

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Unité DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES



MEMOIRE DE MAGISTER ECOLE DOCTORALE ENERGIES RENOUVELABLES

Présenté par:

M^{lle} REGUIEG SOUMIA

***Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation
comme couche absorbante dans la cellule solaire***

Soutenu le : 14 /06/ 2012

Devant les membres du jury :

Président :	BENYOUCEF Boumediene	Professeur, U. Tlemcen
Directeur de thèse :	BAGHDAD Rachid	M.C.A, U. Tiaret
Examineur :	CHABANE SARI Nesr Eddine	Professeur, U. Tlemcen
Examineur :	GHELLAI Nassera	Professeur, U. Tlemcen
Examineur :	RAHMOUNE Khadidja	M.C.A, U. Tlemcen

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur le matériau CuInS₂

I. 1-Introduction	03
I.2-Les semi-conducteurs I-III-VI ₂	03
I.3. Importance des composés chalcopyrites	04
I.4.Les cellules solaires à base du matériau chalcopyrite	05
I.4.1- La couche absorbante	06
I.4.2- La couche tampon	06
I.4.3- La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	06
I.5.Le matériau CuInS ₂ , et ces propriétés	07
I.5.1.La structure cristalline	07
I.5.2.Propriétés électroniques, et optiques	09
I.5.3.- Propriétés électrique	12
I.5.4- Propriétés chimiques	15
Références du Chapitre	17

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
II.1.1 Introduction	19
II.1.2 L'équation de Schrödinger	20
II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.1.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	23
II.1.5La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	
II.1.5.1 Introduction	25
II.1.5.2 Les débuts de la DFT	26
II.1.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	26
II.1.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	27
II.1.6 Equations de Kohn et Sham.....	28
I.1.7 Résolution de l'échange et de corrélation	

II.1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	29
II.1.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)	30
II.1.7.3 Approximation de Ceperly et Alder	30
II.1.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist	31
II.1.8 Le théorème de Kohn et Hohenberg	32
II.1.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule	33
II.1.10 La self-consistance dans les calculs de la DFT	35
II.2 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)	
II.2.1 Introduction	36
II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	37
II.2.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II.2.4 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	39
II.2.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	41
II.6 Développement en orbitales locales	41
II.2.6.1- La méthode LAPW+LO	41
II.2.6.2- La méthode APW+lo	42
II.2.7 Le concept de la méthode FP-LAPW	43
II.2.8 Le code de calcul Wien2k.....	44
II.2.9 Structure du code Wien2k	45
Références du Chapitre	46

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Détails de calcul	48
III.2. Test de convergence	49
III.3. Les Propriétés structurales.....	53
III.4. Les Propriétés électroniques.....	59
III.4.1. La structure de bande d'énergie	58
III.4.2. La densité de charge	62
III.4.3. La densité d'états.....	64
III.5. Les Propriétés optiques.....	68
III.5.2. Fonction diélectrique.....	68
III.5.1. Autres grandeurs optiques ($n, \Delta n, K$ et R)	74
Références du Chapitre.....	78
Conclusion générale	80

Liste des figures

Figure (I. 1): Paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI ₂	04
Figure (I. 2) : Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque a base du CIS	05
Figure (I.3) : Schéma de structure de bande de CuInS ₂ , avec l'indication des orbitales atomiques et les niveaux d'énergies correspondants	10
Figure (I.4): Représentation schématique du diagramme de phase du système ternaire Cu-In-S indiquant les défauts attendus et le type de porteurs majoritaires dans la région avoisinant le CuInS ₂ stœchiométrique dérivée du système ternaire Cu-In-S ₂	13
Figure (I.5) diagramme de Gibbs du système Cu-In-S	15
Figure (II.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT	34
Figure (II.2) : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	37
Figure (II.3) : Structure du code Wien2k.....	45
Figure (III.1): Convergence de l'énergie totale de CuInS ₂ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.....	51
Figure (III.2): Convergence de l'énergie totale de CuInS ₂ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA	51
(Figure III.3): Convergence de l'énergie totale de CuInS ₂ en fonction du paramètre de Coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$ en utilisant la GGA	52
(Figure III.4): Convergence de l'énergie totale de CuInS ₂ en fonction du paramètre de Coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$ en utilisant la LDA.....	52
Figure (III.5) : maille élémentaire de la structure chalcopyrite CuInS ₂	53
Figure: (III. 6) : La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuInS ₂ obtenue par l'approximation GGA	56
Figure (III.7) : La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuInS ₂ obtenue par l'approximation LDA.....	56
Figure (III. 8) : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne μ du CuInS ₂ obtenue par l'approximation GGA.....	57
Figure (III. 9) : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne μ du CuInS ₂	

