

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : Ph/ENR/07/2022



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

**OPTION : Physique Energétique et
Energies Renouvelables**

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

Par :

Fali Radia

Amrane Badra

Intitulé

**Investigation théorique de la structure
électronique et optique d'un nouveau matériau de
type II-IV-V2 application photovoltaïque**

Soutenu le 30 /06 /2022 devant le jury composé de :

Salmi Mohamed	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Dédicaces

*Je dédie ce travail : A mes chers parents
ma mère, mon père et mon mari.*

*Pour leur patiences, leur amour, leur soutien
et leurs encouragements.*

*A mes frères, et mes sœurs
A toute ma famille.*

*A mes amies et tous ceux qui me sont chers.
A tous ceux qui ont contribué de loin ou de
près à ce travail.*

Fali Radia

Dédicaces

*Je commence mon dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il m'a guidé
dans ma Carrière et m'a donnée une forte volonté pour terminer mes
études.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect A :
Mon Père Houssine et Ma mère Hadda car ils m'ont donné la confiance,
le courage et toutes les
Possibilités pour terminer mes études universitaires.*

*A mes chers frères Mohamed et Hamza et Tarek Bilal, qui m'ont
toujours favorables*

A mes soeurs Fatima Zahraa et Nagma et Nour Elhouda.

*A tous mes amis Wahiba et Hassina et Manel et Hagira et Ferial et
j'espère que je n'ai oublié personne*

A Tous mes voisins.

*A Mes oncles et mes tantes et toute la famille **AMRANE** chacun par
son nom.*

Et à tous qui me connaissent

Badra Amrane

Remerciement

Ce travail a été réalisé au département de physique.

*En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant
dem'avoir donné le courage, la volonté et la patience
démener à terme ce présent travail.*

*Je remercie vivement mon Encadreur **Pr. CHARIFI
Zoulikha** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.*

*Je veux remercier aussi le président **Pr. Salmi
Mohamed** pour faite l'honneur d'accepter de juger ce
travail.*

*Je remercie également monsieur **Pr. BAAZIZ
Hakim** qui m'a donné le courage pour accéder à cette
étape.*

*Un grand merci au **Dr. Ghellab Torkia**, pour leur
aide, leurs savoir scientifique de qualité.*

*Je souhaite remercier l'ensemble du jury pour le
temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la
correction de mon manuscrit.*

Fali Radia et Amrane Badra

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références :	4
Chapitre I : Généralité sur l'énergie photovoltaïque et les matériaux chalcopyrites	
I.1 Introduction.....	5
I.2 L'effet photovoltaïque.....	5
I.3 L'énergie solaire	7
I. 3.1 Le soleil.....	7
I.3.2 Structure.....	7
I.3.3 Le Rayonnement solaire.....	8
I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	9
I.5 Différents matériaux développés pour les cellules à couche mince	10
I.5.1 Définition d'une couche mince	10
I.5.2 Les Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques	10
I.5.2.1 La filière silicium	11
I.5.2.2 Le silicium monocristallin.....	11
I.5.2.3 Le silicium polycristallin.....	11
I.5.3.1 La filière couches minces.....	12
I.5.3.2 Silicium amorphe	12
I.5.3.3 La technologie du silicium amorphe	12
I.5.3.3.1 Les avantages	13
I.5.3.3.2 Les inconvénients.....	13
I.5.3.4 Le tellure de cadmium (CdTe).....	14
I.5.3.5 Le di sélénure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)	14
I.6 Les chalcopyrites.....	15
I.6.1 Structure des matériaux chalcopyrites	15
a-Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :	17
b-Les chalcopyrites.....	17
I.7 Les propriétés structurales des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$)	17
Références :	19
Chapitre II :La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II.1 Introduction.....	21
II.2 L'équation de Schrödinger.....	21

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	23
II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	24
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	26
II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	26
II.5.1.1 Le premier théorème	26
a-Premier théorème de Hohenberg et Kohn	27
b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	28
II.5.2 Les équations de Kohn-Sham	28
II.5.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	30
II.5.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)	30
II.5.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	31
II.5.3.3 L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA)	31
II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham (le cycle auto-cohérent)	31
Références :	33

Chapitr II :La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1 Introduction	34
III.2 La méthode LAPW	35
III.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	35
III.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
III.3.2 Principe de la méthode LAPW	38
III.4 Constructions des fonctions radiales	39
III.5 La méthode LAPW+LO	39
III.5.1 Méthode APW+LO	40
III.6 Concept de la méthode FP-LAPW	41
III.6.1 Le concept de la méthode FP-LAPW	41
III.7 WIEN2K	41
III.8 Le code Wien2k	42
III.9 Conclusion	44
Références :	45

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction	46
IV.2 La structure cristalline des composes AlCuX_2 (X=S, Se)	46
IV.3 Détails de calcul	49
IV.4 Les Propriétés Structurales	50
IV.4.1 Détermination des paramètres structuraux	50
IV.5 Les Propriétés électroniques du composé AlCuX_2 (X=S, Se)	52
IV.5.1 Bandes d'énergies	53
IV.5.2 Gap énergétique	55
IV.5.3 La densité d'états électronique	56
IV.5.4 Propriétés optiques	57

IV.5.4.1 La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	59
IV.5.4.2 Coefficient d'extinction	60
IV.5.4.3 Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	61
IV.5.4.4 Le spectre de réflectivité	66
IV.5.4.5 Le coefficient d'absorption.....	66
IV.5.4.6 La conductivité optique.....	68
IV.5.4.7 La fonction de perte d'énergie	69
Références:	71
Conclusion générale	73
Liste des Tableaux.....	75
Liste des Figures.....	76
ملخص.....	79
Résumé	79
Abstract	79

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered on the unrolled portion.

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques [1].

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 des 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 de 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 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 [2]. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger [3] 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, surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être contourné avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » [4] 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 est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentée 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 des travaux de cette mémoire est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs AlCuS_2 et AlCuSe_2 de type I-III-IV₂ dans la structure chalcopyrite. Ces matériaux ont un potentiel immense pour les applications photovoltaïque.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres : Dans le premier chapitre nous rappelons des généralités sur la source fondamentale de l'énergie photovoltaïque ; le soleil, son pouvoir énergétique et les propriétés de son rayonnement puis nous décrivons l'élément convertisseur ; la cellule solaire. Nous abordons sa structure, sa caractéristique électrique, son circuit électrique équivalent, les paramètres photovoltaïques, le mécanisme de la conversion photovoltaïque. Ainsi que quelques généralités sur les matériaux chalcopyrites tant que semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation.

Le troisième chapitre nous présentons les principes de base de la méthode utilisée, celle des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec une description du code (WIEN2k) employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés. Le quatrième chapitre rapporte les résultats sur les propriétés structurales, électroniques (structure de bande, densité d'états électronique, et les propriétés optiques (l'absorption, la fonction diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) des composés chalcopyrites AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). Ce chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Références :

- [1] N. Madani. Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2013).
 - [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361, (1926).
 - [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927)
 - [4] J. R. Stephens. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys I", Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).
-

Chapitre I :

Généralité sur l'énergie photovoltaïques et les matériaux chalcopyrites

I.1 Introduction

Aujourd'hui, il y a une forte demande des sources renouvelables en raison de la disponibilité limitée des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) constitués au fil des âges et de l'évolution géologique [1] et le nucléaire qui représente aujourd'hui plus de 85% [2] d'énergie utilisée dans le monde. Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable », ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, comme le CO₂, mais elles sont limitées en puissance disponible.

Parmi les énergies renouvelables on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles), le solaire occupe encore une place minime mais connaît une très forte progression depuis quelques années. Le coût des systèmes photovoltaïques est l'un des principaux obstacles qui empêchent la production et l'application sur une grande échelle. Les composés ternaires étudiés dans ce mémoire, AlCuX₂ (X=S, Se) sont des matériaux chalcopyrites, et semi-conducteurs prometteurs dans le photovoltaïque choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, l'optique non linéaire à cause de leurs propriétés intéressantes [3].

I.2 L'effet photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 (c'est pour cette explication qu'il a reçu le prix Nobel en Physique en 1921) [4]. L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente (comme un aimant possédant un champ magnétique permanente). Quand un photon incident (grain de lumière) interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie $h\nu$ à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque.

Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse. Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure.

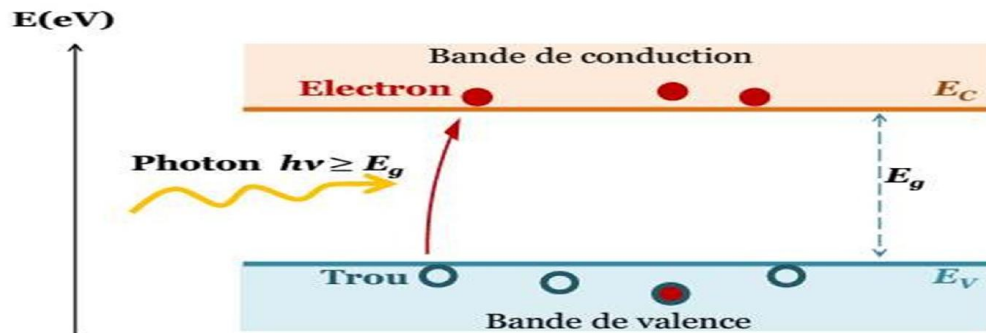
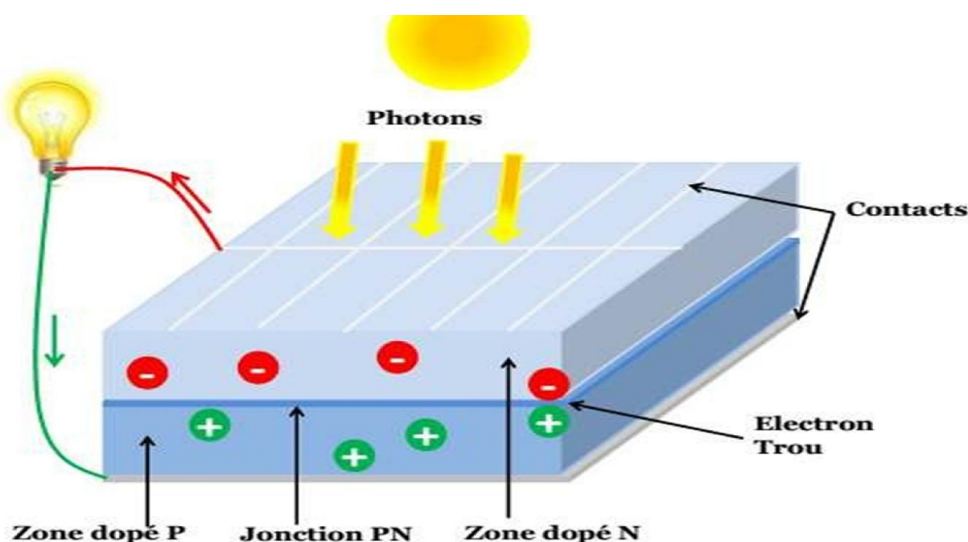


Figure (I-1) : Génération de pair électron-trou.

- E_v est l'énergie du haut de la bande valence.
- E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction.

Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est fondé sur les propriétés de semi-conducteurs qui, percutés par les photons, mettent en mouvement un flux d'électrons. Les photons sont des particules élémentaires qui transportent l'énergie solaire à 300 000 km/s et qu'Albert Einstein appelait dans les années 1920 les « grains de lumière » [5]. Lorsqu'ils frappent un élément semi-conducteur comme le silicium, ils arrachent des électrons à ses atomes. Ces électrons se mettent en mouvement, de façon désordonnée, à la recherche d'autres « trous » où se repositionner. Mais pour qu'il y ait un courant électrique, il faut que ces mouvements d'électrons aillent tous dans le même sens. Pour les y aider, on va associer deux types de silicium. La face exposée au soleil est « dopée » avec des atomes de phosphore qui comportent plus d'électrons que le silicium, l'autre face est dopée avec des atomes de bore qui comportent moins d'électrons. Cette double face devient une sorte de pile : le côté très chargé en électrons devient la borne négative (N), le côté avec moins d'électrons devient la borne positive (P). Entre les deux il se crée un champ électrique. Quand les photons viennent exciter les électrons, ceux-ci vont migrer vers la zone N grâce au champ électrique, tandis que les « trous » vont vers la zone P. Ils sont récupérés par des contacts électriques

déposés à la surface des deux zones avant d'aller dans le circuit extérieur sous forme d'énergie électrique. Un courant continu se crée. Une couche anti reflet permet d'éviter que trop de photons se perdent en étant réfléchis par la surface.



Figure(I-2) : Principe de l'effet photovoltaïque [6]

I.3 L'énergie solaire

I. 3.1 Le soleil

Le soleil est notre étoile, Il tourne à 28 000 années-lumière du centre de notre galaxie, la Voie Lactée, le tout à une vitesse de 225 kilomètres par seconde. Il représente le plus gros objet de notre système solaire et occupe à lui seul 99 % de la masse du système solaire. Il se compose de 75 % d'hydrogène et de 25 % d'hélium. La température en son centre peut atteindre les 14 000 000 K, soit 13 999 726, 85 °C. On estime sa durée de vie à environ encore 7 milliards d'années.

I.3.2 Structure

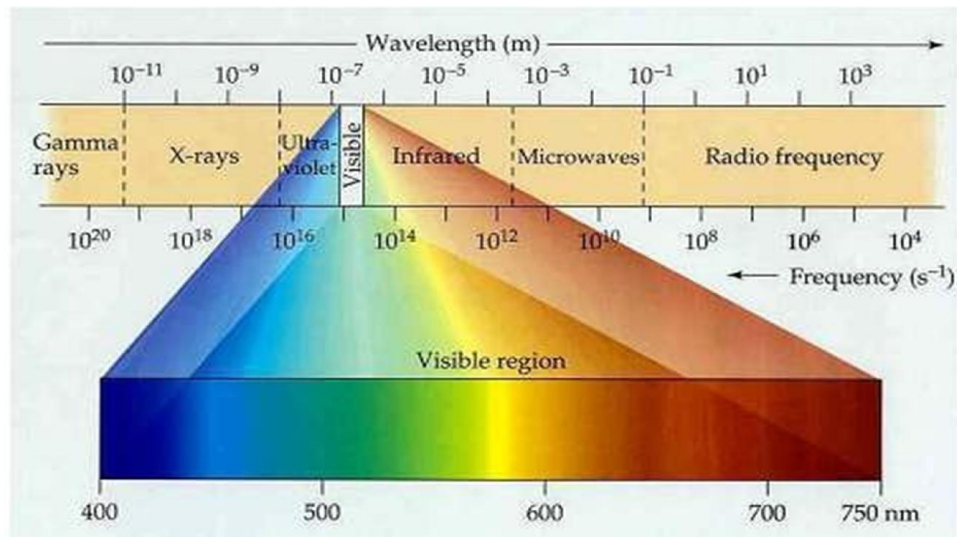
La structure du soleil est représentée en différentes couches sphériques difficiles à déterminer avec une frontière physique. Les différentes couches du Soleil sont déterminées par la fonction physique qu'elles remplissent. Actuellement, l'astrophysique dispose d'un

modèle de la structure solaire composé de six couches réparties en deux groupes : les couches interne et externe du soleil. Les seules couches du soleil qui peuvent être observées directement sont les couches externes : la photosphère, la chromosphère et la couronne. Ces trois couches constituent l'atmosphère solaire. Partant d'un noyau interne et se déplaçant vers l'extérieur, les couches du Soleil sont : Le noyau du Soleil solaire est la couche où sont générées les réactions de fusion nucléaire. C'est donc là que toute l'énergie est générée [7]. Il est composé de gaz qui apparaît comme un plasma en raison de la température élevée (environ 15 millions de degrés Celsius) et de la pression due à son propre champ magnétique. Une haute pression est nécessaire pour que la fusion nucléaire se produise.

