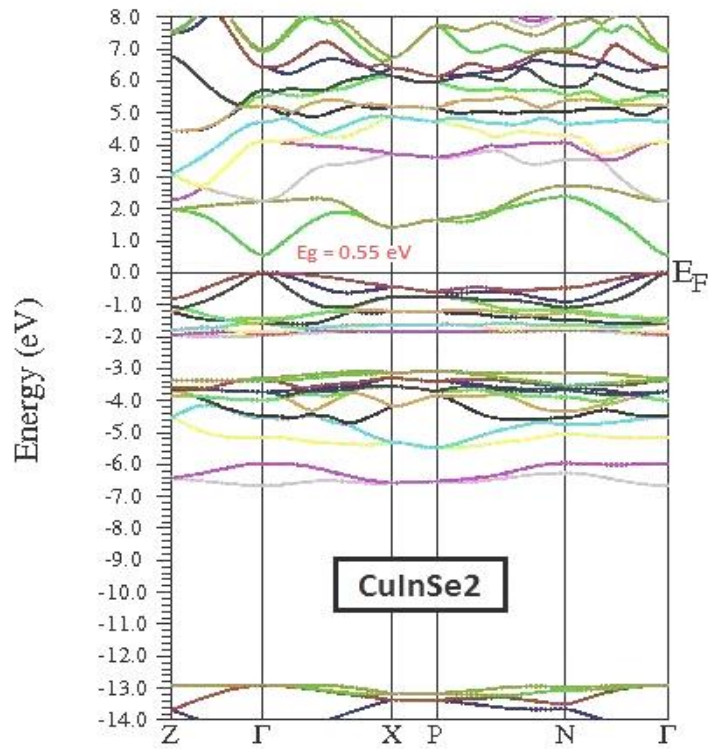
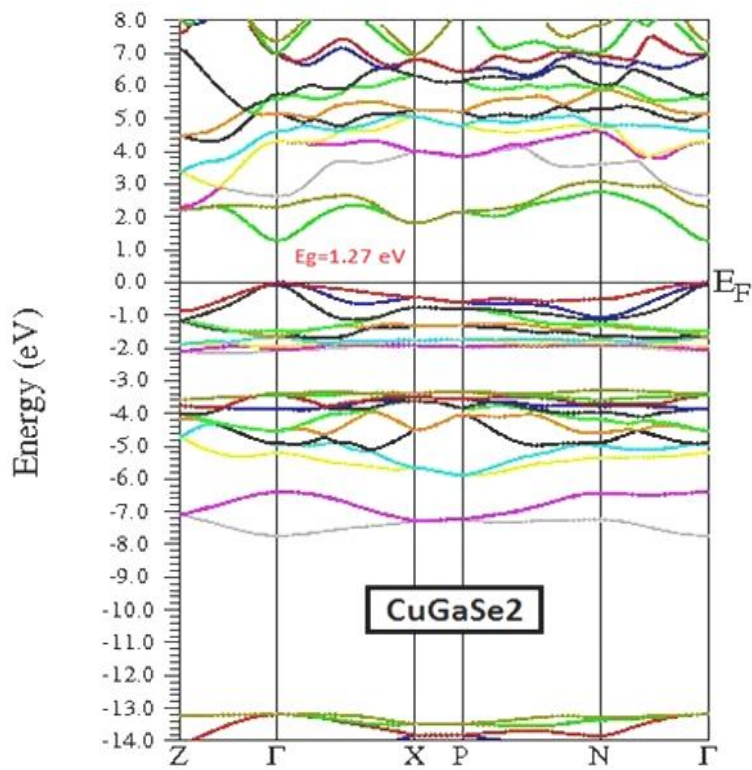
III.4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1 La structure de bande d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes» d'énergie interdites selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal, et conducteur .

Nous avons calculé les bandes d'énergie des chalcopyrites CuInSe₂, CuGaSe₂ à pressions = 0 GPa et température 0 K, en utilisant la méthode FP-LAPW. La topologie des structure de bandes est la même dans les deux cas de figures.