obtenue par l'approximation LDA	57
Figure (III. 10) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuInS_2 obtenue par l'approximation GGA	58
Figure (III. 11) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuInS_2 obtenue par l'approximation LDA.....	58
Figure (III. 12) : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite.....	59
Figure (III. 13) : Structure de bandes de CuInS_2 , obtenue par l'approximation GGA.....	61
Figure (III. 14) : Structure de bandes de CuInS_2 , obtenue par l'approximation LDA	61
Figure ((III. 15) contours des densités de charge du composé CuInS_2 dans le plan (110) en utilisant l'approximation GGA.....	63
Figure ((III. 16) contours des densités de charge du composé CuInS_2 dans le plan (110) en utilisant l'approximation LDA	63
Figure (III.17): Densité d'états totale et partielle de CuInS_2 obtenue par l'approximation GGA	66
Figure (III.18): Densité d'états totale et partielle de CuInS_2 obtenue par l'approximation LDA	67
Figure (III.19): la fonction diélectrique imaginaire de CuInS_2	71
Figure (III.20): la fonction diélectrique imaginaire de CuInS_2	73
Figure (III.21): l'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuInS_2	75
Figure (III.22): le coefficient d'extinction $K(\omega)$	75
Figure (III.23) : la biréfringence $\Delta n(\omega)$ pour le composé CuInS_2	76
Figure (III.24): la réflectivité de CuInS_2 dans la phase chalcopyrite.....	77

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Sommaire de structure cristalline, groupe d'espace, réseau de bravais, et les constantes de maille de CuInS_2 dans la phase Zinc blende, chalcopyrite, et Cu-Au ordonné	09
Tableau (I. 2) : Sommaire des niveaux des défauts donneurs, et accepteurs du CuInS_2	12
Tableau (I.3) résumé des données électriques : résistivité, concentration de porteurs, et mobilité de Hall, pour des monocristaux, et des couches minces de CuInS_2	14
Tableau (III.1) Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composé CuInS_2 dans les deux approximations LDA et GGA.....	50
Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du CuInS_2 : constante du réseau a ; le rapport c/a le paramètre interne μ , le module de compressibilité B , son dérivé B'	55
Tableau (III.3) : Valeurs des gaps Γ - Γ calculées avec la LDA et la GGA	60
Tableau (III.4) : Assignements des transitions inter bandes pour le composé CuInS_2 et leurs contributions.....	72
Tableau (III.5): les valeurs des constantes statique de la fonction diélectrique (ϵ), des indices de réfraction n_0 et de la biréfringence $\Delta n(0)$	74

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

Actuellement 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 modélisation ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

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

Plusieurs types des matériaux chalcopyrite peuvent être proposés sous forme des couches minces parmi ces types des matériaux chalcopyrite le composé CuInS_2 qui appartient au groupe I-III-VI₂ dans le tableau périodique. Il est considéré comme le matériau le plus utilisé comme couche absorbante pour les cellules solaires. Les cellules solaires à base de ce matériau atteignent des rendements très élevés $\sim 12,5\%$, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur le matériau CuInS_2 . Le second chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Et nous rappellerons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (pas de réseau, le paramètre interne, le module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique, densité de charge et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) du composé CuInS_2 dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

I. 1 Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs I-III-VI₂ de structure uni-axiale chalcopyrite, ont trouvés un intérêt croissant. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient optique et leurs bande interdite directe confère aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiel à l'usage photovoltaïque.

Dans la famille des matériaux chalcopyrite, le composé ternaire CuInS₂ [Cuivre-Indium-Soufre (ou CIS)est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque à cause de l'énergie de sa bande interdite de valeur autour 1,54 eV[1] .

I.2 Les semi-conducteurs I-III-VI₂

Les matériaux semi conducteurs sont des corps composés formés à partir d'un élément de la I colonne, un élément de la III colonne et élément de la VI Colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ se cristallisent dans la structure tétragonale chalcopyrite. Cette dernière est obtenue (par exemple la structure de CuInS₂) à partir de la structure cubique de zinc blende des matériaux (ex :ZnS) en occupant les emplacement de Zn alternativement avec In[2].

Il existe 36 composés ternaires chalcopyrite connus qui sont des combinaisons de : (A =Cu, AG). (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). En raison de la variété d'éléments impliqués, des différents résultats sont obtenus. En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe₂), jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS₂) [3]. Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications photovoltaïques. Les composés chalcopyrite les plus importants pour les applications photovoltaïques sont : CuInSe₂, CuInS₂ et CuGaSe₂ et CuGaSe₂, avec des énergies de gap 1.04, 1.5 et 2.7 eV, respectivement. Ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand, et différentes constantes de maille "a" et énergie de gap E_g. On peut obtenir des gaps intermédiaires en combinant de deux composés en alliage, par exemple, en dopant le CuInSe₂ par la gallium (Ga) on obtient le composé Cu (In,Ga)Se₂ et donc le gap change de 1,04 à 1,15.

La figure (I.1) récapitule le paramètre de maille a et l'énergie du gap E_g de ces composés [4].