I.3.3 Le Rayonnement solaire

Le soleil émet de l'énergie dans toutes les directions, et la terre intercepte et reçoit une partie de cette énergie. Le flux de puissance atteignant la somme et de l'atmosphère de la terre est d'environ 1400 Watts / m². L'atmosphère relativement dense de la terre filtre environ 400W/m², y compris la plupart de rayons ultraviolets.

Les rayonnements émis sont de type électromagnétique. Ils constituent un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible ou il émet avec le maximum d'intensité. Les rayons solaires prennent 8.33 minutes pour arriver à la terre puis qu'ils se propagent à une vitesse de 3×10^8 km s⁻¹ et la distance entre la terre et le soleil 150 x10⁶ km.



Figure(I-3) : Spectre solaire [8]

I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le régime photovoltaïque est un régime où aucun potentiel n'est appliqué, mais où un courant circule à travers une charge. Le système développe donc une puissance électrique. Le principe de fonctionnement de la cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs. Les caractéristiques essentielles des matériaux susceptibles de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont les suivantes.

Le semi-conducteur doit être :

- Adapté au spectre solaire avec un gap de l'ordre de 1eV.
- Avoir une certaine stabilité physique et ne subir aucune dégradation au cours du temps.
- Présenté un coefficient d'absorption élevé dans la région où il peut absorber toutes les longueurs d'onde de domaine visible.

I.5 Différents matériaux développés pour les cellules à couche mince

I.5.1 Définition d'une couche mince

Par principe une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

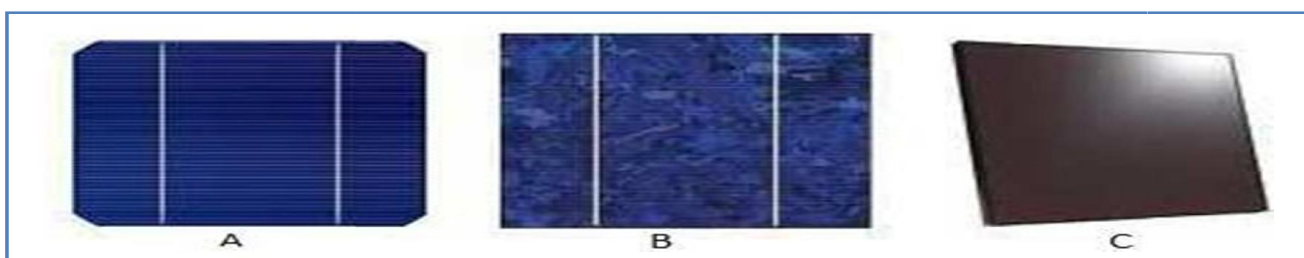
I.5.2 Les Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si), de germanium (Ge), de sélénium (Se), de sulfure de cadmium (CdS), de tellure de cadmium (CdTe) ou d'arséniure de gallium (GaAs). Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques, car il est très abondant dans la nature. On le trouve dans la nature sous forme de pierre de silice. La silice est un composé chimique (dioxyde de silicium) et un minéral de formule SiO_2 . Il est le principal constituant des roches diamantaires détritiques (sables, grès).

Les différents types des cellules PV existants sont :

- Cellule en silicium amorphe (rendement : 6 à 10%)
- Cellule en silicium monocristallin (rendement : 13 à 17%)

- Cellule en silicium poly cristallin (rendement : 11 à 15%)
- Cellule Tandem
- Cellule en matériaux organiques (rendement : 3.6%)



Figure(I-4) : Types de cellules photovoltaïques. (A) silicium mono cristallin, (B) silicium poly cristallin, (C) silicium amorphe.

I.5.2.1 La filière silicium

C'est la filière dominante. L'élément du silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès. [9] Il a été étudié pendant plus de 30 ans afin d'en améliorer le rendement, la première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux Etats-Unis avec un rendement de 6%. Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le poly cristallin (figure I-4).

I.5.2.2 Le silicium monocristallin

Dans le silicium monocristallin, le cristal est homogène, d'un seul tenant et sans joint de grain.

C'est ce qui lui donne une couleur unie gris-noir métallique assez caractéristique.

I.5.2.3 Le silicium polycristallin

Il est composé d'un très grand nombre de petits cristaux ou cristallites de silicium. Il se différencie nettement d'aspect du silicium monocristallin : il est constitué d'une multitude des paillettes d'aspect métallique [10].

I.5.3.1 La filière couches minces

Les cellules solaires en couches minces, souvent désignées comme cellules de deuxième génération, regroupent la filière du silicium amorphe, celle du CdTe (tellure de cadmium) et celle, notée CIGSe, à base d'alliages Cu (In, Ga) Se₂ (di séléniure de cuivre, d'indium et de gallium).

I.5.3.2 Silicium amorphe

Le silicium amorphe, généralement abrégé a-Si, est la variété allotropique non cristallisée du silicium, c'est-à-dire dans lequel les atomes sont désordonnés et ne sont pas rangés de façon régulière définissant une structure cristalline. Le silicium amorphe peut être déposé en couches minces à basse température sur un grand nombre de substrats, permettant d'envisager une grande variété d'applications microélectroniques. Ce matériau semi-conducteur est couramment utilisé pour réaliser certains panneaux solaires photovoltaïques.

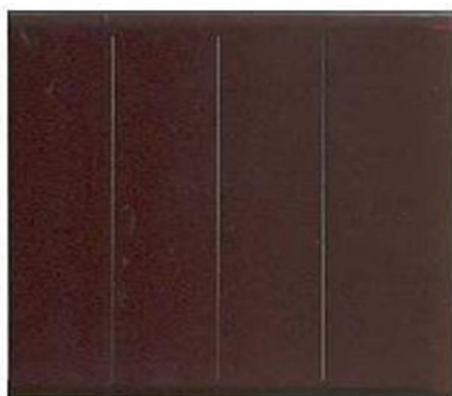


Figure (I-5) : Cellules du silicium amorphe en couche mince

I.5.3.3 La technologie du silicium amorphe

Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin) les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible. La désorganisation atomique a d'autres

conséquences. Les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semi-conducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si : H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes. L'établissement d'une jonction nécessite une troisième couche de silicium, qualifié d'intrinsèque (i, non dopé), à insérer entre les strates n et p. Les cellules au silicium amorphe ont donc des jonctions p-i-n.

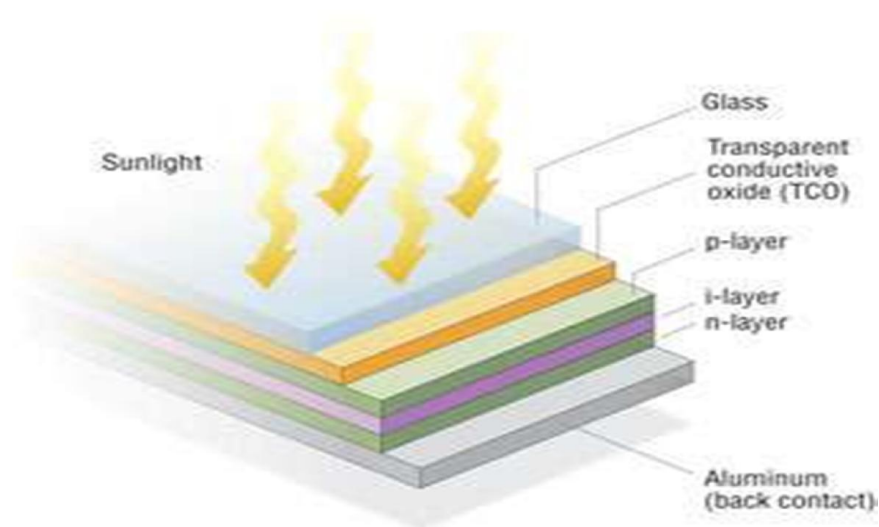


Figure (I-6) : Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe.

I.5.3.3.1 Les avantages

- Fonctionner avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux).
- Un peu moins chère que les autres techniques.
- Intégrable sur supports souples ou rigides.

I.5.3.3.2 Les inconvénients

- Un rendement faible en plein soleil, de 5 à 7 %
- Une nécessité de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin (ratio WC/m² plus faible, environ 60 WC/m²).

- Une performance qui diminue avec le temps dans les premiers temps d'exposition à la lumière naturelle (3 à 6 mois), pour se stabiliser ensuite (-10 à -20 % selon la structure de la jonction).

I.5.3.4 Le tellure de cadmium (CdTe)

La filière CdTe a connu un développement fulgurant ces dernières années, portée par sa compétitivité en termes de coût, de rendement de conversion et de procédé de fabrication. Actuellement, la filière CdTe est la technologie couches minces leader de l'industrie photovoltaïque ; elle permet d'atteindre des rendements de modules commerciaux allant jusqu'à 12,6 %. Le CdTe a un gap direct ou bande interdite de 1,45 eV et est donc bien adapté au spectre solaire. Des techniques de dépôt simples et appropriées pour une production à base coût ont été développées (telles que la sublimation* ou l'électro dépôt).



Figure (I-7) : Cellule au tellure de cadmium en couche mince

I.5.3.5 Le di sélénure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

Doté d'un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus grand que celui du silicium cristallin, une épaisseur de 1,5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire. Le matériau CIS (Sélénure de Cuivre Indium) est aussi considéré comme un des plus prometteurs. Ce composé de type I-III-VI et de structure chalcopyrite, présente un rendement théorique des plus élevés parmi les couches minces qui se situe autour de 25%, avec à un plus cher coût de fabrication, cependant il a une faible bande interdite (1.02 eV) comparé au cadmium. Aussi, les travaux sur les cellules solaires à base de CIS se font désormais sur des alliages quaternaires Cu (InGa) Se₂ (CIGS). Qui ont récemment atteint des rendements record de 18.8% en laboratoire. En outre, avec des alliages de JnGaN on aura une bande interdite plus large que celle de CIS grâce à l'introduction du Ga.



Figure (I-8) : Cellule CIGS en couche mince



Figure (I-9) : Cellule CIS en couche mince

I.6 Les chalcopyrites

A température ambiante, les composés I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, Au, III = In, Ga, Al, VI = Se, S, Te) représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique) CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGaTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂, AgAlS₂, AgAlSe₂, AgAlTe₂... se cristallisent dans la phase chalcopyrite ABX₂. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le même rôle sont principalement le CuInS₂, CuGaSe₂, CuAlSe₂ et le CuIn.

I.6.1 Structure des matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragone, à groupe d'espace I42d. Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, l'aluminium ...), et un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium.... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre.... Généralement la

chalcopyrite ABX_2 sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende (Zn introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c=2a$. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec SP3 obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

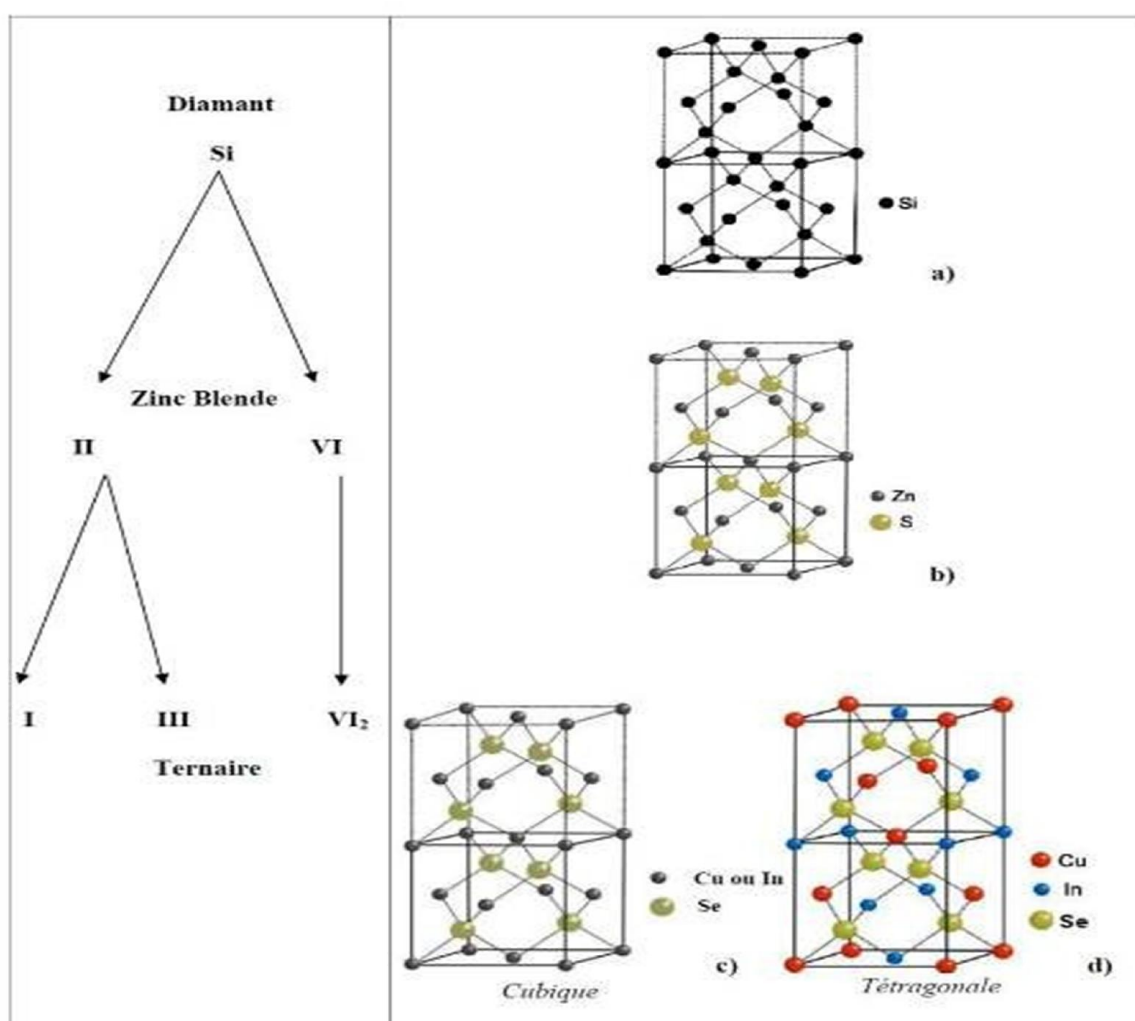


Figure (I-10) : Dérivation de la chalcopyrite

Les semi-conducteurs ternaires se présentent sous deux formes allotropiques qui sont :

a- Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure (I-11). Dans cette structure les cations (atomes de Cu et In ou Al) 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 F43.