Fig. III.6 Structure de bandes de CuInSe₂ obtenue avec mBJFig. III.7 Structure de bandes de CuGaSe₂ obtenue avec mBJ

Pour les deux matériaux le maximum de la bande de valence est situé au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau de même point Γ , il résulte un gap direct.

Les valeurs expérimentales disponibles pour les deux matériaux montre une sous-estimation importante de l'énergie de gap. Il est bien connu que la LDA sous-estime la valeur de l'énergie de gap [8], Ce ci est principalement du au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation.

Composé	La méthode de calcul		E_g (eV)
CuInSe ₂	Notre calcul	LDA	0
		mBJ	0.55
	Expérience Autres calculs		1-1.3 [9]
			0.31 [9] 0.98 [11]
CuGaSe ₂	Notre calcul	LDA	0.05
		mBJ	1.27
	Expérience Autre calculs		1.68-1.96 [9]
			0.82 [9] 1.68 [12]

Tableau III.2 Les valeurs de l'énergie de gap pour les deux matériaux considérés.

III.4.2 Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. A partir des figures (III.8 et III.9) il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps pour les composés CuInSe₂ et CuGaSe₂. Pour le matériau CuInSe₂ la première région est située entre -6.67 eV et -5.92 eV, cette région est composée entièrement des états p du Sélénium et les états s de Indium. La deuxième région est située entre -5.70 eV et -3 eV, cette région est dominée par l'orbite p du Sélénium et de Indium. La troisième région est située entre -2 eV et 0 eV, cette région est dominée par l'orbite s de Cuivre. La quatrième région entre 0.7 eV et 8 eV est dominée par l'état p de l'Indium et de Sélénium. Concernant le matériau CuGaSe₂, la première région est située entre -7.80 eV et -6.38 eV, cette région est composée entièrement des états s du Galium et

les états p de Sélénium, la deuxième région entre est située entre -5.98 eV et -3.10 eV, cette région est dominée par l'orbite p du Sélénium et de Galium. La troisième région est située entre -2.20 eV et 0 eV, cette région est dominée par l'orbite d de cuivre. La quatrième région entre 1 eV et 8 eV est dominée par l'état p du Galium et de Sélénium.