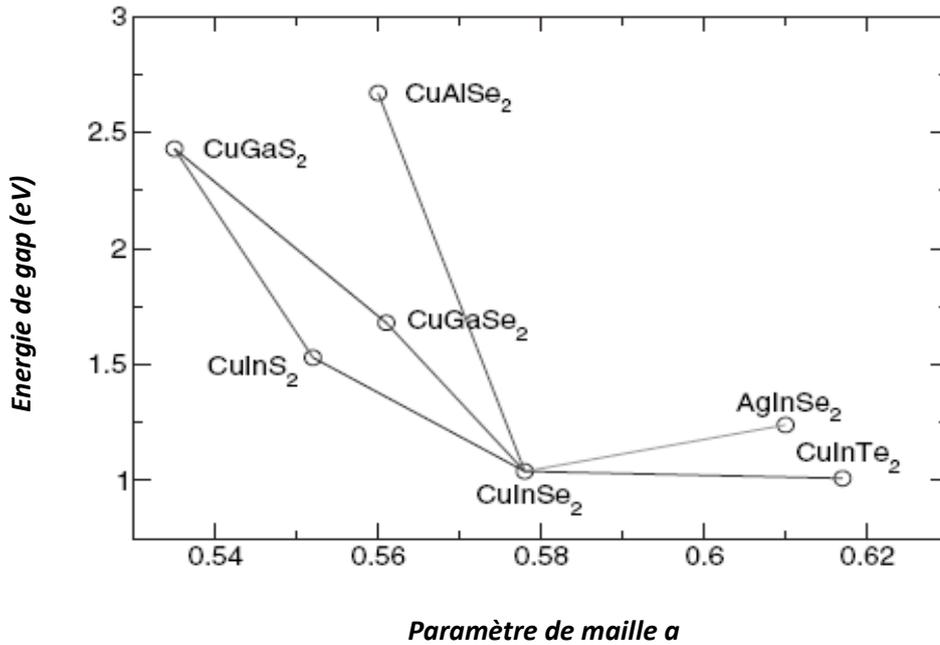


Figure (I. 1): Paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI₂.

I.3 Importance des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

- 1) Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2) Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- 3) Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- 4) Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires.

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

I.4 Les cellules solaires à base du matériau chalcopyrite :

La figure (I.2) montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque en hétérojonction à base de CIS. Comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessous (cas du CIS). Il existe six éléments principaux dans la cellule solaire en couches minces, à savoir:

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

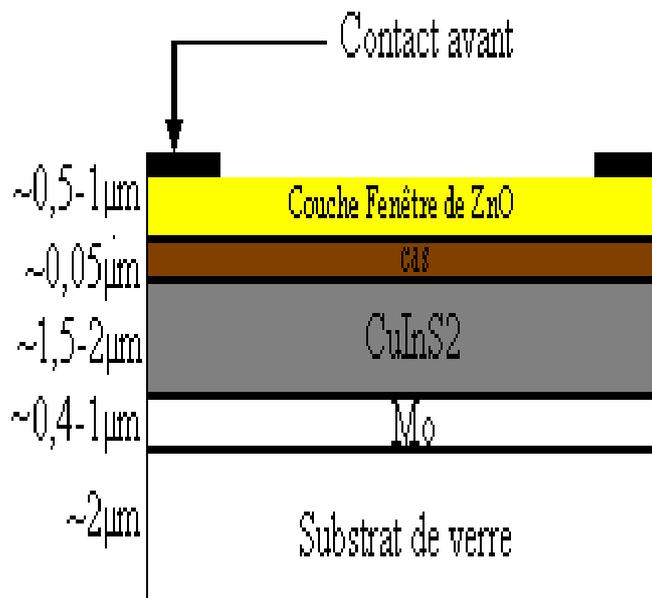


Figure (I. 2) : Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque a base du CIS [5]

I.4.1 La couche absorbante :

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption α [cm^{-1}], dans le domaine du visible, et pour le CuInS₂, $\alpha=105\text{cm}^{-1}$, il est donc préférable que celui-ci ait un gap directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV, (pour le CuInS₂, $E_g=1.5\text{eV}$). Sa conductivité doit être de l'ordre de $1-10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Sa conductivité est de type p, (Comme la longueur de diffusion des électrons minoritaires(L_n) photogénérés dans la région de type p est supérieure à celle des trous minoritaires (L_p) photogénérés dans la région de type n, préférentiellement la base est de type p., cela afin de limiter les recombinaisons [6].

I.4.2 La couche tampon :

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- L'inadaptation des bandes interdites,
- Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. de ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:
 - Une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC,
 - Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p. de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courants, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.
 - Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

I.4.3 La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :

Celle-ci doit être simultanément transparente, et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure 10^3 cm^{-1} . De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO₂, In₂O₃, de leur alliage ITO, et du ZnO. Leur transparence est liée à la

valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage.

On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO, puis une couche dopée de ZnO:Al, ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [6].

I.5 Le matériau CuInS₂, et ces propriétés :

Le CuInS₂ appartient à la famille des composés ternaires de forme chalcopyrite. Dans le début des années 70, une compréhension complète des composés de chalcopyrite a été fournie la première fois par Shay et Wernick [7]. Étant donné que les premiers travaux étaient principalement sur les échantillons cristallins simples, motivé par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de la lumière visible, et les détecteurs photoélectriques [8], les plus récentes études expérimentales ont été la plupart du temps consacrées aux couches minces, dues à leurs grandes perspectives dans le secteur des modules photovoltaïque à grandes surfaces.