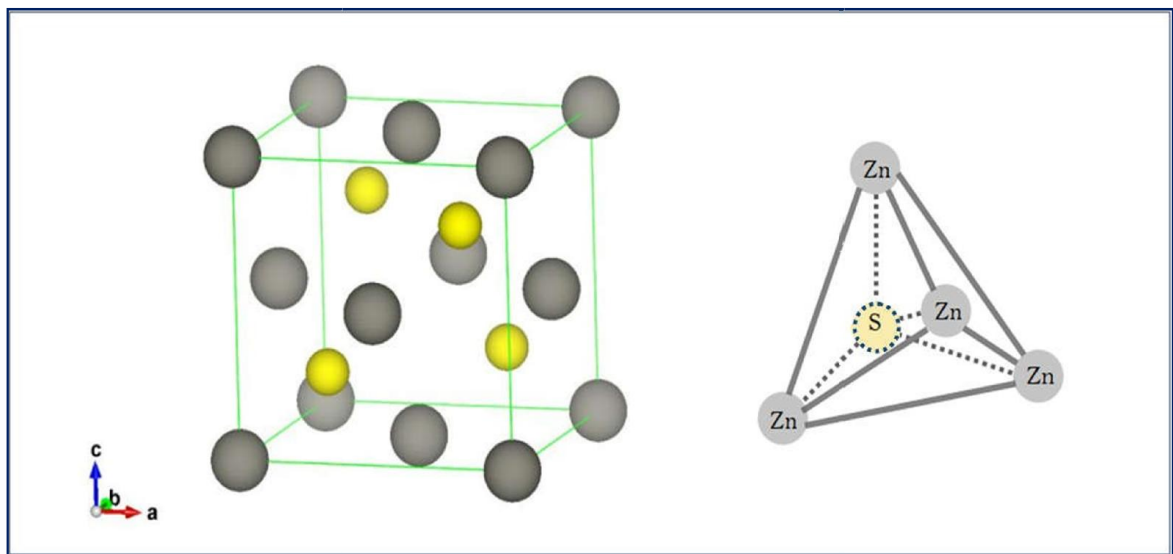


Figure (I-11) : Structure sphalérite.

b- Les chalcopyrites

Cette structure appartient au système quadratique présentée sur la Figure (I-12). Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée quand à l'atome de (Se, S, Te), il occupe un site tétraédrique lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium ou aluminium.

I.7 Les propriétés structurales des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)

Les composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) se cristallisent dans la structure tétragonale de chalcopyrite avec le groupe d'espace I-42.

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

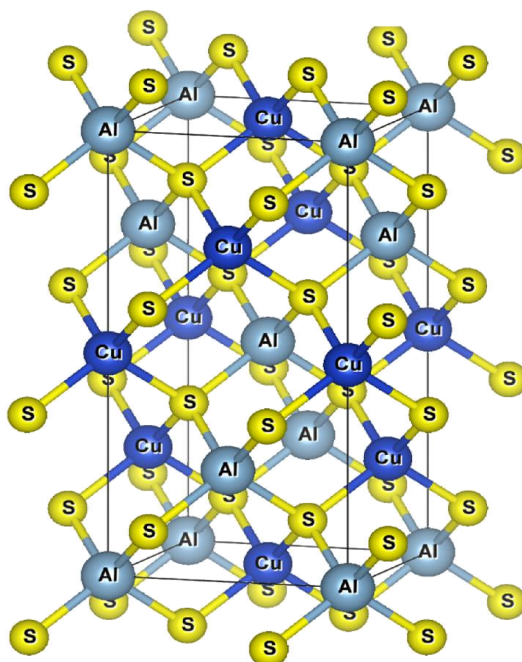


Figure (I-12) : La structure des chalcopyrites AlCuS_2

L'ensemble des résultats expérimentaux des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) rassemblés dans le tableau sont (I-1).

Les composés	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c /a
AlCuS_2	5.2791 GGA	10.4927 GGA	1.9875
	5.23257 LDA	10.40346 LDA	1.988210
AlCuSe_2	5.57287 GGA	11.00496 GGA	1.98810
	5.519078 LDA	10.898722 LDA	1.985275

Tableau(I-1) : Les paramètres cristallins a, c, c/a expérimental.

Références :

- [1] A. L'utilisation des énergies renouvelables pour l'électrification rurale décentralisée des pays en développement, PAGES, Octobre. (2000).
- [2] La boratoire des systèmes Energétiques, www.fifel.ch/includes/asp, (2001).
- [3] S-H. Wei, S. Chen and X.G. Gong, Phys.RevB.75,205209. (2007).
- [4] pmb-int.univ-temouchent.edu.dz/mémoire.
- [5] planete-energies.com/fr/medias/decryptages/la-cellule-photovoltaïque
- [6] Mira, Boukhadem. Thèse Master Académique, Univ M'sila. Etude des propriétés optoélectroniques du matériau ternaire emplecité CuBiS₂ pour des applications photovoltaïques (2019).
- [7] L'énergie-solaire. nete-solaire/soleil/structure.
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayonnement_solaire.
- [9] Tel.archives-ouvertes.fr/tel-01443621/document.
- [10] wikipedia.org/wiki/Silicium_polycristallin.

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile, L'objectif principal de la DFT est de remplaces la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charge.

Le développement important tant au ,ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus, niveau théorique qu'au niveau logiciel, Parmi ces méthodes : La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la densité), qui est la plus efficace pour l'étude et le calcul sur les Matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin identifier les propriétés structurale , électronique et magnétiques de nos matériaux qui utilise le logiciel ViEN2K basé sur la théorie de La DFT.

II.2 L'équation de Schrödinger

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 consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_T \Psi \left(\{ \vec{R}_i \}, \{ \vec{r}_i \}, t \right) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi \left(\{ \vec{R}_i \}, \{ \vec{r}_i \}, t \right) \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle :

H_T représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps.

La fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électronique et du temps ;

$\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ Re présentent les jeux de coordonnées nucléaire et électronique respectivement.

Pour simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se simplifie selon :

$$H_T \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes V_T :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.4})$$

Dans laquelle les termes, V_{n-e} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

Énergie cinétique des N noyaux de masse M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (\text{II.5})$$

Énergie cinétique des M électrons de masse m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.6})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.9})$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.10})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{24}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. Les ions se déplacent très lentement par rapport à l'échelle de temps caractérisant le mouvement des électrons, ainsi, à chaque instant, nous pouvons supposer que les électrons sont dans l'état fondamental

électronique pour une configuration particulière des ions. Il est alors possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux T_z et le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Cette approximation est valable dans la limite $M \gg m$ et $Un \ll Ue$.

Nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons et un nouveau Hamiltonien, c'est l'hamiltonien électronique qui est donnée par [3]

$$H_e = T_e + U_e - e + U_e - Z \quad (\text{II.9})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.10})$$

On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme : On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.11})$$

Avec : Ψ_e : l'état propre du système Ne électrons.

E_e : l'énergie propre du système Ne électrons.

Bien que le problème soit grandement simplifié grâce à cette approximation, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Donc, on recourt à d'autres approximations complémentaires. La plus connue est l'approximation de Hartree et Hartree-Fock.

II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen crée par les noyaux et les autres électrons ; désignant Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron [4].

$$\Psi(\vec{r}) \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{II.13})$$

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{II.14})$$

Ou H_i : l'hamiltonien correspondant à l'électron i

$$H_i = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.15})$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.16})$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2 \dots r_n)$ par un déterminant de Slater [5].

$$\Psi_n(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) \phi_2(x_1) \dots \phi_{N_e}(x_1) \\ \phi_1(x_2) \phi_2(x_2) \dots \phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots \\ \phi_1(x_n) \phi_2(x_n) \dots \phi_{N_e}(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

Ou N_e : le nombre d'électrons.

$\phi_i(x_i)$: la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée le spin orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Facteur de normalisation

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électronique ϕ_i on obtient ainsi les équations de Hartree-Fock [6]

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) + U_x(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.18})$$

Ou $U_x(\vec{r})$: le terme d'échange défini par :

$$U_x \Psi(\vec{r}) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\Psi_j^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}') \quad (\text{II.19})$$

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8] à la fin des années 30. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [9-10].

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [11], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système [12].

Les propriétés sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système.

La communauté scientifique a essayé de tester la relation entre la densité et l'énergie, ce qui n'est pas chose aisée car l'énergie fonctionnelle total est inconnue, par conséquent, des fonctions ont été proposées et testées en comparant les résultats avec les physiques observées expérimentalement.

II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [13].

II.5.1.1 Le premier théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental P_{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être

complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

La solution de l'équation (2) consiste à trouver une fonction à $3N$ variables (où N représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin).

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire la densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (\text{II.20})$$

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13] présentés ci-après.

a-Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Où

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Où

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree

$E_H[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.23})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.5.2 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn –Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué des particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble des particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.24})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ (II.19). Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (II.25)$$

Où

T_0 Est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle

Des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II.26)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (II.27)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations, appelés équations de Kohn- Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que der. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (II.28)$$

Alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

II.5.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

II.5.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange–corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.30) peut être approxime par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.32})$$

Où :

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [15] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.33})$$

II.5.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [15]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{XC} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

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

II.5.3.3 L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA)

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, **Engel** et **Vosko** [15] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite : (EV-GGA) [15] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham (le cycle auto-cohérent)

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de

Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II.35})$$

Les $\phi_j(r)$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} les coefficients du développement en série de $\phi_j(r)$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de KS permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points des symétries dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_m pour diagonaliser l'équation séculaire :

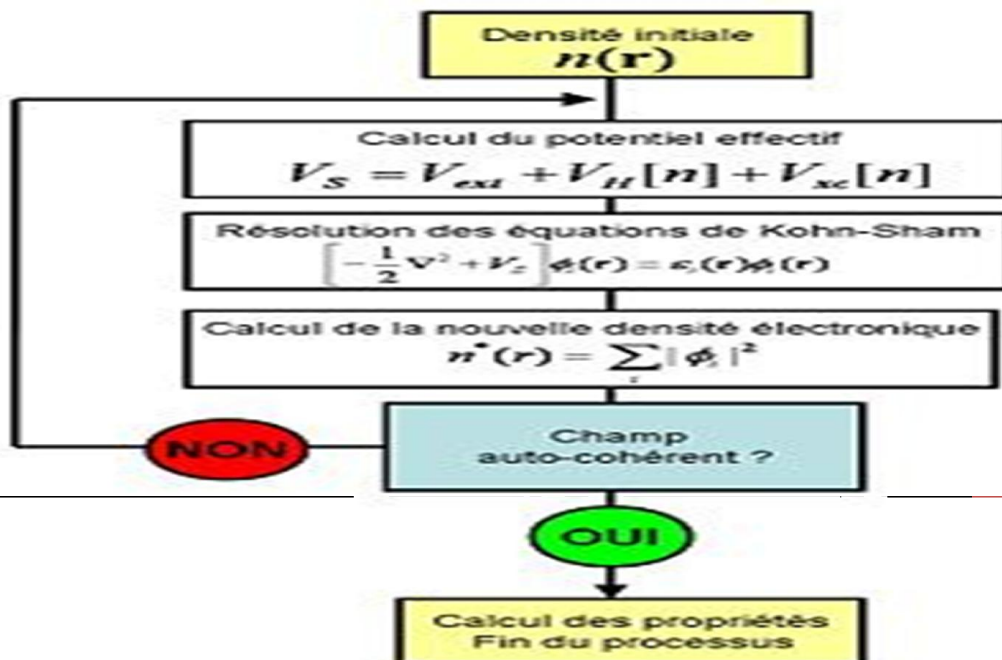
$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$$

(II.36)

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_m et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.37})$$

Où i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette



procédure par le schéma ci-après.

Figure (II.1) : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité

Références :

- [1] A. Crépeaux. Introduction à la physique de la matière condensée : propriétés électroniques. Dunod (2019).
 - [2] K. DAOUD. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques (Doctoral dissertation). (2014).
 - [3] J. Oppenheimer et M. Born, Ann. Physics, vol. 87, p. 457, (1927).
 - [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
 - [5] L. Thomas, Cambridge Philos.Soc, vol. 23, p. 542, (1927).
 - [6] E. Sadi Salah. La structure électronique et les propriétés optiques des semi-conducteurs ternaires de type 2 I-III-V. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila. (2019).
 - [7] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation, New York.
 - [8] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair,” Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: A critical analysis “, Can. J. Phys. 58, 1200-1211 (1980).
 - [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev B, vol. 163, p. 864, (1964).
 - [10] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev A, vol. 140, p. 1133, (1965).
 - [11] Burke, Kieron, PERDEW, John P., et WANG, Yue. Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In: Electronic density functional theory. Springer, Boston, MA, p. 81-111 (1998).
 - [12] Hohenberg, Pierre et Kohn, Walter. Inhomogeneous electron gas. Physical review, vol. 136, no 3B, p. B864. (1964).
 - [13] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5, p 1253 (1999).
 - [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
 - [15] E. Engel, S. H Vosko, phys. Rev. B47, 20 (1993).
 - [16] F. Tran and P. Blaha, physRev.lett 102.226401(2009).
-

Chapitre III :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1 Introduction

En fonction des représentations qui sont utilisées précédemment (dans la partie de DFT) pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Il existe plusieurs méthodes pour traiter la DFT, dont tous issus de la même base, qui est la résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham. Parmi ces méthodes qui ont été développées, nous citons les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1] qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonales (OPW) et leurs dérivées [2, 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans (**Figure III.1**).

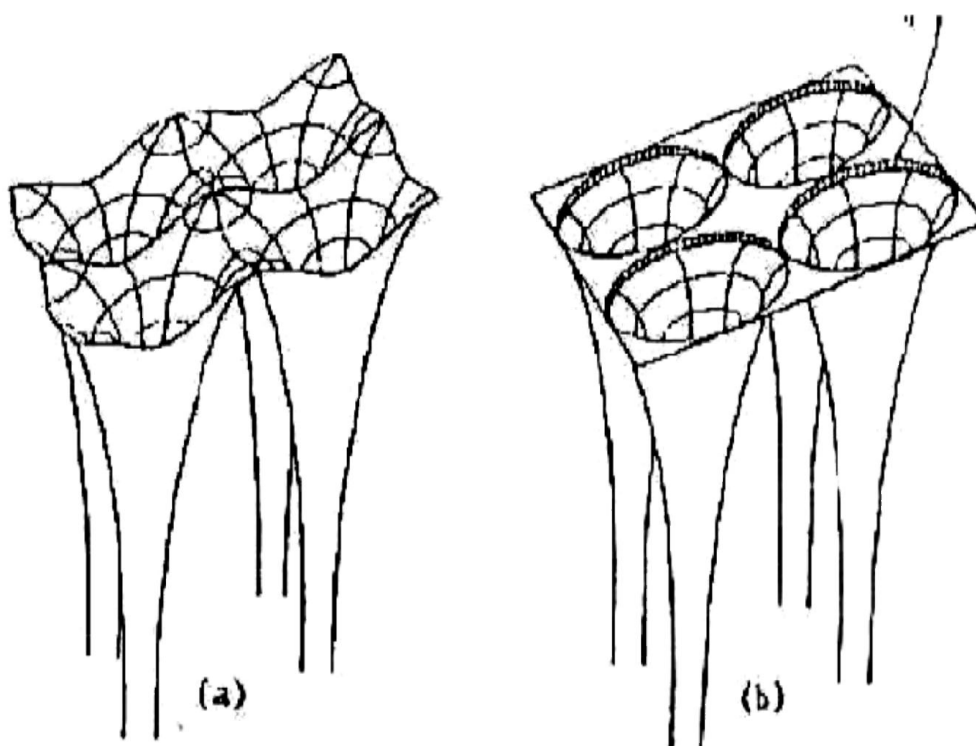


Figure (III.1) : Potentiel cristallin d'un réseau carré

(a) Potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

III.2 La méthode LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [5] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [6]. Dans cette méthode une construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme optimale est choisie. Prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde.