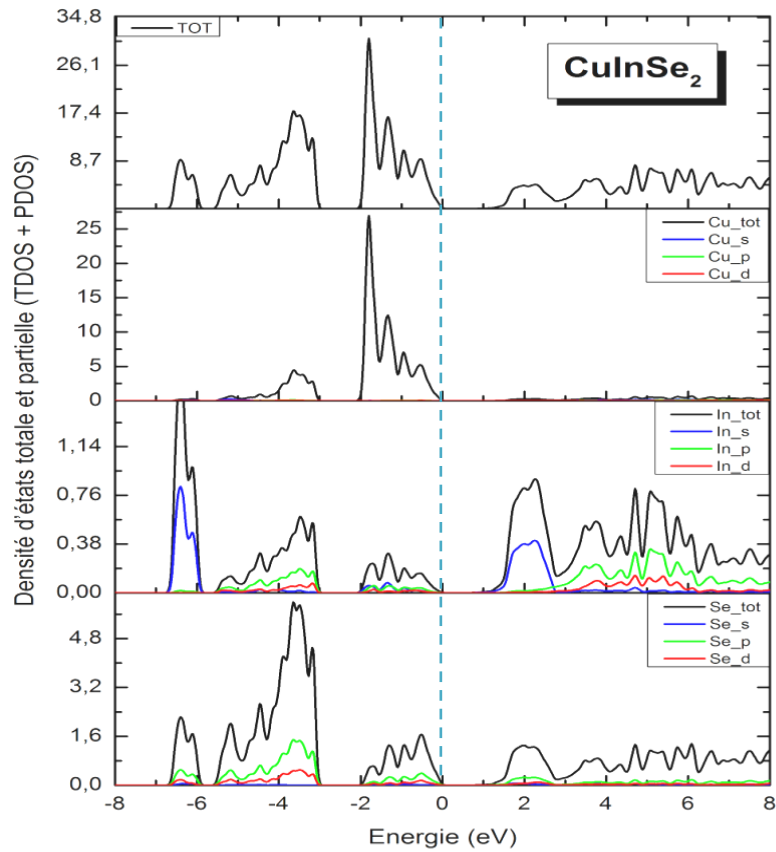


Fig. III.8 Densité d'états totale et partielle de CuInSe₂ obtenue par mBJ

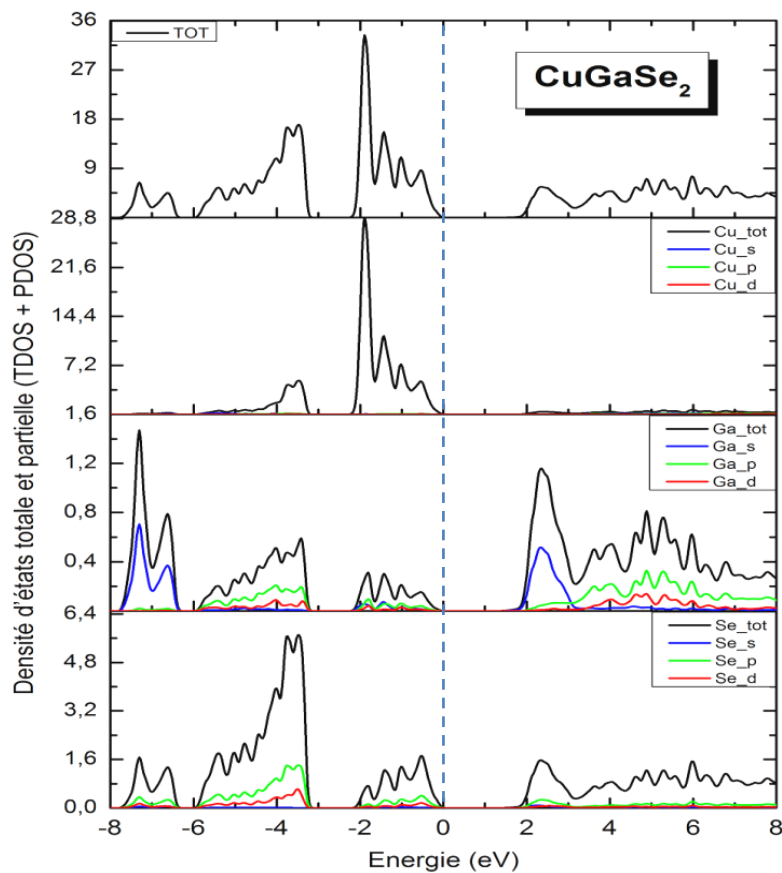


Fig. III.9 Densité d'états totale et partielle de CuGaSe₂ utilisant mBJ

III.5 Propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion 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. Pour cela, on a calculé dans notre étude les constantes diélectriques, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction.

III.5.1 Fonction diélectrique

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ donnée par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III.5})$$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.6})$$

Pour les autres grandeurs optiques, il suffit de faire une simple combinaison linéaire. Pour la structure chalcopyrite, on a deux types de polarisation: polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe x ou y) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant z). On a tracé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans les figures (III.10 et III.11).