I.5.1 La structure cristalline :

Le CuInS₂ est un matériau chalcogénure au grand groupe des ternaires semi-conducteurs avec formule molécule ABX₂. Sa structure cristalline est chalcopyrite ternaire appartenant au groupe spatial I2̄4d avec huit atomes par maille primitive. la structure chalcopyrite peut être obtenue par une superposition de la structure zinc-blende T_d^2 avec deux atomes par chaque maille élémentaire chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui de zinc-blende. En outre, Dans chaque cellule chalcopyrite l'anion C à quatre liaisons deux avec l'atome A et deux liaisons avec B, tandis que chaque cation est relié à quatre anion C. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-C et B-C, de longueurs de liaisons différentes. ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Par conséquent la déformation de la maille élémentaire tétragonale est définie par un paramètre η égal à $c/2a$ ou : c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale. Le déplacement d'anion dans la structure u est défini par :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{a^2}$$

Dans une cellule tétragonale idéale, $u=1/4$. Les longueurs de liaisons peuvent être liées à ces deux paramètres par les relations suivantes

$$R_{AC} = a \sqrt{u^2 + \frac{1+\eta^2}{16}}$$

$$R_{BC} = a \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16}}$$

Dans le cas du composé CuInS₂, les atomes de type A correspondent à Cu, les atomes de type B à In et les atomes de type C à S[9].

À la température ambiante, les composés ternaires A_IB_{III}X_{VI2} stabilisent dans la structure chalcopyrite, cependant, ils peuvent se cristalliser en structure de zinc blende à température élevée (975-1047°C), où les différents cations sont distribués aléatoirement [10]. Le polymorphisme mentionne le phénomène qu'un solide avec la même composition peut apparaître dans différentes structures cristallines pour des différentes conditions thermodynamiques [11]. Un ensemble de polymorphes de la structure de chalcopyrite ont été théoriquement construits, Par des calculs du premier principe Wei, et al ont déterminés les énergies de formation, et les structures de bande des polymorphes CuInSe₂, et CuInS₂ [10]. Ils ont montré aussi que la structure Cu-Au ordonnée est la plus susceptible de se produire. Une différence considérablement petite d'énergie de formation $E_{form} = -1.95 \text{ meV/atom}$ a été trouvée entre la phase chalcopyrite de CuInS₂, et la phase Cu-Au ordonnée. Des résultats semblables ont été obtenus pour le CuInSe₂ où $E_{form} = -2.05 \text{ meV/atom}$. Ils ont prévu que la phase Cu-Au ordonnée coexiste dans les chalcopyrites CuInS₂, et CuInSe₂. Les énergies de gap sont affectées légèrement par la transition de la phase chalcopyrite (CH) vers les structures polymorphes. Les calculs montrent que $E_g(\text{CH}) - E_g(\text{CuAu}) = 30 \text{ meV}$ pour le CuInS₂, et 46 meV pour le CuInSe₂. Ceci suggère en outre que la formation des polymorphes dans ces composés a un effet négligeable sur leurs propriétés électriques, et optiques. La comparaison des propriétés structurales du CuInS₂ dans les différentes phases sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau (I. 1) : Sommaire de structure cristalline, groupe d'espace, réseau de bravais, et les constantes de maille de CuInS₂ dans la phase Zinc blende, chalcopyrite, et Cu-Au ordonné.

Structure Cristalline	Réseau de Bravais	Constante de Maille (nm)
Zinc Blende	cfc	a=b=c=0.551
Chalcopyrite	Tétragonale à base centré	a=b=0.5523 c=1.1133 c/2a=1.0079
Cu-Au ordonné	Tétragonale	a=b≈c c/a<1

I.5.2 Propriétés électroniques, et optiques :

Les structures électroniques des bandes des semi-conducteurs ternaires typiques chalcopyrites a base de Cuivre comprenant le CuInS₂ ont été étudiées par Jaffe et Zunger [12]. Ils ont montrés que les énergies de gap des chalcopyrites Cu-III-VI₂ sont imposées essentiellement par deux facteurs :

-Le premier est un facteur structural pur, provoqué par la déformation tétragonale, $\eta = c / 2a \neq 1$, et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal, $u \neq 1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système. Même une petite augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte dans une polarisation ionique substantielle des liaisons, et par conséquent dans une augmentation remarquable de l'énergie de gap.

-Le second est un facteur électronique. Une grande influence des états du Cu3d sur la bande de valence a été trouvée pour les composés Cu-III-VI₂ chalcopyrites.

Ces états hybrident avec les états p des composants du groupe VI. Car les états d trouvés dans la moitié supérieure de la bande de valence sont responsables de la réduction de la bande interdite, Un schéma de la structure de bande de CuInS₂ est présenté dans la figure (I.3).