III.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [6, 7] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) [8,9]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW).

III.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de *Slater* [10] que :

- A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaire à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (1) des sphères appelées (muffin-tin) englobant les atomes et (2) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (**Figure III.2**), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
 - 2- Des ondes planes pour la région interstitielle.
-

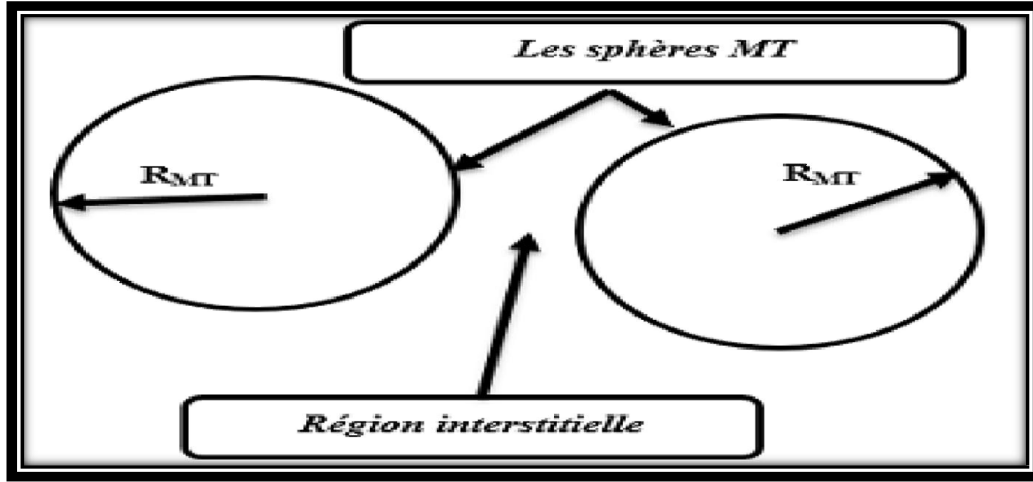


Figure (III.2) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où r_0 est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin. Les fonctions radiales définies par l'équation (2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [11]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (3) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [11-12]. Il montre que les ondes planes

sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [12], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r_0)} \sum C_G j_l(|K + g|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.4})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

r_0 : est le rayon de la sphère. Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point 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 $U_l(r_0)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [13] et par Andersen [5]. Cette modification consiste à présenter 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 $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW* [14].

III.3.2 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW [6, 7] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode FP-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 $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ 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) :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté vibrationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \quad (\text{III.7})$$

Où

$0 \left((E - E_l)^2 \right)$ Dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement

(LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, 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 pas dans la méthode (LAPW).

Takeda et Kubler [15] 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 [15] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III.4 Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées $\dot{U}_l$ sont continuës à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1-les fonctions radiales U_l et leurs dérivées $\dot{U}_l$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure $l_{\max}$ de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes $G_{\max}$.

III.5 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [16] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une

combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.5.1 Méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

III.6 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel » Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

III.6.1 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW) [19] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles potentiel total.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe Sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

III.7 WIEN2K

Le paquet de programme (**WIEN2k**) permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (**LAPW**), l'une des méthodes les plus précisés pour les calculs de structure de bande. (**WIEN2k**) est un schéma entièrement électronique

comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques [20].

III.8 Le code Wien2k

Le code Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [21]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-4).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

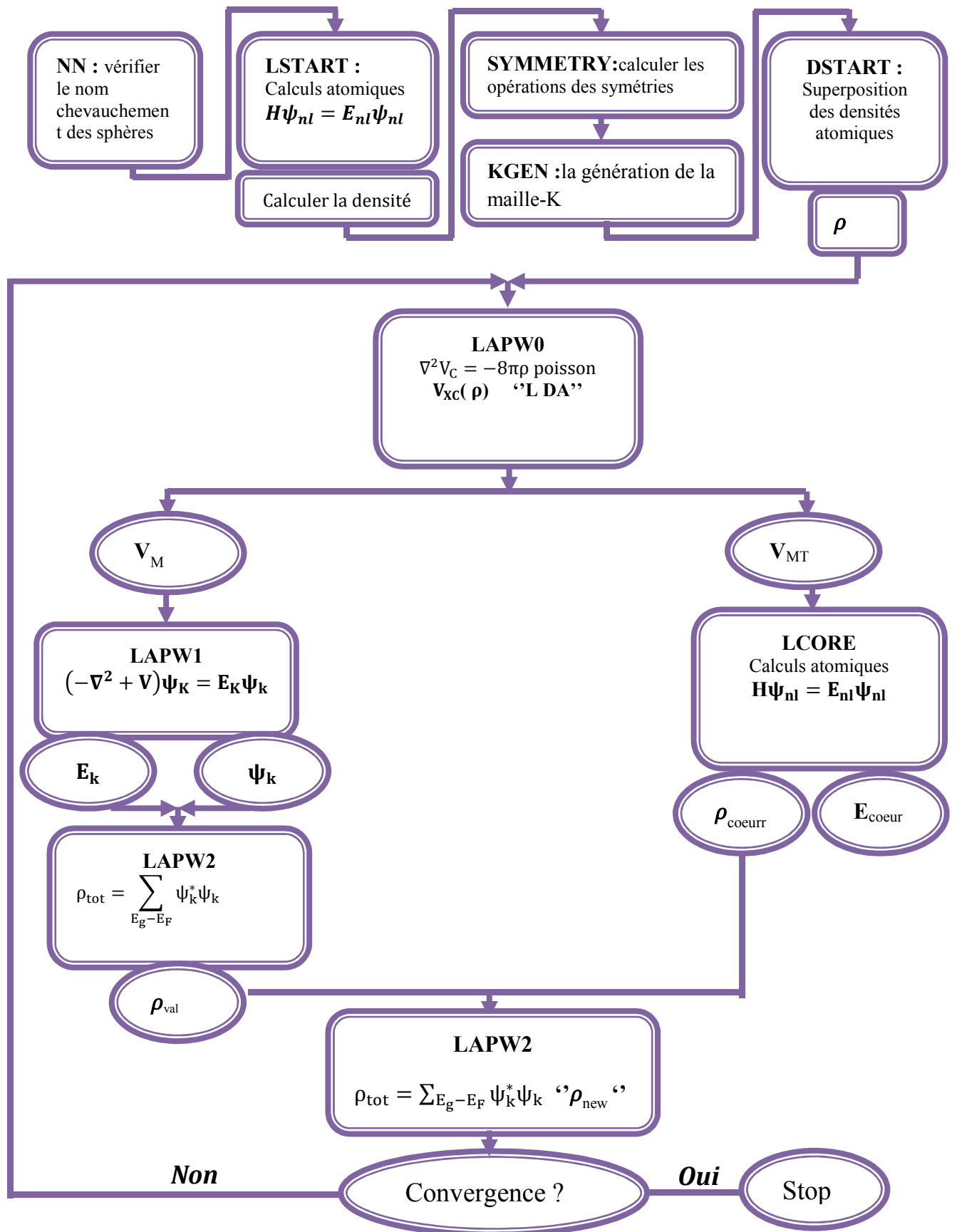


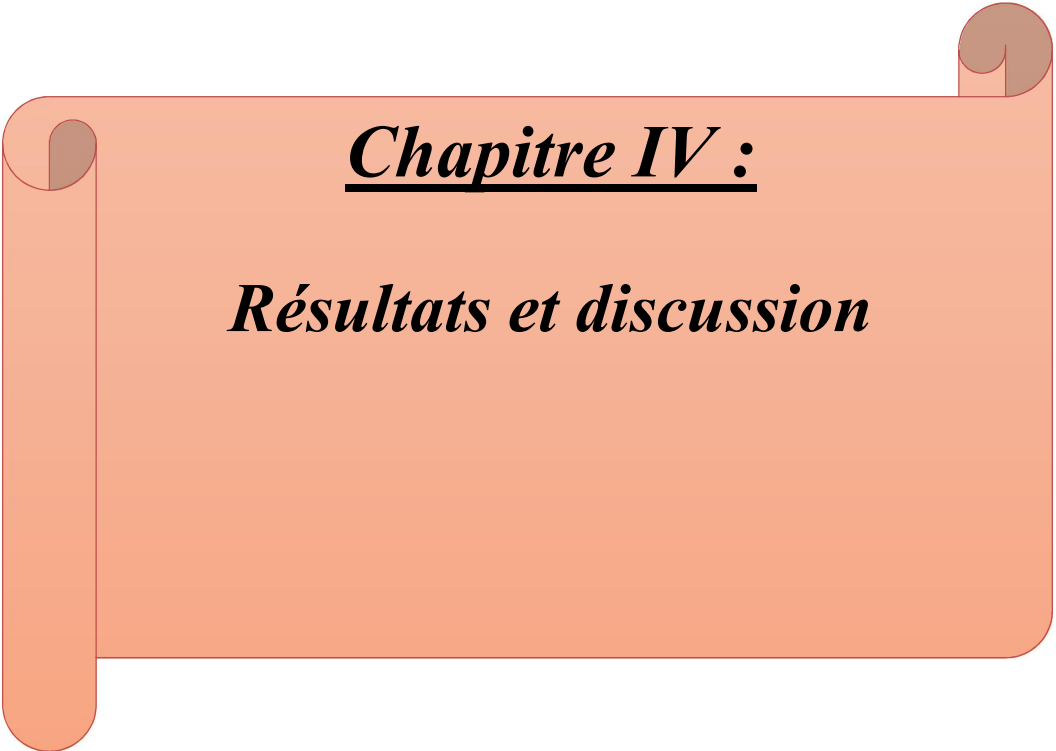
Figure (III.3) : l'organigramme des programmes du code Wien2K.

III.9 Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de calculs propriétés électroniques et optiques des solides, Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Les études **WINE2** menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Références :

- [1] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21, 2222(1980).
 - [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, (1965).
 - [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169, (1940).
 - [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, (1937).
 - [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
 - [6] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1, p. 35 (1964).
 - [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993, (1991).
 - [7] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Ne Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451, (1992).
 - [8] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697, (1983).
 - [9] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295, (1974).
 - [10] J. Slater, Adv Quantum.Chem, vol. 1, p. 35(1964).
 - [11] V. Heine and M. J. G. Lee.Phys. Rev. Lett 27, 811, (1970).
 - [12] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
 - [13] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. butler, P. H. Dederichs, A. gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proccedings No. 253, 357 (Materials research Society, Pittsburgh, (1992).
 - [14] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
 - [15] L.H. Thomas, Proc. Cambrige Philos. Soc. 23, 542 (1927).
 - [16] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661, (1979).
 - [17] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, (1991).
 - [18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15, (2000).
 - [19] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662, (1979).
 - [20] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
 - [21] Blaha, P., *et al.* (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
 - [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
-

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered on the unrolled portion.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, électroniques et des propriétés optiques des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$).

Pour réaliser cette étude. Nous avons utilisé le code (WIEN2K) basé sur la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA, EV-GGA.

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :

[Al]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

[Cu]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

[S]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

[Se]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

IV.2 La structure cristalline des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)

Les composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) disposent d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonale, avec un groupe d'espace $I4_2d$. Le motif de la structure est constitué d'un atome Al et d'un atome de Cu et d'un atome S ou d'un atome Se, se trouvent dans les positions suivantes :

AlCuS ₂		GGA					
Atom		X	Y	Z			
Al	Pos1	0	0	0			
	Pos2	0.5	0	0.75			
Cu	Pos1	0.5	0	0.25			
	Pos2	0	0	0.5			
S	Pos1	0.753775 60	0.75	0.125			
	Pos2	0.75	0.24622440	0.875			
	Pos3	0.246224 40	0.25	0.125			
	Pos4	0.25	0.75377560	0.875			
AlCuSe ₂		GGA			LDA		
Atome		X	Y	Z	X	Y	Z
Al	Pos1	0	0	0	0	0	0
	Pos2	0.5	0	0.75	0.5	0	0.75
Cu	Pos1	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0
	Pos2	0	0.5	0.75	0	0.5	0.75
Se	Pos1	0.25	0.25172415	0.875	0.25	0.25172415	0.875
	Pos2	0.25172415	0.75	0.125	0.25172415	0.75	0.125
	Pos3	0.75	0.74827585	0.875	0.75	0.74827585	0.375
	Pos4	0.74827585	0.25	0.125	0.74827585	0.25	0.125

La représentation schématique de cette structure est comme suit

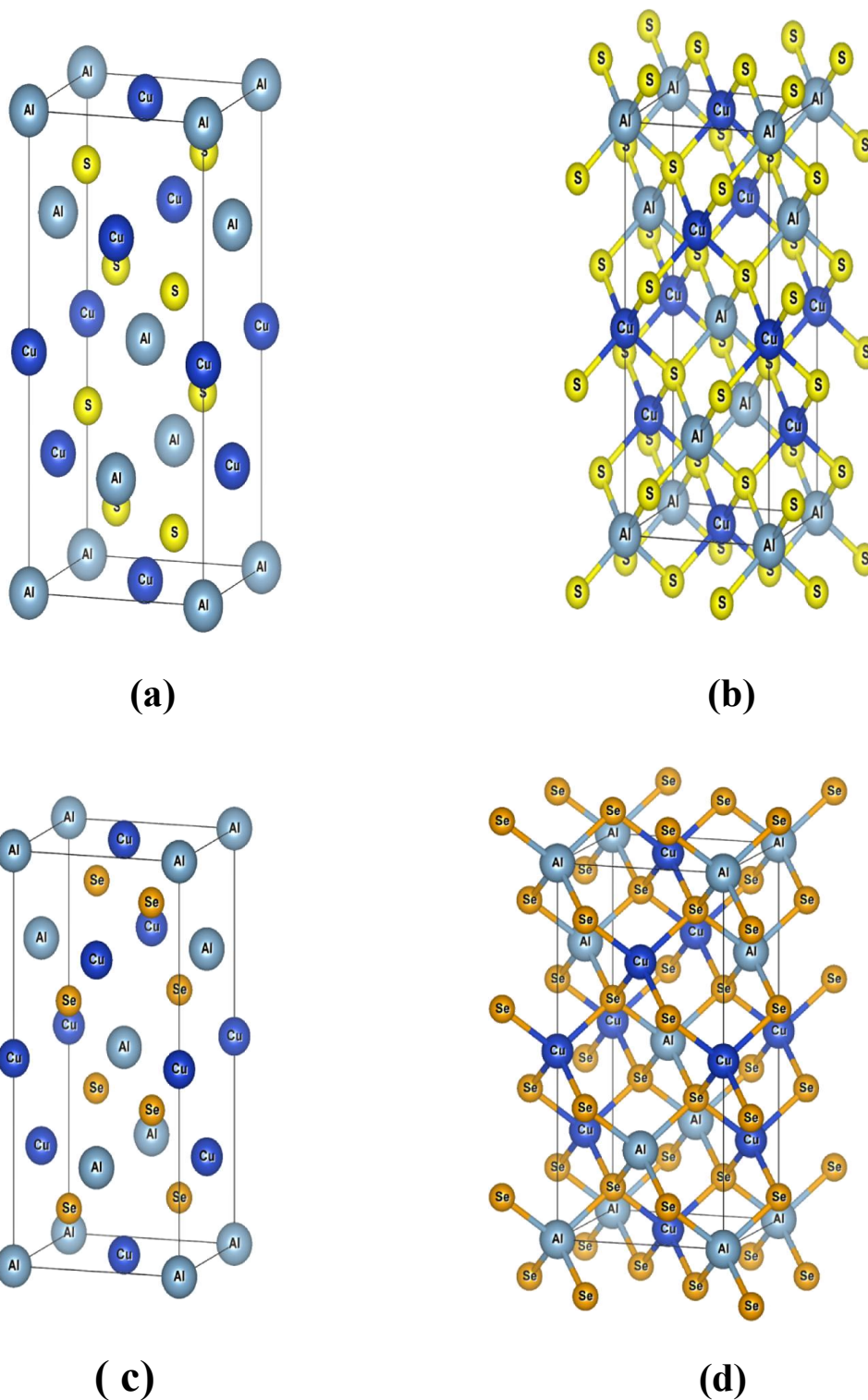


Figure (IV.1) : La structure cristalline du AlCuS_2 (a, b) et AlCuSe_2 (c, d)

IV.3 Détails de calcul

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab- initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Densité Approximation) paramétrisée par perdew et Wang [2].
- L'approximation du gradient généralise (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].
- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [5].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de R_{mt} .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Avec un rayon de coupure $R_{mt} * K_{max}$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère atomique, et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première étape consiste à préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

- ✓ Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour $AlCuX_2$ (X=S, Se) (**TAB. IV.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour $AlCuX_2$ (X=S, Se) (**TAB. IV.1**) représentent un bon

choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [6,7].