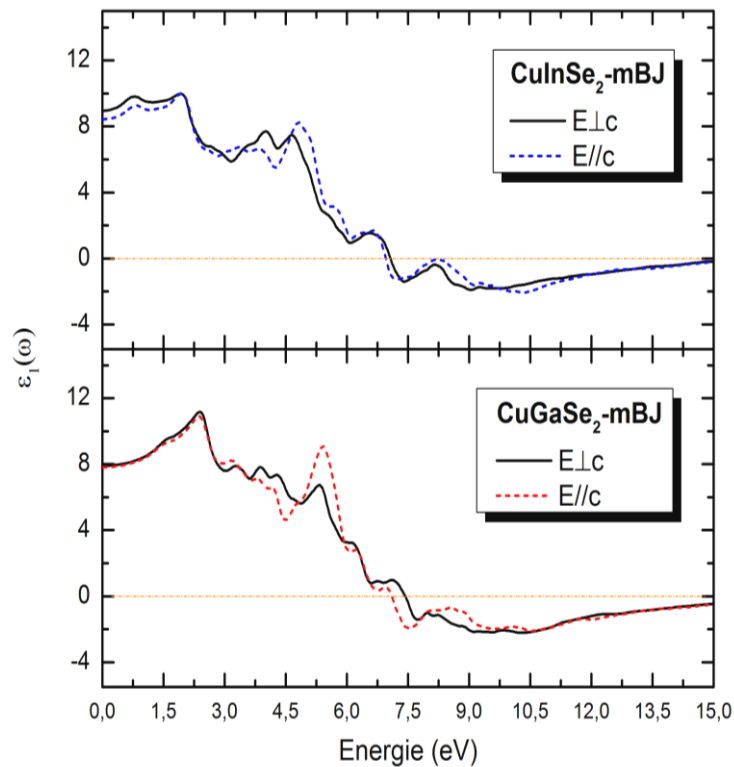


Fig. III.10 La fonction diélectrique réelle de CuInSe_2 et CuGaSe_2 utilisant mBJ

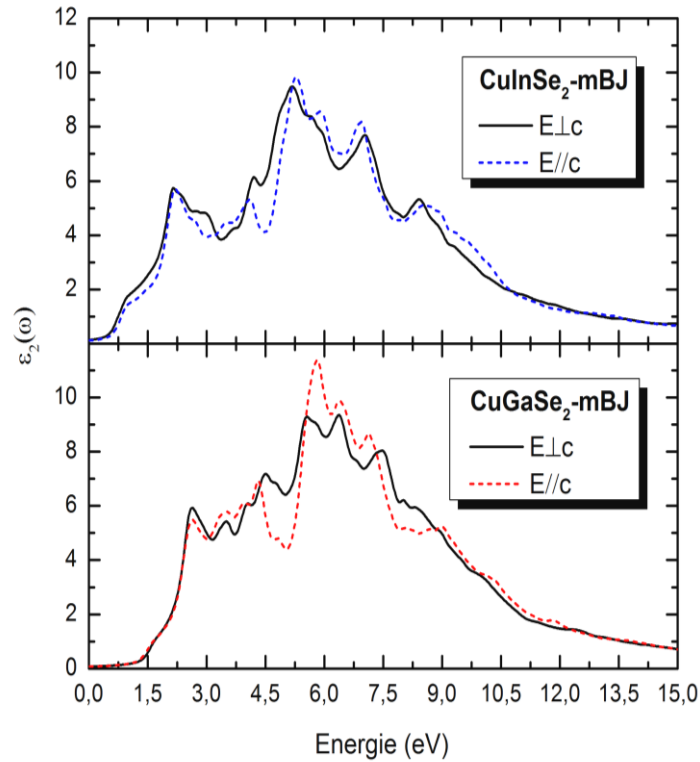


Fig. III.11 La fonction diélectrique imaginaire de CuInSe_2 et CuGaSe_2 utilisant mBJ

Les figures III.10 et III.11 représentent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique à pression normale pour une radiation inférieure à 15 eV pour tous les composés. Les valeurs de constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est donnée par la limite inférieur de $\varepsilon_1(\omega)$, ces valeurs sont calculées et regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, des indices de réfraction $n(0)$ et des réflectivités $R(0)$ des composés CuInSe_2 et CuGaSe_2