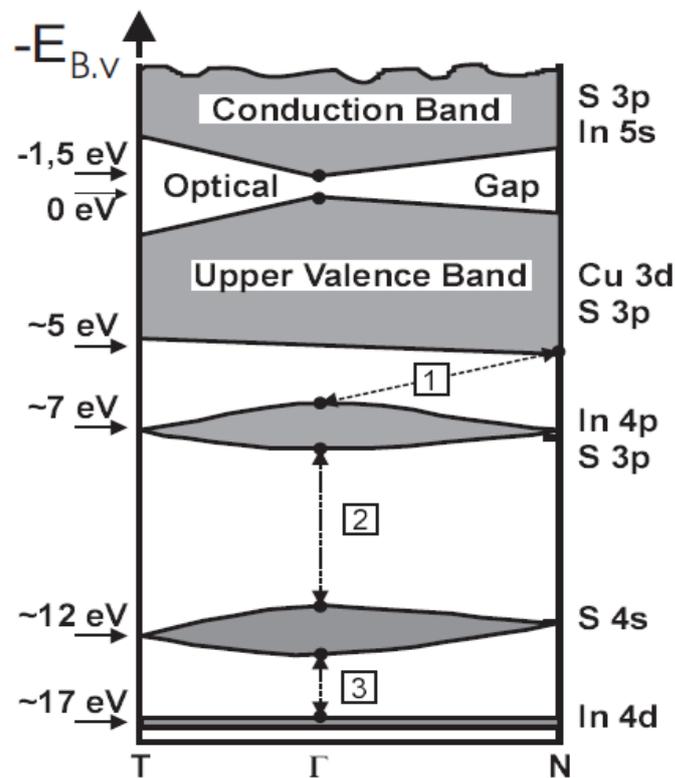


Figure (I.3) : Schéma de structure de bande de CuInS₂, avec l'indication des orbitales atomiques et les niveaux d'énergies correspondants

Avec la contribution des orbitales atomiques. La bande de valence est divisée en deux parties, une partie supérieure atteignant les 5 eV, et une partie supérieure localisée à 7eV. Les orbitales du Cu3d et du S3p de la liaison Cu-S contribuent à la bande de valence supérieure, tandis que les orbitales S3p, et In4p de la liaison In-S, forment la bande de valence inférieure. À environ 12eV une bande est construite à partir des états S3s, et une bande étroite est formée près de 17eV par les orbitales In4d. La bande de conduction est constituée par les orbitales S3p, et In5s [13]. Ce calcul théorique de la structure de bande de CuInS₂ est en bon accord avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie de photoémission des rayons X en ce qui concerne la structure de bande de valence [14]. Cependant, l'estimation du gap optique relativement à l'expérience.

Très récemment, des travaux expérimentaux détaillés sur des fonctions optiques, et la structure électronique des cristaux CuInS₂ ont été effectués par Alonso, et al. Dans notre étude les propriétés optiques présentées sont principalement le gap optique et le coefficient d'absorption, qui sont liés à pour l'absorption de la lumière solaire. Le CuInS₂ est un semi-conducteur à gap direct, dont les énergies de gap ont été trouvés égales à 1.55eV, et 1.53eV pour les monocristaux à 2°K, et à la température ambiante respectivement. Des énergies de bandes interdites varient entre 1.38eV, et 1.55eV ont été enregistrées pour les couches minces de CuInS₂ à la température ambiante selon différentes techniques de dépôt utilisées [14]. L'énergie de gap des couches minces de CuInS₂ diminue avec l'augmentation de la température, et peut être caractérisée dans l'intervalle de température entre 77, et 300°k suivant la relation :

$$E_g = E_{g0} - \beta T^2 / (T + \alpha)$$

E_{g0} : Energie de gap initial

α : Energie de gap initial

β : Constante en (eV /K)

Au bord de l'absorption fondamentale, le CuInS₂ possède un grand coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm⁻¹, ainsi il peut absorber la lumière incidente avec des énergies de photons supérieure à l'énergie de gap, juste a travers une couche de quelques microns [15].

I.5.3 Propriétés électriques :

Un certain nombre d'études sur les propriétés électriques des couches minces, et sur les monocristaux de CuInS₂ ont été rapportées [16]. Contrairement a leurs analogues binaires II-VI qui sont normalement de type n, le CuInS₂ peut être de type n ou de type p suivant sa Composition, c.-à-d suivant la déviation par rapport à la moléularité, et à la stœchiométrie, définie comme $[Cu]/[In]-1$, et $2[S]/([Cu]/3[In])-1$, respectivement. Les films qui présentent un excès de soufre sont en général de type p tant que les films pauvres en soufre, et riches en indium sont de type n [17].

Tableau (I. 2) : Sommaire des niveaux des défauts donneurs, et accepteurs du CuInS₂

Nature de défaut	Défaut assigné	Energie d'ionisation (eV)
Accepteur	V_{Cu}	0.10
Accepteur	V_{In}	0.15
Donneur	V_S (ou In_{Cu})	0.035
Donneur	In_i (ou In_{Cu})	0.072
Donneur	In_{Cu}	0.145

Le comportement de type de conduction de CuInS₂ peut être illustré en se basant sur les calculs des énergies des défauts, et sur le diagramme de phase du composé ternaire Cu-In-S.

Dans le tableau ci- dessus, les niveaux des défauts des donneurs, et des accepteurs apportés au CuInS₂ sont récapitulés.

Un schéma de diagramme de phase du composé ternaire de Cu-In-S indique les défauts présents, et le type des porteurs majoritaires dans la région autour de CuInS₂ stœchiométrique [18]. La figure (I.5) montre que Les couches riches en soufre contenant des lacunes de cuivre, et d'indium devraient montraient une forte conductivité de type p.

Les couches riches en indium avec un manque de soufre devraient être dominés par à

la fois les défauts substitutionnels donneurs (In dans un site de Cu), et les lacunes de soufre qui se comportent également comme des défauts donneurs, ce qui leur confère une forte conductivité de type n.