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K _{points}	$R_{mt}(Al)$	$R_{mt}(Cu)$	$R_{mt}(S)$
AlCuS ₂	GGA	8.5	900	1.98	2.15	1.76
	LDA	8.5	900	2.19	2.4	1.96
AlCuSe ₂	GGA	8.5	900	1.96	2.10	2.0
	LDA	8.5	900	1.96	2.10	2.0

Tableau (IV.1) : Les valeurs des R_{MT} , K_{points} et $R_{mt}*K_{max}$ des composés
AlCuX₂ (X=S, Se)

IV.4 Les Propriétés Structurales

IV.4.1 Détermination des paramètres structuraux

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [7] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a 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 [8] donnée par

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $AlCuS_2$ et $AlCuSe_2$ dans les deux approximations GGA et LDA

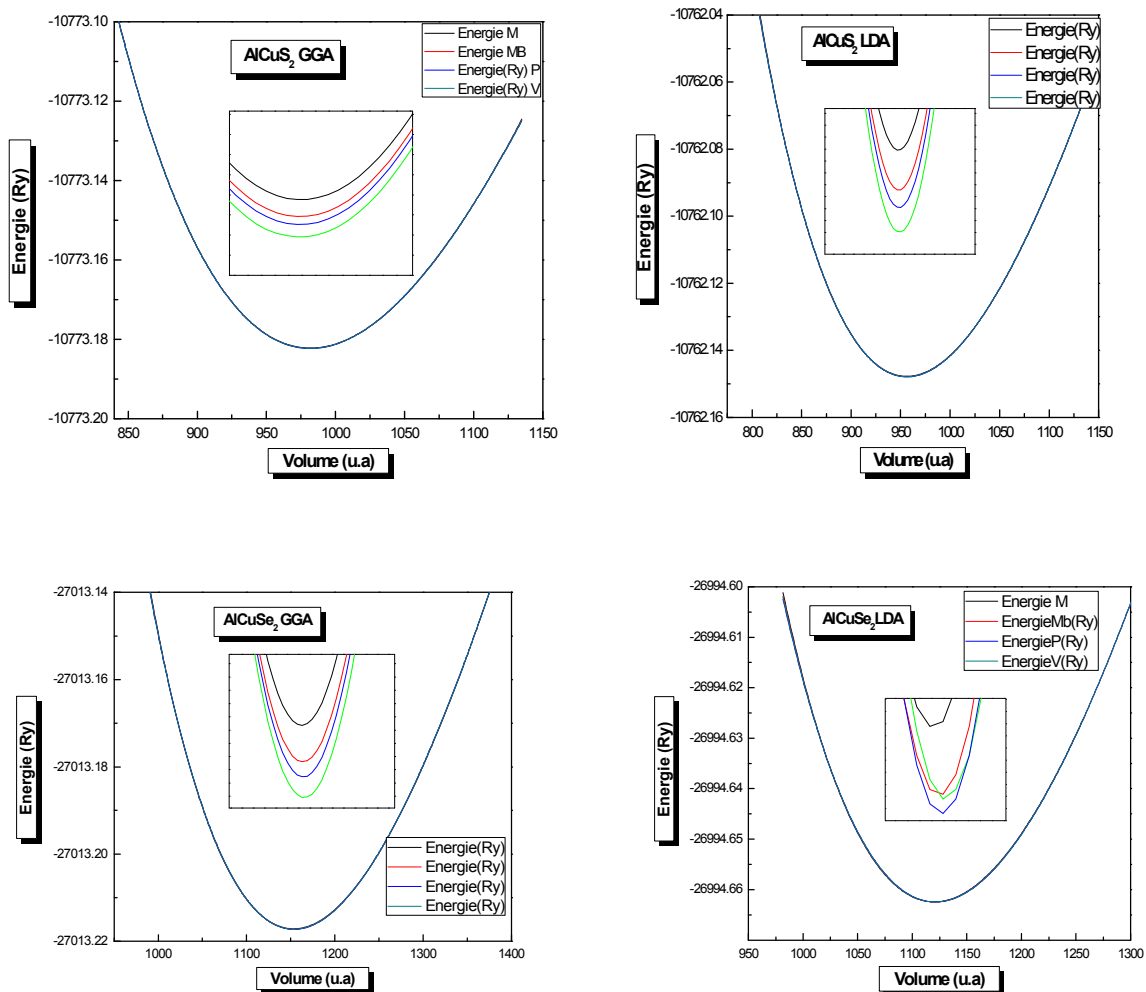


Figure (IV.2) : la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés

AlCuX₂ (X=S, Se) par GGA et LDA.

Dans le **Tableau (IV.2)**, Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi sa dérivée des composés AlCuX₂ (X=S, Se) en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison :

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Expérimental
AlCuS ₂	a (Å)	5.2791	5.23257	5.33[8]
	c (Å)	10.4927	10.40346	10.44 [8]
	c/a	1.9875	1.988210	-
	B(GPa)	92.4207	99.1234	-
	B'	4.5634	4.6596	-
	E _{min} (Ry)	-10773.182212	-10762.147752	-
AlCuSe ₂	a (Å)	5.57287	5.519078	5.61[9]
	c (Å)	11.00496	10.898722	10.95[9]
	c/a	1.98810	1.985275	-
	B(GPa)	73.6309	80.0780	-
	B'	4.7874	4.9822	-
	E _{min} (Ry)	-27013.217141	-26994.662416	-

Tableau (IV.2) : Le paramètre du réseau a(Å), le module de compressibilité B(GPa), et sa Dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) des composés calculés par les deux approximations GGA et LDA et expérimental.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les paramètres du réseau qui sont obtenu par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats théoriques.
- ✓ Pour le module de compressibilité B du (AlCuS > AlCuSe)
L'énergie minimale E₀ trouvé par l'approximation LDA supérieur à celle obtenue par l'approximation GGA pour les deux composés.

IV.5 Les Propriétés électroniques du composé AlCuX₂ (X=S, Se)

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère

isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électronique. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). Le calcul des résultats obtenu par les approximations GGA, LDA, EV-GGA.

IV.5.1 Bandes d'énergies

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. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenue par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de la chalcopyrite (Figure (IV-3)).

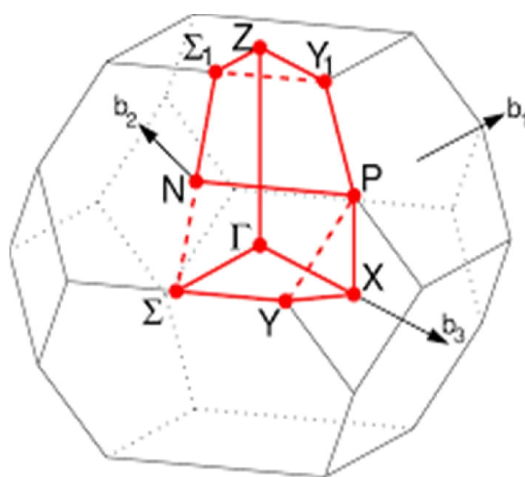


Figure (IV-3) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite

Les courbes de structures de bandes obtenues des composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) sont illustrées sur les figures (IV.4, IV.5, IV.6).

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) en utilisant les approximations GGA, LDA et EV-GGA.

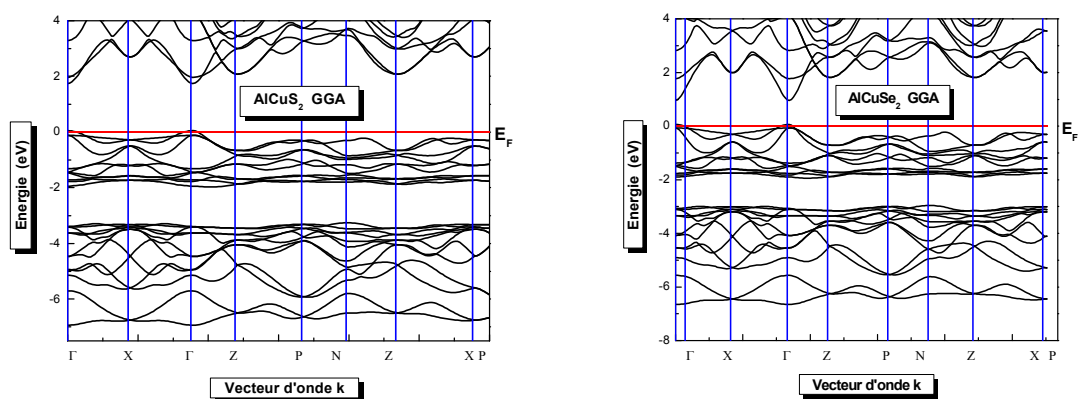


Figure (IV.4) : La structure de bandes des composés AlCuX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) par l'approximation GGA.

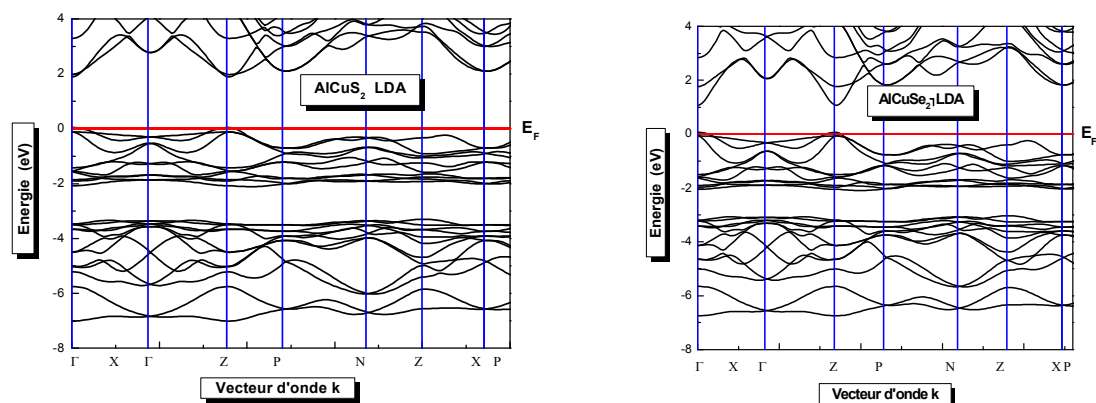


Figure (IV.5) : La structure de bandes des composés AlCuX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) par l'approximation LDA.

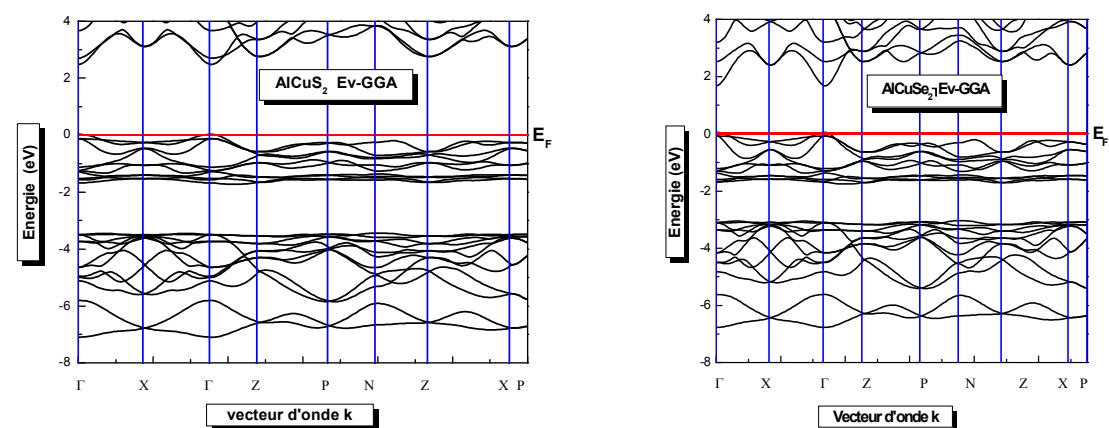


Figure (IV.6) : La structure de bandes des composés AlCuX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) par l'approximation EV-GGA.

A travers ces courbes nous pouvons remarquer que les composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) possèdent :

- Un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans l'espace de vecteur (k) dans le point (Γ), dans toutes les approximations utilisées.
- L'approximation EV-GGA est amélioré que les autres approximations (GGA, LDA).
- Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que les composés à une propriété semi-conductrice.

IV.5.2 Gap énergétique

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au même point Γ .

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le **Tableau (IV.3)** et sont comparés avec le résultat expérimental.

Le composé	Gap d'énergie (eV)			
	GGA	LDA	EV-GGA	Expérimental
AlCuS_2	1.827	1.976	2.544	1.77 [10] GGA 1.95 [10] LDA
AlCuSe_2	1.094	1.198	1.763	1.06 [10] GGA 1.48 [10] LDA

Tableau. (IV.3) : Les valeurs des gaps énergétique pour les composés AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) calculées par les approximations GGA, LDA, et EV-GGA.

- ✓ Nos valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA, EV-GGA, et GGA.
- ✓ De plus, la valeur du gap calculée en utilisant l'approximation EV-GGA est grand que les valeurs de gap énergétique calculées par les autres approximations LDA, EV-GGA, GGA.
- ✓ Donc la mieux approximation pour calculée le gap énergétique est EV-GGA

IV.5.3 La densité d'états électronique

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales des composés AlCuS_2 et AlCuSe_2 en utilisant les approximations GGA, LDA et EV-GGA.

Les figures ci-dessous représentent la densité d'états total et partielle de AlCuX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se) calculée par les approximations GGA, LDA, et EV-GGA.