Paramètres statiques	$\epsilon_1(0)$		$R(0)$		$n(0)$	
	$E \perp c$	$E // c$	$E \perp c$	$E // c$	$E \perp c$	$E // c$
CuInSe₂						
Ce travail (mBJ)	8.95	8.44	0.249	2.905	2.99	2.238
Théo. Réf. [9]	-	-	0.265	-	-	-
Théo. Réf. [11]	10.556	-	-	-	3.248	-
Théo. Réf. [13]	8.15	-	-	-	4.037	-
CuGaSe₂						
Ce travail (mBJ)	7.90	7.818	0.225	2.796	2.81	2.223
Théo. Réf. [11]	9.716	-	-	-	3.117	-
Théo. Réf. [13]	7.644	-	-	-	3.91	-

III.5.2 Autre grandeurs optiques $n(\omega)$, $\alpha(\omega)$ et $R(\omega)$

Après avoir déterminé la partie réelle et imaginaire de fonction diélectrique, nous pouvons calculé la coefficient de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et le l'indice de réfraction $n(\omega)$.

III.5.2.1 Indices de réfraction $n(\omega)$

L'indice de réfraction est une des constantes optiques les plus importantes. Il dépendent de la longueur d'onde est donne par la formule suivante:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.7})$$

La figure III.12 représente l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les matériaux chalcopyrite CuInSe_2 et CuGaSe_2 . $n(\omega)$ à une valeur maximale d'environ 1.97 eV {pour $n(\omega)^{\parallel}$ et $n(\omega)^{\perp}$ } et 2.38 eV { $n(\omega)^{\parallel}$ } avec 2.43 eV { $n(\omega)^{\perp}$ } pour CuInSe_2 et CuGaSe_2 respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ est donnée par la limite inférieur de $n(\omega)$, les valeurs sont calculées et données dans le tableau III.3.

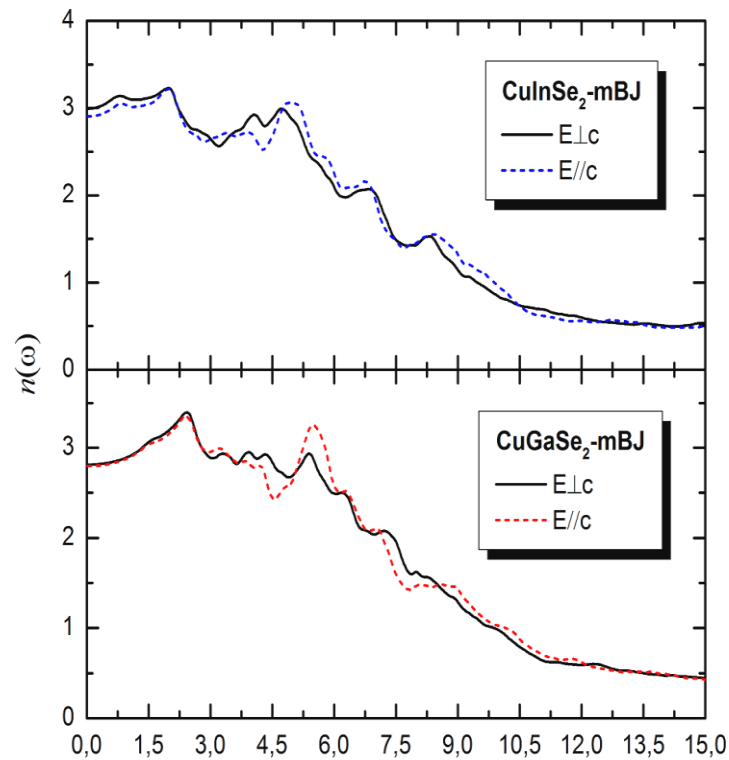


Fig. III.12 L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuInSe_2 et CuGaSe_2 utilisant l'mBJ

III.5.2.2 Coefficient d'absorption $a(\omega)$

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est donné, en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, par l'expression:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

La figure III.13 représente les spectres des coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les matériaux chalcopyrite CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