Dans les films riches en cuivre avec un contenu en soufre proche de la ligne de liaison des phases pseudo-binaires, les défauts substitutionnels accepteurs (Cu dans un site de In) ainsi que les lacunes d'indium sont prédominants résultants en une forte conductivité de type p. Par contre, les couches riches en indium avec un contenu en soufre proche de la ligne de liaison des phases pseudo-binaires, gouvernées par les défauts substitutionnels donneurs (In dans un site de Cu), et les lacunes de cuivre (accepteur), deux défauts de charges opposées, sont supposées agir comme fortement compensées, intrinsèques ou avec une conductivité de type p, ou n. On considère que pour des dispositifs classiques efficaces utilisant la filière CIS, une couche mince absorbante de type p avec une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} cm⁻³ est nécessaire.

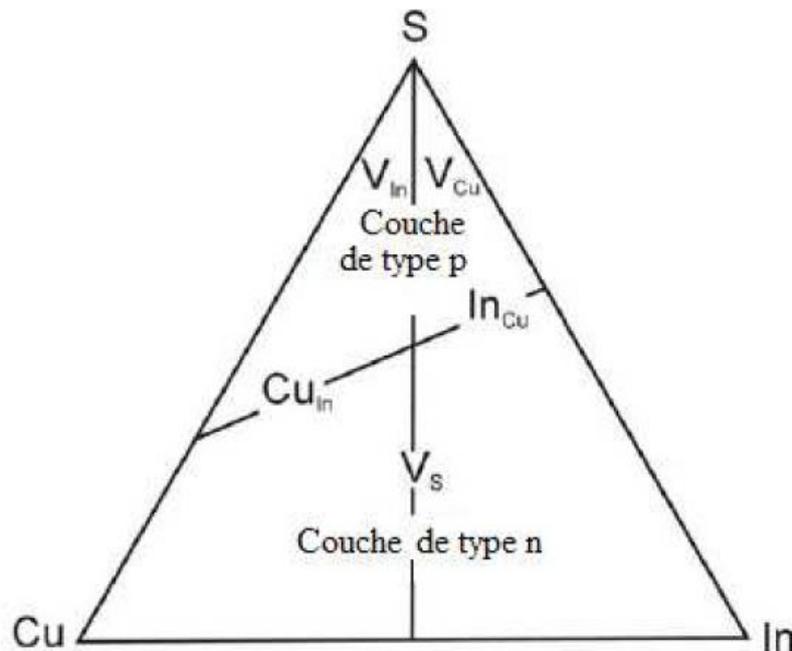


Figure (I.4): Représentation schématique du diagramme de phase du système ternaire Cu-In-S indiquant les défauts attendus et le type de porteurs majoritaires dans la région avoisinant le CuInS₂ stœchiométrique dérivée du système ternaire Cu-In-S₂.

Nous avons ainsi résumé dans le tableau (I.3) les valeurs des grandeurs électriques usuellement rencontrés dans la littérature dans le cas de monocristaux, et de couches minces de CuInS₂. Les paramètres fournis ici ont tous été mesurés à température ambiante [19].

Tableau (I.3) : résumé des données électriques : résistivité, concentration de porteurs, et mobilité de Hall, pour des monocristaux, et des couches minces de CuInS₂.

	Cristal			Couches minces		
type	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n.p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n.p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
n	1	$3.7 \times 10^{12} - 3.5 \times 10^{17}$	100-200	0.01- 4.9×10^4	$4.0 \times 10^{12} - 10^{19}$	0.032- 240
p	1-5	$5.2 \times 10^{15} - 1.0 \times 10^{17}$	15-20	0.01-500	$10^{13} - 10^{20}$	0.025-95

I.5.4 Propriétés chimiques

Les diagrammes d'équilibre des systèmes Cu-In-S sont que partiellement connus à cause de leurs grandes complexités. D'où la nécessité d'avoir des connaissances sur la chimie des phases que se posent en raison d'écarts à la stœchiométrie. Le triangle de phase de Gibbs du système Cu-In-S présenté sur la figure(I.5) à température ambiante à été signalé par Metzner et al[20,21].

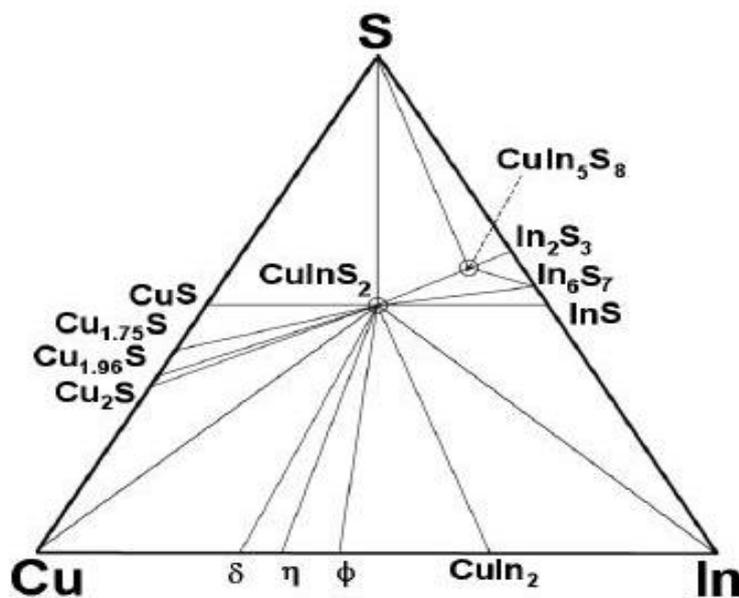


Figure (I.5) diagramme de Gibbs du système Cu-In-S.