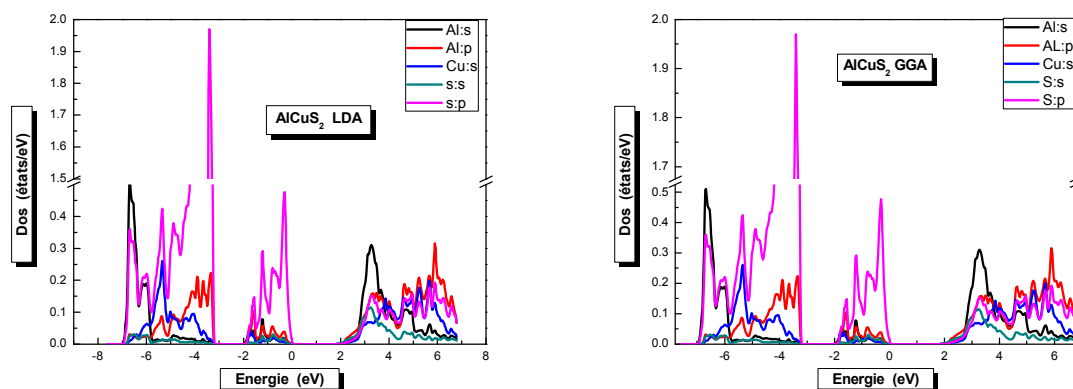


Figure (IV.7) : La densité d'états électronique du AlCuS_2 calculée par l'approximation GGA et LDA.

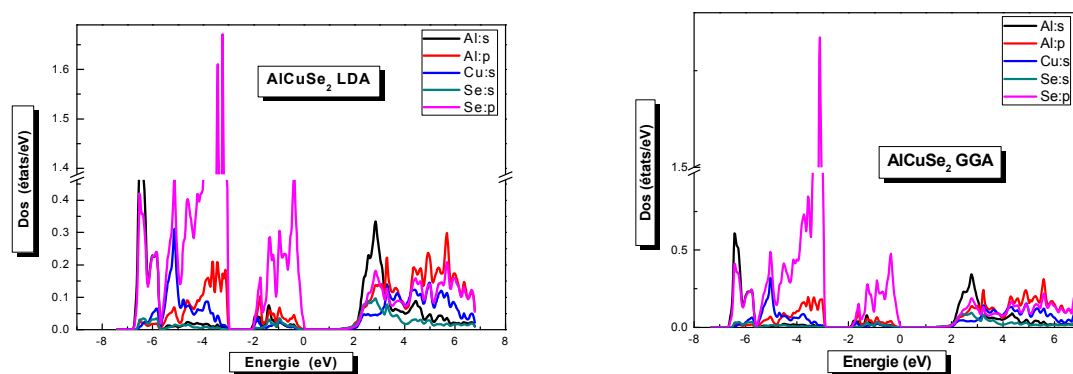


Figure (IV.8) : La densité d'états électronique du AlCuSe_2 calculée par l'approximation LDA et GGA.

La Figure (IV.7) représente la densité d'états totale et partielle du composé AlCuS_2 calculée par les approximations GGA, LDA.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences qu'il existe trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-8 eV et -6 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales du Al avec une faible contribution de l'orbitale s du Cu.
- 2^{ème} régions entre (-6 eV et -4 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du S

et une faible contribution de l'orbitale s du S.

- 3^{ème} régions entre (-2eV et 0eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du S avec une faible contribution de l'orbitale s du Cu.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale s du Al avec l'orbitale p du S et une faible contribution du s du Cu.

La Figure (IV.8) représente la densité d'états totale et partielle du composé AlCuSe₂ calculée par les approximations GGA, LDA.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences nous avons trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-7eV et -5eV) est dominée par la contribution de l'orbitales du Al avec une faible contribution de l'orbitale p du Al.
- 2^{ème} régions entre (-5 eV et -3 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Se avec une faible contribution de l'orbitale s du Se.
- 3^{ème} régions entre (-2 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Se avec une faible contribution de l'orbitales du Cu.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des conceptions qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p du Ga et Se avec l'orbitale s du Ga et une faible contribution du p du Se et Cu.

IV.5.4 Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [11].

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [12] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (IV.4)$$

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [13] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.5})$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [13-14] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} |\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.6})$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les l'état initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de *Fermi* du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_i) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig[14, 15] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.8})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV.9})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence du champ magnétique.

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).

Puisque l'onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.10})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.11})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV.12})$$

Elles sont définies par les relations suivantes [16.17] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.13})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.14})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [18, 19] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV.15})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [1] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{IV.16})$$

IV.5.4.1 La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est illustrée dans les Figures (IV.9.11). Cette courbe, qui reflète l'absorption du matériau, permet d'obtenir les différentes transitions entre les bandes. Les résultats de calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans un intervalle d'énergie de 0 à 40 eV pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) à l'aide des approximations LDA, GGA, et EV-GGA sont illustrés dans la Figure (IV. 9.11).

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les composés avec les deux approximations GGA et EV-GGA et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale avec les deux approximations GGA et EV-GGA qui commencent à environ 1.61 eV et 2.38 eV pour $AlCuS_2$ et 1.07 eV et 1.61 eV pour $AlCuSe_2$ respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Les valeurs des points critiques correspondent alors à la transition ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour $AlCuX_2$ ($X=S, Se$). Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que les pics principaux qui reflètent l'absorption maximale avec les deux approximations GGA et EV-GGA sont situés à 6.57 eV et 7.82 eV pour $AlCuS_2$ selon l'axe z et 5.80 eV et 6.02 eV toujours selon l'axe z pour $AlCuSe_2$ respectivement. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région ultra-violet pour tous les composés. Après ce pic, la partie imaginaire de la fonction diélectrique diminue rapidement avec l'augmentation des énergies des photons pour tous les composés.

IV.5.4.2 Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans les figures (IV. 9.11). Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres avec les deux approximations GGA et EV-GGA sont situés à 7.25 eV et 7.82 eV pour $AlCuS_2$ selon l'axe z et 6.43 eV et 7.03 eV toujours selon l'axe z pour $AlCuSe_2$ respectivement qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. Après ce pic, le coefficient d'extinction diminue rapidement avec l'augmentation des énergies des photons pour tous les composés.

IV.5.4.3 Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [20], présentée dans les Figures (IV. 10.12). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculés et résumées dans le Tableau 4. Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

- Les figures (IV. 10.12) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) à l'aide des approximations GGA, et EV-GGA. Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale.
- À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ avec les deux approximations GGA et EV-GGA sont situés à 3.11 eV et 3.49 eV pour $AlCuS_2$ selon l'axe x et 2.46 eV et 2.81 eV toujours selon l'axe x pour $AlCuSe_2$ respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre visible pour les composés $AlCuS_2$ et $AlCuSe_2$. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle avec les deux approximations GGA et EV-GGA sont situés à 7.06 eV et 7.93 eV pour $AlCuS_2$ selon l'axe z et 6.35 eV et 7.06 eV toujours selon l'axe z pour $AlCuSe_2$ respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro avec les deux approximations GGA et EV-GGA à 21.42 eV et 21.67 eV selon l'axe z pour $AlCuS_2$ et 21.07 eV et 21.32 eV selon l'axe x pour $AlCuSe_2$ respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ $\varepsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ [21] et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme à électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux

transitions entre bandes d'électrons de liaison [22].

De plus, $AlCuSe_2$ présente une constante diélectrique supérieure à celle du composé

$AlCuS_2$. Penn a expliqué cet effet par l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2$ [33], où

E_g et ω_p sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma, la bande interdite de $AlCuS_2$ est supérieure à celle du composé $AlCuSe_2$. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchiée après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la figure 10 où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent les pics nets au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement ($n_{xx}=2.70042, 2.42125$) et ($n_{zz}=2.68575, 2.40317$) pour $AlCuS_2$ avec les deux approximations GGA et EV-GGA respectivement, ($n_{xx}=2.96218, 2.61898$) et ($n_{zz}=2.96271, 2.60771$) pour $AlCuSe_2$ avec les deux approximations GGA et EV-GGA respectivement. La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 3eV et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à 14eV et elle a également présenté un comportement non linéaire. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison.

Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ peuvent être estimées à partir des parties réelle et imaginaire obtenues à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

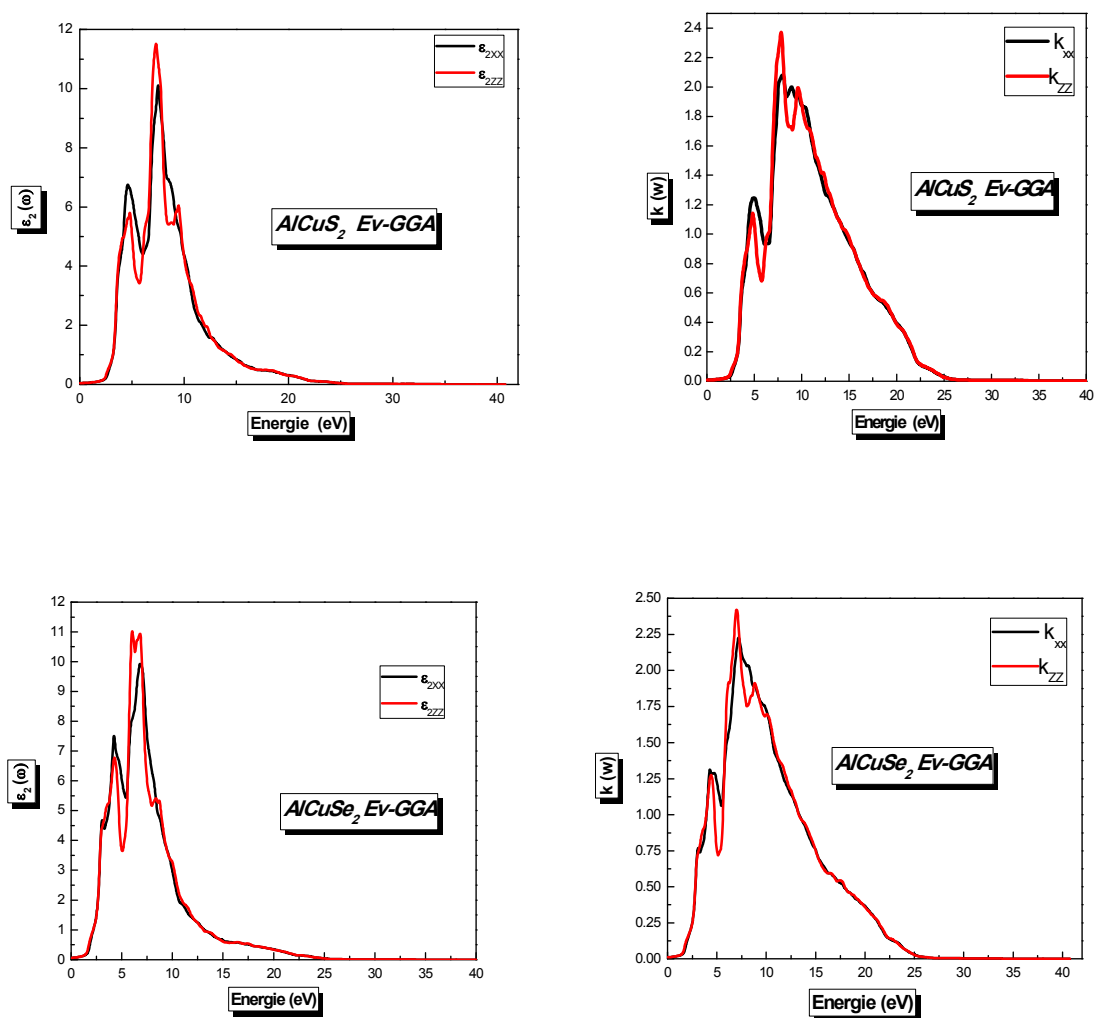
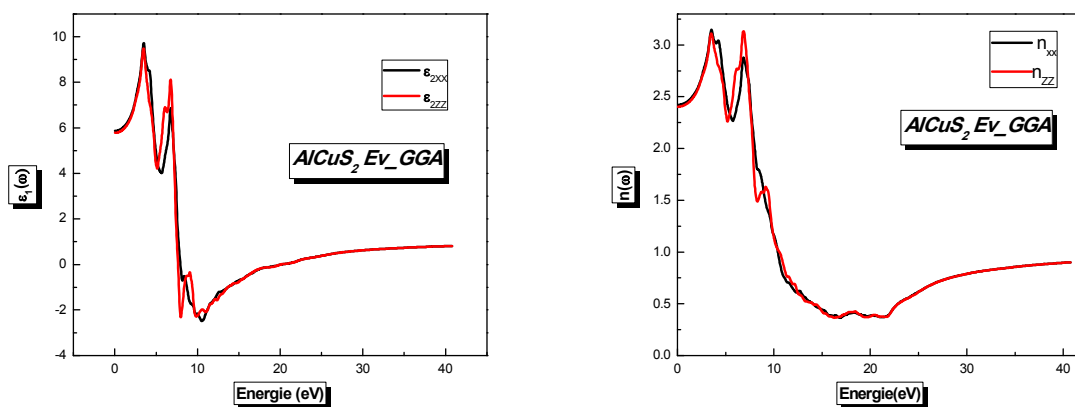


Figure (IV. 9) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec EV-GGA.



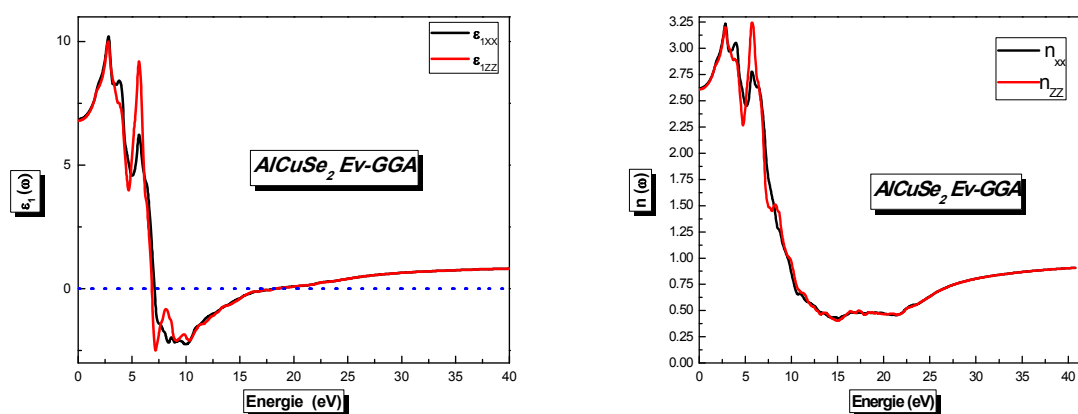


Figure (IV. 10) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec EV-GGA.