L'absorption commence pour nos composés à environ 0.5 eV et 1.3 eV, ces points correspondent au gap (0.55 eV et 1.27 eV) qui représentent les transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour les deux matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 respectivement. Ces points représentent le fractionnement ($\Gamma_v - \Gamma_c$) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

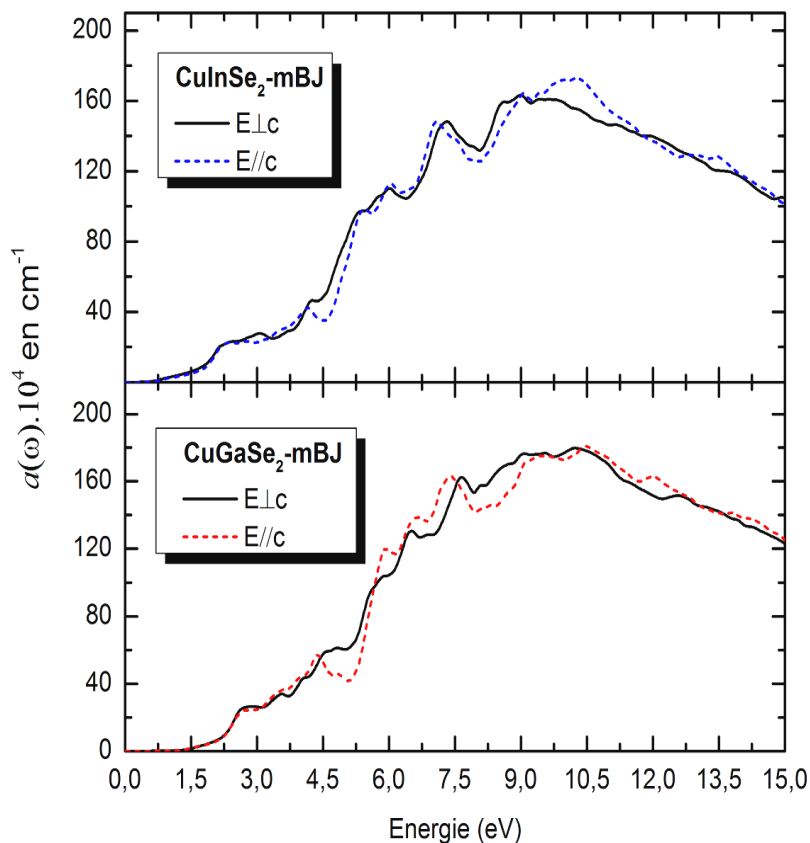


Fig. III.13 Le coefficient d'absorption $a(\omega)$ de CuInSe_2 et CuGaSe_2 utilisant l'mBJ

III.5.2.3 Réflectivité optique

La réflectivité $R(\omega)$ est donnée par l'expression suivante:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (\text{III.9})$$

La figure III.13 représente les spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ pour les matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 dans la phase chalcopyrite.

La réflectivité maximale de CuInSe_2 se produit autour de 10.5 eV et 9.75 eV pour les deux modes de polarisation $R(\omega)^{\parallel}$ et $R(\omega)^{\perp}$ respectivement. Par contre, la réflectivité de CuGaSe_2 réside autour 11.2 eV et 11.15 eV à $R(\omega)^{\parallel}$ et $R(\omega)^{\perp}$ respectivement.