Ce triangle montre l'existence de différentes lignes quasi-binaire entre CuInS₂ et les autres phases, indiquant la coexistence possible de CuInS₂ avec d'autres composés à l'équilibre thermodynamique. Comme il peut être remarqué sur la figure (I.5) plusieurs phases binaires et phases métalliques de sulfure existent le long des frontières du diagramme. Le long de la ligne Cu-S à la température ambiante les phases stables qui existent sont : Cu₂S, Cu_{1.96} et Cu_{1.75} S. Pour le système binaire In-S, In₂S₃ et In₆S₇ constituent les phases d'équilibre. Dans le cas du Cu-In les composés intermétalliques, les phases δ(Cu₇In₃), η(Cu₁₆In₉), φ(Cu₁₁In₉) et CuInS₂ ont été rapportés par d'autres auteurs [22,23].

Il est bien établi que quelques semi-conducteurs ternaires tétraédriques montrent les transitions : ordre-désordre en fonction de la température, et c'est le cas de CuInS₂[24]. Pour la température de transformation T_c (qui est entre 800-1300K), la phase chalcopyrite d'ordre ($\bar{1}\bar{4}2d$) se transforme réversiblement en une structure zinc-blende de structure ($F\bar{4}3m$)[25]. Dans la structure désordonnée, les cations A et B sont aléatoirement distribués, et la cellule tétragonale devient cubique. Cette transformation est caractéristique de beaucoup de composés chalcopyrite, mais pas tous présentent cette transformation : ordre désordre. La température de transformation pour le CuInS₂ est de 1253 K, et l'énergie de gap de la phase désordonnée est de 0,5 eV inférieur à celle de la phase ordonnée. Cette température est bien au dessous du point de fusion de CuInS₂, celle du qui est à 1364K, à 1318K une autre transformation se produit de la structure zinc-blende à wurtzite hexagonale. Suivant cette règle, différents structures peuvent être obtenues en changeant l'ordre d'empilement des cations. Par exemples, la structure chalcopyrite peut être dérivée en réarrangeant les atomes de Cu et In dans la structure sphalérite suivant la direction [102] par exemple dans la maille cubique de zinc-blende.

Références du chapitre I

- [1] L.L. Kazmerski, G.A. Ganbon, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3178.
- [2] Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy ,
Memòria presentada per optar al grau de Doctor en Ciències Físiques. Jacobo Álvarez García
- [3] Eveline Rudigier. Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films, these
de doctorat. p27.2004
- [4] W.A.eBryant,J. Mat.Sci,12(1977),1285
- [5] J. U. rühle, sulfurcell solartechnik gmbh, berlin, germany n. meyer manufacturing of cis
thin film solar modules using large-area glass deposition technologies.
- [6]Sébastien quoazola, Epitaxie en Phase Vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour
report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût, thèse de
doctorat,2003 p16.
- [7] J. L. Shay and J. H. Wernik, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic
Properties and Applications. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [8] S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, Appl. Phys. Lett., vol. 22, p. 351,1973.
- [9] Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy
Memòria presentada per optar al grau de Doctor en Ciències Físiques. Programa de Doctorat:
Enginyeria i Tecnologia Electrònica. Bienni: 1998-2000 Barcelona, Febrer de 2002 Autor:
Jacobo Álvarez García Director: Dr. Alejandro Pérez Rodríguez
- [10]: J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Cryst. Growth, vol. 50, p. 429, 1980.
- (11 S. H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, Phys. Rev. B, vol. 45, p. 2533, 1992.
- [13] J. E. Jaffe and A. Zunger, Theory of the band gap anatomy in ABC₂ chalcopyrite
semiconducteurs,Phy.Rev. 1984.
- [14] B. Tell, and H. M. Kasper, Electrical properties, optical properties and band structure of
CuGaS₂ and CuInS₂, Appl. Phys. 1971..
- [15] L. L. Kazmerski and C. C. Shieh, Thin Solid Films, vol. 41, p. 35, 1977.
- [16] D. C. Look and J. C. Manthuruthil, J. Phys. Chem. Solids, vol. 37, p. 173, 1976.
- [17]: Y. L. Wu, H. Y. Lin, C. Y. Sun, M. H. Yang, and H. L. Hwang, Thin Solid Films, vol.
168,p. 113, 1989.
- [18]: A. Rockett and R. W. Birkmire, polcristalline thin film solar cells, J. Appl. Phys., 1991.

[19]: Yunbin He, CuInS₂ Thin Films for Photovoltaic: RF Reactive sputter Deposition and Characterization, these de doctorat. Mai 2003.