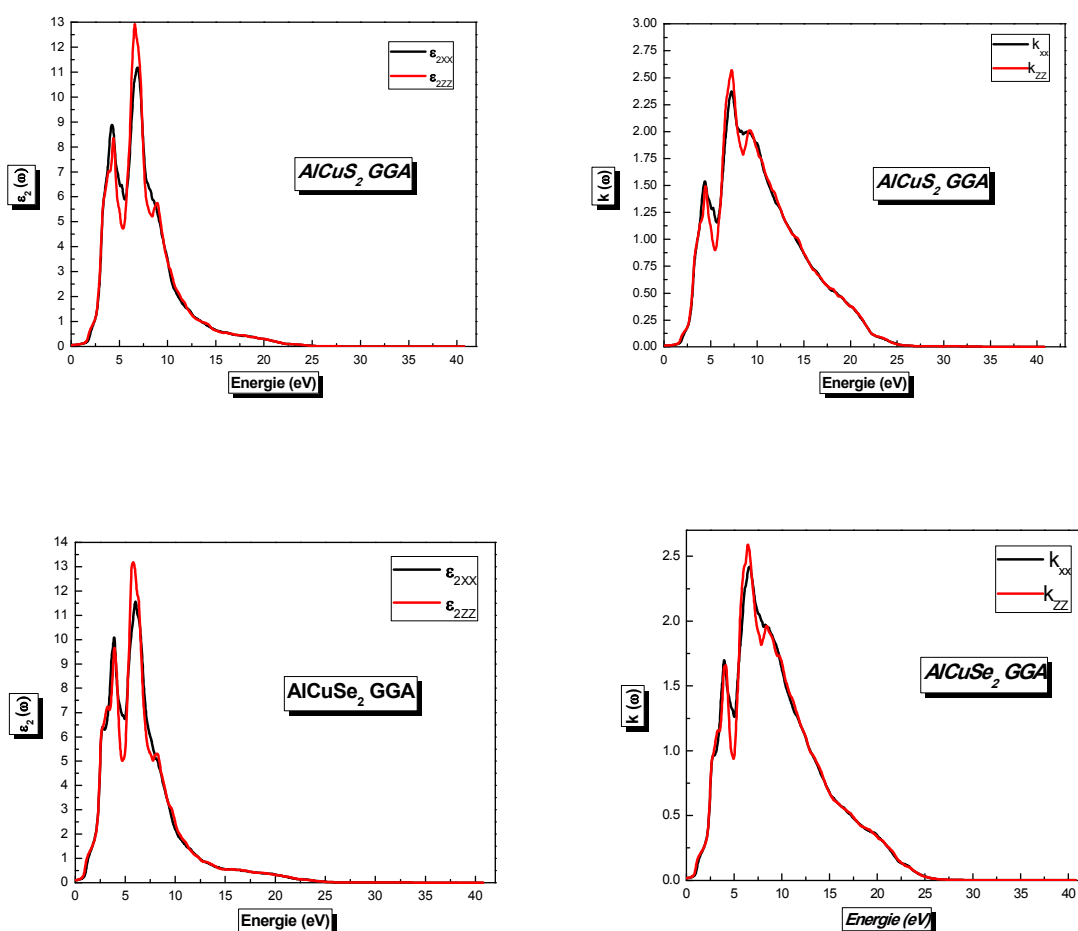


Figure (IV. 11) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec GGA.

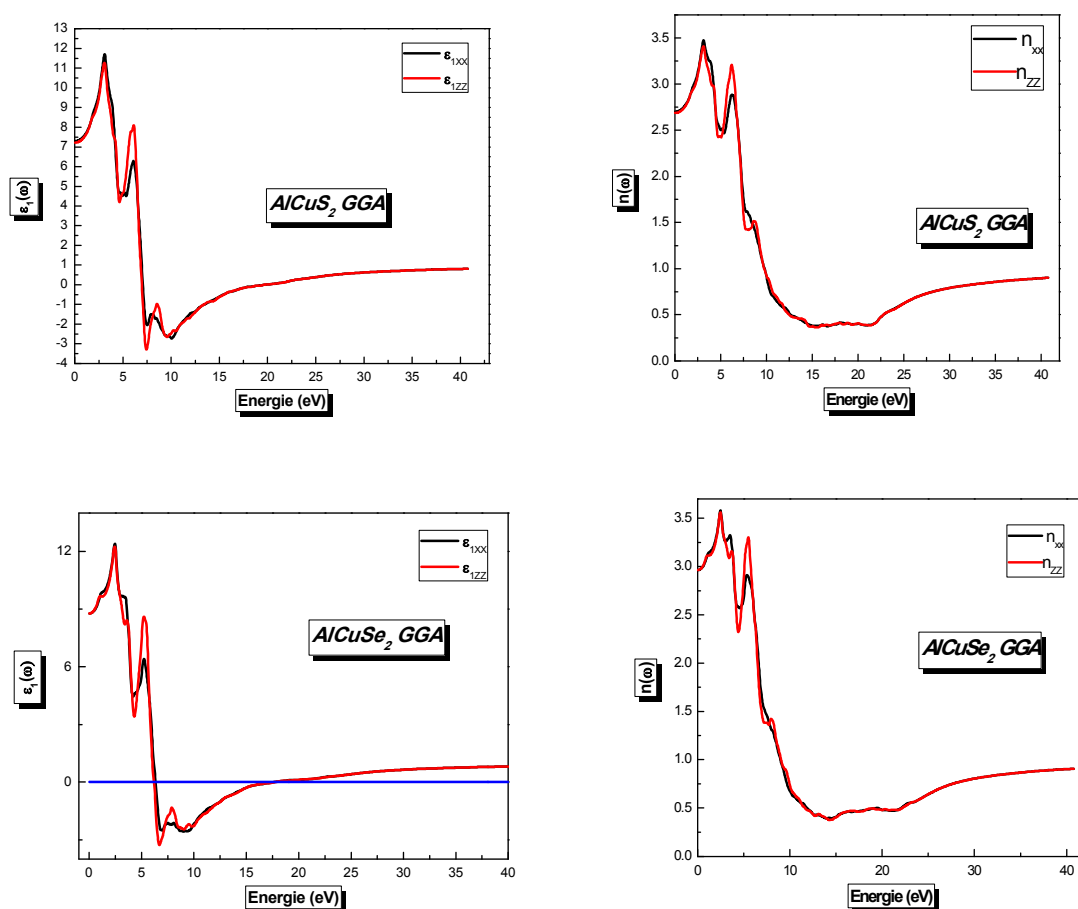


Figure (IV. 12) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec GGA .

Tableau (IV.4) : $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec les approximations LDA , GGA et $EV-GGA$.

Les Composés		$\varepsilon_1(0)$				$n(0)$		
		LDA	GGA	$EV-GGA$		LDA	GGA	$EV-GGA$
$AlCuS_2$	ε_{Ixx}	7.17817	7.29215	5.86238	n_{xx}	2.67923	2.70042	2.42125
	ε_{Izz}	7.09814	7.21314	5.77518	n_{zz}	2.66426	2.68575	2.40317
$AlCuSe_2$	ε_{Ixx}	8.75389	8.77422	6.85896	n_{xx}	2.95874	2.96218	2.61898
	ε_{Izz}	8.73771	8.77737	6.80005	n_{zz}	2.95601	2.96271	2.60771

IV.5.4.4 Le spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans les figures (IV.13.14) en fonction de l'énergie pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec *GGA* et *EV-GGA*. Selon cette figure, il est observé qu'à basse énergie, ces semi-conducteurs ont une faible réflectivité, avec les deux approximations *GGA* et *EV-GGA* elle commence à 21.11% et 17.00% pour $AlCuS_2$ et 24.52% et 20.01% pour $AlCuSe_2$ respectivement. Aux énergies des photons intermédiaires et élevées, la réflectivité augmente rapidement, cette réflectivité atteint son maximum selon l'axe x avec les deux approximations *GGA* et *EV-GGA* à 10.48 eV et 10.87 eV pour $AlCuS_2$ et 9.80 eV et 10.43 eV pour $AlCuSe_2$ respectivement. Ces maximums de réflectivité résultent de transitions inter bandes.

IV.5.4.5 Le coefficient d'absorption

Une autre constante optique importante est le coefficient d'absorption, qui est la mesure de la quantité de lumière absorbée par un milieu donné. Les coefficients d'absorption des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec *GGA* et *EV-GGA* sont illustrés dans les Figures (IV.13.14). À partir cette figure, il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présente dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale. Le coefficient d'absorption est supérieur (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour $AlCuS_2$, selon l'axe x le pic fort est observé à 10.13eV (10.48eV) à l'aide de l'approximation *GGA* (*EV-GGA*). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 6.40-16.69 eV (7.36-15.68 eV) à l'aide de l'approximation *GGA* (*EV-GGA*). Pour $AlCuSe_2$, selon l'axe x le pic fort est observé à 9.42 eV (10.02 eV) à l'aide de l'approximation *GGA* (*EV-GGA*). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 5.89-13.70 eV (6.57-14.32 eV) à l'aide de l'approximation *GGA* (*EV-GGA*). Ainsi, dans la région ultra-violette de tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Les transitions inter bande dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolette, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultra-violet faible et moyen, comme le montre les figures (13.14).

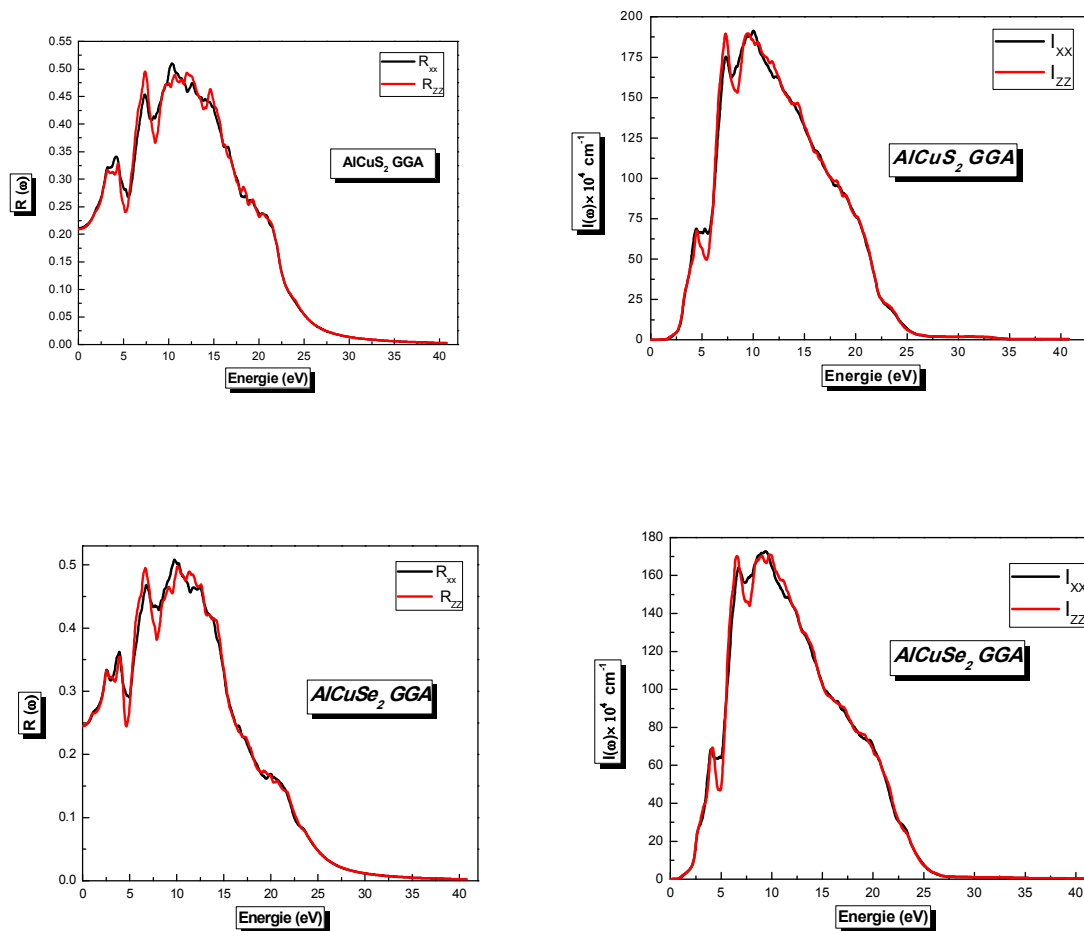
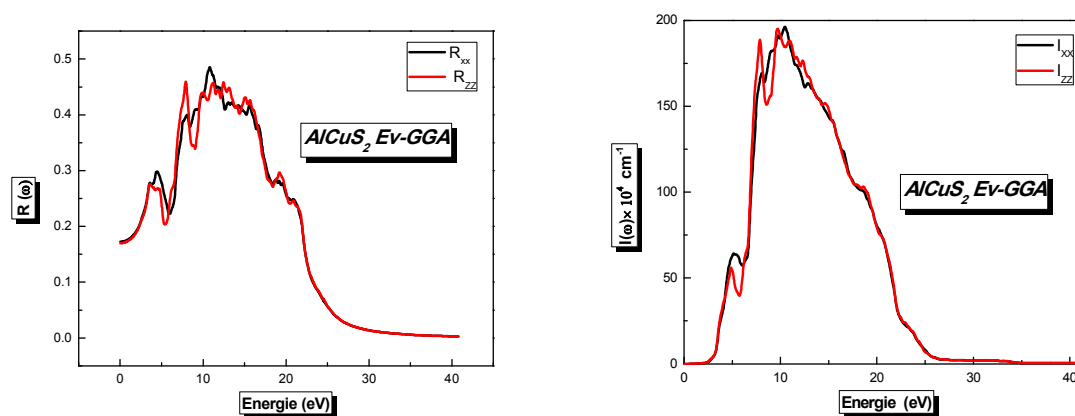


Figure (IV. 13) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X = S, Se$) avec GGA.



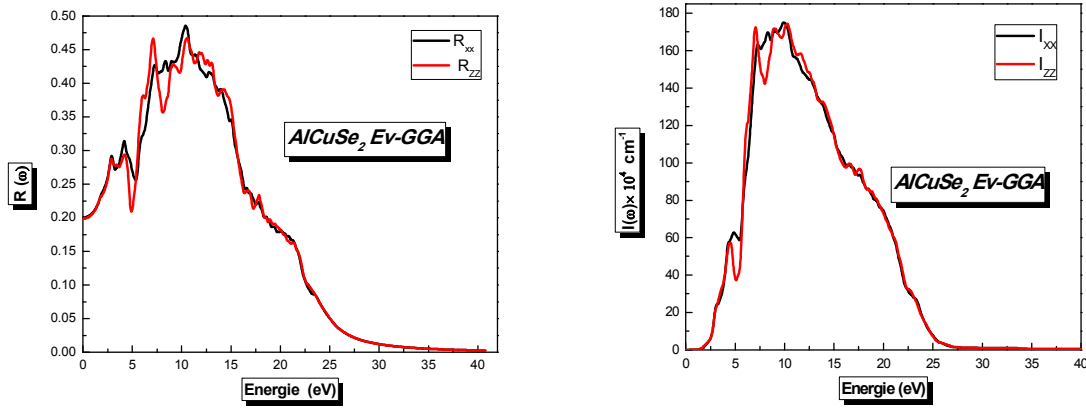


Figure (IV. 14) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec *EV-GGA*.

IV.5.4.6 La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [23] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (IV.17)$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [24] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (IV.18)$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans les Figures (IV.15.16). Pour $AlCuS_2$, selon l'axe z le pic fort est observé à 6.62 eV (7.33 eV) à l'aide de l'approximation GGA (EV-GGA). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 6.29-7.55 eV (6.92-9.10 eV) à l'aide de l'approximation GGA (EV-GGA). Pour $AlCuSe_2$, selon l'axe z le pic fort est observé à 5.97 eV (6.87 eV) à l'aide de l'approximation GGA (EV-GGA). Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 5.56-6.84 eV (6.24-7.79 eV) à l'aide de l'approximation GGA (EV-GGA).