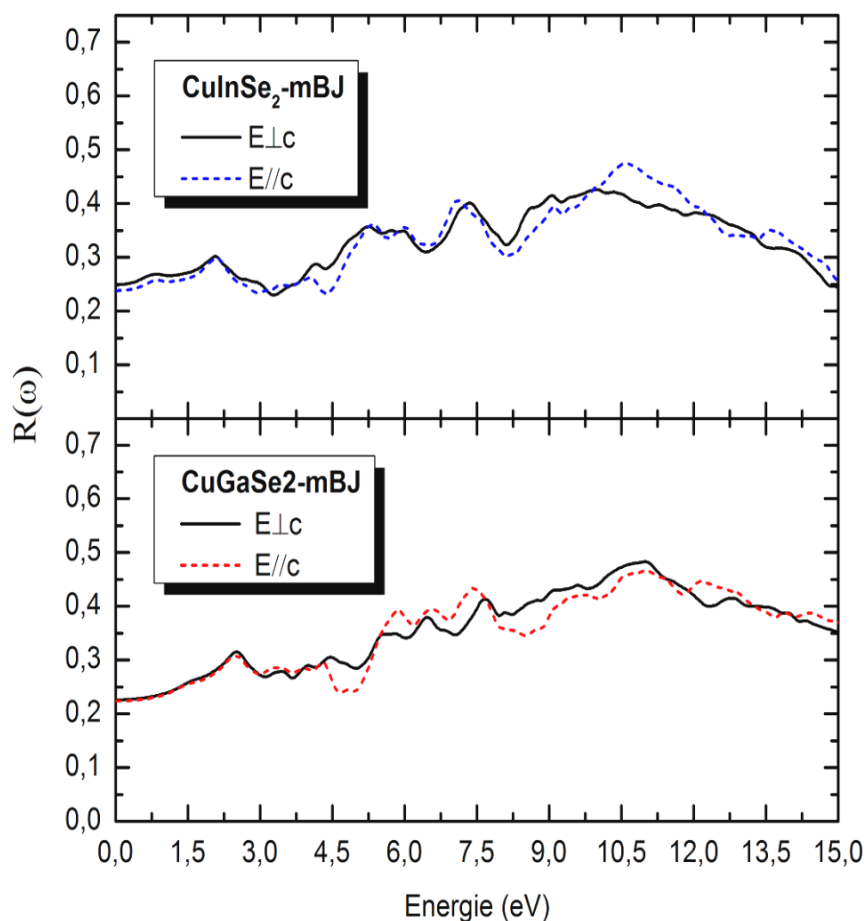


Fig. III.14 La réflectivité de CuInSe_2 et CuGaSe_2 utilisant mBJ

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés fondamentales des composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 telles que; les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (u) utilisant l'approche LDA. Nos paramètres optimisés sont en bon accord aux valeurs théoriques et expérimentales. Les structures de bandes et les densités d'états (totales et partielles) aussi sont calculées pour nos composés indiquant la présence d'un gap direct au point de haute symétrie aux points Γ . Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation mBJ concernant les paramètres optiques. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que les constantes diélectriques, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que les deux ternaires chalcopyrites CuInSe_2 CuGaSe_2 présentent un intérêt particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers ces utilisations comme une couches absorbantes dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

III.7 Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] J. Parkes, R.D. Tomlinson and M.J. Hampshire, 'Crystal Data for CuInSe₂', Journal of Applied Crystallography, Vol. 6, pp. 414 – 416, 1973.
- [2] S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, 'Piezoelectric Non linear Optic CuGaSe₂ and CdGeAs₂: Crystal Structure, Chalcopyrite Microhardness and Sublattice Distortion', Journal of Chemistry Physics, Vol. 61, N°3, pp. 1140 – 1146, 1974.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN3-9501031-1-2.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [6] F. D. Murnaghan, 'The Compressibility of Media under Extreme Pressures', Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, N°9 (1944) 244–247
- [7] Landolt-Börnstein, in Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semi-conductors, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rossler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [8] P. Dufak, P. Blaha et K. Shwaetz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [9] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, et V. E. Borisenko, Physical Review B 85 (2012) 205201.
- [10] G. Valdrè, G. A. Botton et L. M. Brown, Acta Mater. 47 (7), (1999) 2303–2311
- [11] M. Ouled Ali et B. Amrani, Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar (2011) 1–8.
- [12] H. Neumann, Phys. Status Solidi A 96, K121 (1986), H. Neumann, Cryst. Res. Technol.
- [13] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafis et H. Aourag, phys. stat. sol. (b) 241, N° 11, (2004) 2516–2528.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (a , c , B , B') électroniques (structure de bandes, densité d'états), optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composées CuGaSe_2 et CuInSe_2 utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT comme implémentée dans le code WIEN2K. en utilisant l'approximation LDA et mBJ pour décrire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce travail nous permet d'aboutir les résultats suivants :

(i) Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (u) sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs utilisant l'approximation LDA. La LDA surestime la valeur du paramètre de maille et sous-estime le module d'incompressibilité.