IV.5.4.7 La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie d'électrons se déplaçant rapidement dans le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV. 19})$$

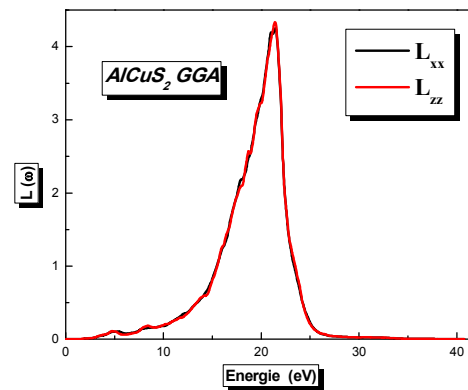
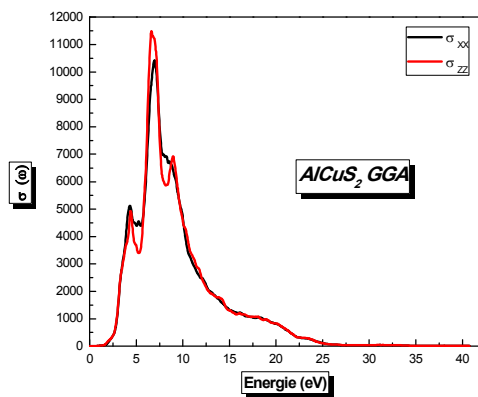
Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV. 20})$$

Comme le montre les figures (IV. 15.16) :

Avec les deux approximations GGA et EV-GGA les pics intenses sont situés à 21.42 eV et 21.67 eV selon l'axe z pour AlCuS_2 et 21.07 eV et 21.32 eV selon l'axe x pour AlCuSe_2 respectivement

Notez que pour les composés AlCuX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$), le pic principal se produit lorsqu'il $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de 21.42 eV et 21.67 eV pour AlCuS_2 et 21.07 eV et 21.32 eV pour AlCuSe_2 respectivement, La fréquence du plasma ω_p est de $3.25 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ pour l'approximation (GGA, EV-GGA) et $3.29 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ (GGA, EV-GGA) pour AlCuS_2 et $3.20 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ pour l'approximation (GGA, EV-GGA) et $3.23 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ (GGA, EV-GGA) pour AlCuSe_2 respectivement



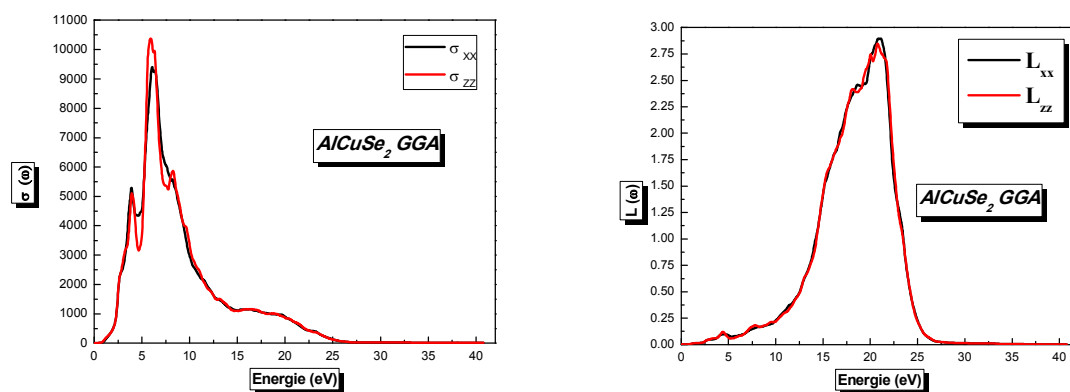


Figure (IV.15) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec GGA.

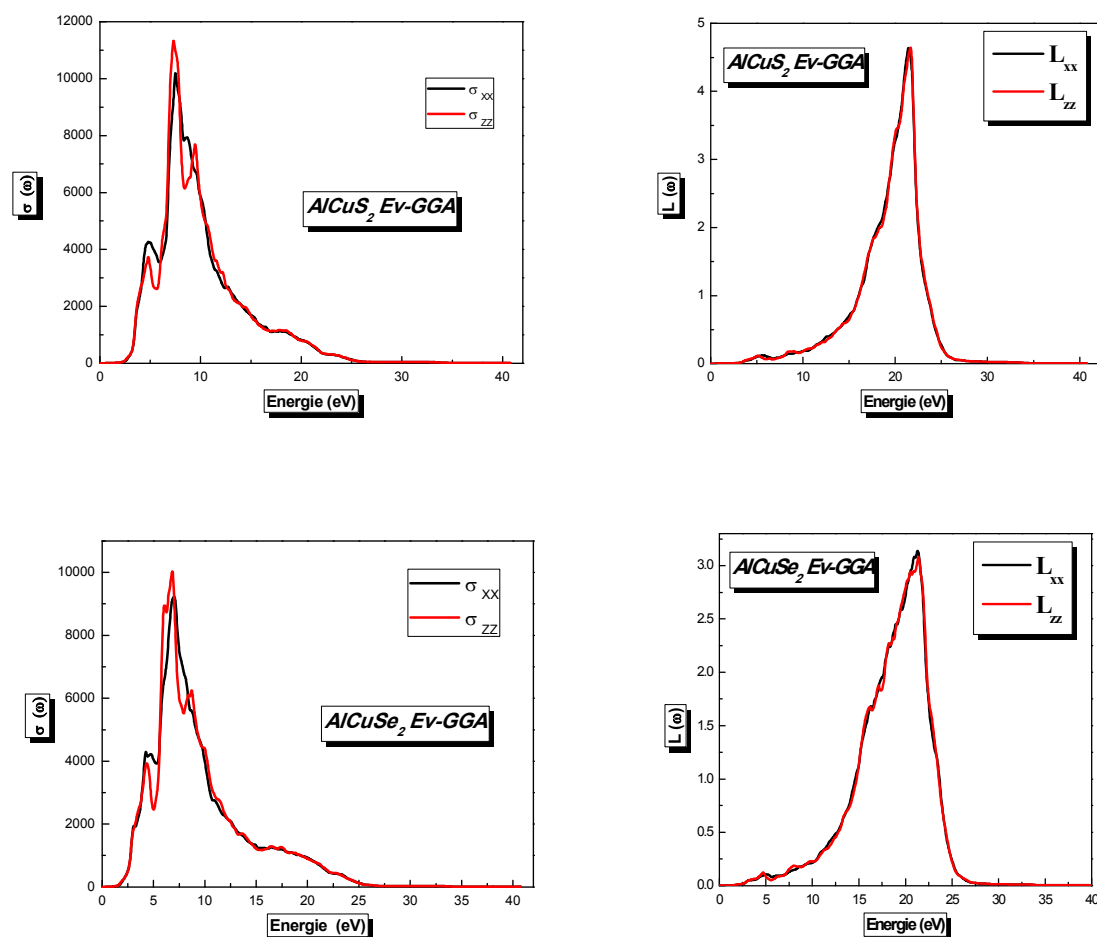


Figure (IV.16) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec EV-GGA.

Références:

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn(2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124. 221101(2006).
- [5] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 20 (1993).
- [6] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [8] J.E. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822–5847, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>.
- [9] M. Bettini and W. B. Holzapfel, *Sol. State Commun.* 16, 27 (1975)
- [10] Electronic Structure and optical properties of Solar Cell Materials CuAlX₂ (X= S, Se) Amit Soni Department of Electrical Engg., Global Institute of Technology (GIT), Jaipur –302 022 (Rajasthan), INDIA
- [11] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [12] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [13] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3(1971)1862.
- [14] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [15] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610.
- [16] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [17] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [18] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [19] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [20] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58 (2012) 71.
- [21] J. L. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.

- [22] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [23] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M.
- [24] F. Wooten, *Academic press New York and London* (1972).

An orange scroll graphic with a light orange gradient and a darker orange border. It has a vertical strip on the left side and a small loop on the right side, giving it the appearance of a rolled-up document.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B'), électroniques (structure de bandes et la densité d'états électroniques) et les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et la perte d'énergie) et du composé

Les composés chalcopyrite AlCuX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) se cristallisent dans la structure tétragonale. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations : LDA, GGA et $Ev\text{-}GGA$.

➤ Pour les propriétés structurales :

Pour les composés AlCuX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$), Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures par rapport aux valeurs expérimentales alors que, les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures par rapport aux valeurs expérimentales.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre interne u avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

➤ Pour les propriétés électroniques :

Nos calculs montrent que AlCuS_2 et AlCuSe_2 ont un gap direct au point (Γ) qui sont calculées avec les approximations GGA, LDA et $Ev\text{-}GGA$. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant $Ev\text{-}GGA$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons trouvé que le gap augmente lors du remplacement de l'atome Se par l'atome S. Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des composés, nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chacun des composés AlCuX_2 ($X= \text{S}, \text{Se}$).

➤ Pour les propriétés optiques :

Nous avons calculés les propriétés optiques avec l'approximation $EV\text{-}GGA$ et GGA et l'indice de réfraction n_0 statique calculé est résumé dans le même avec $\epsilon(0)$ À notre connaissance aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison.

Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité R et le coefficient d'absorption

vent être estimées à partir des parties réelle et imaginaire obtenue peu à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

Nous avons également présenté les fonctions diélectriques complexes des composés. Nos résultats pour les parties imaginaires sont utilisés pour produire les parties réelles de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, la réflectivité et les coefficients d'absorption optique sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.

Les propriétés optiques et la structure électronique des matériaux CuAlS_2 et CuAlSe_2 ont été étudiées en détail en utilisant la méthode FP-LAPW dans le schéma GGA-LDA, *Ev-GGA*, les résultats calculés montrent que par rapport à CuAlS_2 et CuAlSe_2 a une plus grande absorbance et est donc plus adapté aux applications dans les cellules solaires.

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (I.1)	Le paramètre cristallin a , c , c/a expérimental.	19
Tableau (IV.1)	Les valeurs des R_{MT} , K_{points} et $R_{mt} * K_{max}$ des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$)	50
Tableau (IV.2)	Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module de compressibilité B (GPa), et sa Dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(Ry)$ calculées par les deux approximations GGA et LDA	52
Tableau (IV.3)	Les valeurs des gaps énergétique pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) calculées par les approximations GGA, LDA, et EV-GGA.	55
Tableau (IV.4)	$\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec les approximations LDA, GGA et EV-GGA.	65

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (I-1)	Génération de pair électron-trou.	6
Figure (I-2)	Principe de l'effet photovoltaïque	7
Figure (I-3)	Spectre solaire	9
Figure (I-4)	Types de cellules photovoltaïques. (A)silicium monocristallin, (B)silicium poly cristallin, (C)silicium amorphe.	11
Figure (I-5)	Cellules du silicium amorphe en couche mince	12
Figure (I-6)	Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe	13
Figure (I-7)	Cellule au tellurure de cadmium en couche mince	14
Figure (I-8)	Cellule CIGS en couche mince	15
Figure (I-9)	Cellule CIS en couche mince	15
Figure (I-10)	Dérivation de la chalcopirite	17
Figure (I-11)	Structure sphalérite.	18
Figure (I-12)	La structure des chalcopirites AlCuS_2	19
Figure (II.1)	Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	32
Figure (III.1)	Potentiel cristallin d'un réseau carré potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.	34
Figure (III.2)	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques en région interstitielle.	36
Figure (III.3)	L'organigramme des programmes du code Wien2K.	43
Figure (IV-1)	La structure cristalline du AlCuS_2 (a, b) et AlCuSe_2 (c, d)	48
Figure (IV-2)	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés	51

	AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ par GGA et LDA.	
Figure (IV-3)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite	53
Figure (IV-4)	La structure de bandes de AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ par l'approximation GGA.	54
Figure (IV-5)	La structure de bandes de AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ par l'approximation LDA.	54
Figure (IV-6)	La structure de bandes de AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ par l'approximation Ev-GGA.	54
Figure (IV.7)	La densité d'états électronique du AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ calculée par l'approximation GGA	56
Figure (IV-8)	La densité d'états électronique du AlCuS ₂ et AlCuSe ₂ calculée par l'approximation LDA.	56
Figure (IV- 9)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>EV-GGA</i> .	63
Figure (IV-10)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>EV-GGA</i>	64
Figure (IV- 11)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>GGA</i> .	64
Figure (IV- 12)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>GGA</i> .	65
Figure (IV- 13)	Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>GGA</i> .	67
Figure (IV- 14)	Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X=S, Se$) avec <i>EV-GGA</i> .	68

Figure (IV-15) :	Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X = S, Se$) avec GGA .	70
Figure (IV-16)	Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les composés $AlCuX_2$ ($X = S, Se$) avec $EV-GGA$.	70

ملخص

تهدف هذه المذكرة البحث عن مواد تدخل في تصنيع خلايا شمسية مرنة بتكلفة أقل وكفاءة أعلى ومن المواد الواعدة في الشالكوبيرايت بسبب إمتيازها بالخصائص الإلكترونية ونظرية خطية وغير خطية من بين هذه المواد شبه الموصل من عائلة (II-IV-V2), ولهذا ندرس الخصائص البنيوية و الإلكترونية البصرية للمركب $\text{Al Cu X}_2 (\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ الذي يدخل في تصنيع الخلية الشمسية باستعمال طريقة FP-LAPW ضمن برنامج الحساب Wien2k الذي يعتمد على نظرية DFT من اجل حساب وتحليل خصائصها الإلكترونية والضوئية .

الكلمات المفتاحية:

الخلايا الشمسية _ الخصائص الإلكترونية _ الإلكترونية البصرية _ DFT _ FP-LAPW _ الشالكوبيرايت.

Abstract

This note aims to search for materials that are used in the manufacture of flexible solar cells at a lower cost and higher efficiency, and one of the most promising materials in chalcopyrite due to its excellence in electronic properties and linear and non-linear theory among these semiconductor materials of the family (II-IV-V2), and for this we study the structural properties and Optical electronics of the compound $\text{Al Cu X}_2 (\text{X}=\text{S}, \text{Se})$, which is used in the manufacture of the solar cell using the FP-LAPW method within the calculation program (Wien2k) which is based on the DFT theory in order to calculate and analyze its electronic and optical properties.

key words :

LAPW DFT _ chalcopyrite-Solar cells _ electronic properties _ optoelectronic _ FP

Résumé

Cette note vise à rechercher des matériaux qui sont utilisés dans la fabrication de cellules solaires flexibles à moindre coût et à plus haut rendement, et l'un des matériaux les plus prometteurs dans la chalcopyrite en raison de son excellence dans les propriétés électroniques et en théorie linéaire et non linéaire parmi celles –ci matériaux semi-conducteurs de la famille (II-IV-V2), et pour cela nous étudions les propriétés structurales et l'électronique optique du composé $\text{Al Cu X}_2 (\text{X}=\text{S}, \text{Se})$, qui est utilisé dans la fabrication de la cellule solaire utilisant le Méthode FP- LAPW au sein du programme de calcul (Wien2k) qui se base sur la théorie DFT pour calculer et analyser ses propriétés électroniques et optiques.

Mots clés :