(ii) Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 0.55 eV et 1.27 eV pour les deux matériaux chalcopyrites CuInSe_2 et CuGaSe_2 respectivement, en exploitant l'approche mBJ. Les résultats calculés sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales.

(iii) Les courbes des densités d'états sont similaires pour l'approximation mBJ avec une légère différence. Les densités d'état totales et partielles de la phase chalcopyrite montrent que les bandes de valence sont principalement constituées des états s/p-In, p-Se et s-Cu.

(iv) Une bonne concordance par rapport l'expérimental a été obtenue avec l'approximation mBJ concernant les paramètres optiques. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que les constantes diélectriques, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction. Nos

matériaux présentent un fort coefficient d'absorption dans le visible. Ce qui va servir positivement à la candidature de nos matériaux dans le domaine de l'optoélectronique. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que les deux ternaires chalcopyrites CuInSe_2 CuGaSe_2 présentent un intérêt particulier dans des applications photovoltaïques, en tant que couches absorbantes dans les cellules solaires.

Résumé

Ce travail rapporte les résultats de calcul basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) adoptées dans le code du calcul Wien2K pour calculer les propriétés physiques des matériaux ternaires chalcopyrites CuInSe_2 et CuGaSe_2 . Pour le potentiel d'échange-corrélation, l'approximation de la Densité Locale (LDA) a été utilisée pour étudier les paramètres structuraux des matériaux chalcopyrites CuInSe_2 et CuGaSe_2 . L'approximation (Becke-Johnson potential) mBJ a été utilisée pour le calcul des propriétés électroniques et optiques linéaires des deux composés. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et à des données acquises expérimentalement.

Mots-clefs: CIGS, Wien2k, FP-LAPW, paramètres optiques.

Abstract

In this work, we present theoretical results of calculations using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) calculations based on Density Functional Theory (DFT) as implemented in Wien2k code of computing to investigate the physical properties of the chalcopyrites ternary materials of CuInSe_2 et CuGaSe_2 . The local density approximation (LDA) was used to treat the exchange-correlation terms to optimize the structural parameters of the ternary compounds. The recently modified semi-local Becke-Johnson potential with LDA correlation in the form of mBJ was used to predict the energy band gap, states densities, optical dielectric function, refractive index, absorption coefficient and reflectivity of our ternary materials. The obtained results show a good agreement with the experimental and theoretical data.

ملخص:

العمل المقدم يتضمن نتائج للدراسة النظرية، اعتمدنا في ذلك اساسا على نظرية الكثافة الدالية مستخدمين لهريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا $FP-LAPW$ ذات الكمون الكلي و المدمجة في برنامج $wien2k$ وذلك من أجل حساب الخصائص الفيزيائية لمواد ذات البنية الكالكوبيرية CuInSe_2 و CuGaSe_2 ، مستعملين في هذا تقريبات كثافة الموضع لحساب كمون التبادل والارتباط بغية حساب الثوابت البنيوية (ثوابت الشبكة و معامل الانضغاطية ومشتقة الأول) للمركبين المعتمدين. قمنا باستخدام مقاربة mBJ لحساب الخصائص الالكترونية وكذا الضوئية (فجوة الهافة، كثافة الحالات، الدالة العزلية، معامل الانكسار، معامل الامتصاص و معامل الانعكاس). النتائج المحققة متوافقة جدا مع النتائج النظرية والتجريبية.