[20] H. Metzner, M. Brüssler, K. D. Husemann, H. J. Lewerenz: Phys. Rev. B 44(21), pp. 11614-11623 (1991)

[21] H. Metzner, M. Brüssler, K. D. Husemann, H. J. Lewerenz: Phys. Rev. B 44(21), pp. 11614-11623 (1991) [22] J. M. Merino, S. Mahanty, M. León, F. Rueda, J. L. Martín de Vidales: Thin Solid films 361-362 pp. 70-73 (2000)

[23] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, V33(9A) pp. L1251-1253 (1994)

[24] J. C. W. Folmer, H. F. Franzen: Phys. Rev. B 29(11), pp. 6261-6265 (1983)

[25] S. -H. Wei, L. G. Ferreira, A. Zunger: Phys. Rev. B 45(5), pp. 2533-2537 (1992)

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité:

II.1.1.Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de les appeler «expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec l'expérience permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine.

Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables ab-initio est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

II.1.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. [1]. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II. 1})$$

Ou:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- i désigne le nombre imaginaire pur fondamental,
- \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.
- m la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; des lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisée.

L'équation (II.1) ne se démontre pas à proprement parler : construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée par l'analogie remarquée des 1828 par Hamilton entre Optique et Mécanique, la validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses : à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation (II.1) est la pierre angulaire [2].

L'énergie interne E peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 2})$$

Où \hat{H} est l'opérateur d'Hamilton, E l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé de N ions de \vec{R}_j coordonnées de charge Z , de masse M et de n électrons de \vec{r}_i coordonnées et de masse m , l'Hamiltonien s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 3})$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons et que les termes suivants désignent les énergies potentielles d'interaction coulombienne électron-électron (v_{e-e}) ion - ion (v_{N-N}) et électron-ion (v_{e-N}) respectivement. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II. 4})$$

Où $x = (\vec{r}, \sigma)x$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons et $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons/ions.

L'équation (II.4) permettant de calculer l'énergie interne du système constitue un problème à $(N + n)$ corps. Sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement pour un nombre très restreint de particules (en considérant les moyens de calcul actuels). La suite de ce paragraphe aura donc pour objet de présenter les approximations raisonnables permettant la résolution de ce problème.

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion).

La fonction d'onde $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ peut alors s'écrire :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Ou $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique et $\chi(\vec{R})$, celle des ions. L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux des atomes fixes dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{x}, \vec{R})$ de l'état fondamental. Cela revient donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,I} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R})\psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

Les solutions de l'équation (II.6) représentent les énergies ε_n des états électroniques n . Ces dernières dépendent des positions \vec{R} des ions (ici considérées comme des paramètres extérieurs) et, pour une configuration atomique donnée, les électrons sont censés se trouver dans leur état fondamental qui correspond à l'énergie ε_0 du système (approximation adiabatique).

Cette approximation permet de réduire le problème à $(N + n)$ corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu. Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.1.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree est à l'origine des méthodes les plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

Les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock », même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans « Hartree-Fock », l'élément central est la fonction d'onde mono-électronique.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II. 7})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations monoélectroniques :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(\mathbf{x}, \vec{R}) \quad (\text{II. 8})$$

Où $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants,

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel associé à l'interaction coulombienne

avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et v_{e-N} celui avec les ions. Le fait d'écrire une relation telle que (II-8) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli et si l'on essaie de calculer la probabilité de trouver deux électrons à la même position en même temps, on la trouvera non nulle. La méthode de Hartree- Fock introduit alors ces effets quantiques désignés sous le nom d'échange.

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde ψ peut être écrite comme un déterminant de Slater:

$$\Psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 9})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (II-6) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_{i \neq j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange (dernier terme de l'équation (II -10)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de (II -8) et celle déterminée à partir de (II -10) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans le modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II-10) est l'énergie de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" permet de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde polyélectronique. La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la Théorie de la Fonctionnelle de Densité moins coûteuse.

II .1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II .1.5.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [3], Kohn et Sham [4]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité due à Hohenberg et Kohn 1964 [5] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham [6], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local. Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [7,8]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock. La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande

que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique, L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [10, 11,12], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.1.5.2 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas[13],et Fermi[14].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système à toujours existé en leitmotive depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [15].

Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux population de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II.1.5.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation:

$$H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II. 11})$$

est obtenue par Hartree en 1928 [16]. En faisant, l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \Phi_i \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_i \quad (\text{II.12})$$

Le terme Φ_i étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (\text{II.13})$$

En 1930 Fock [17] a montré que les solutions de ce hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il propose d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [18] s'écrit :

$$V_X \Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(\mathbf{r}') \Phi_i^*(\mathbf{r}') \Phi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{II.14})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique (explicité ci-après).

II.1.5.4 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle ne fait pas d'autres approximations que celle énoncée plus haut et stipule que les propriétés de l'état fondamental d'un système sont entièrement déterminées par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie du système.

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn [19] qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ et celui des densités $\rho(\mathbf{r})$ minimisant l'équation (II.11).

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (II.11) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II.15})$$

$$= \int [T_e + V_{ee} + V_{ext}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II. 16})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{ext}(r, R)$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{ext}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext} dr \quad (\text{II. 17})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F[\rho]$.

II.1.6 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [20] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] E_{XC}[\rho] \quad (\text{II. 18})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3 r' d^3 r \quad (\text{II. 19})$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{eff} = (V_H + V_{XC} + V_{ext})[\rho(r)] \quad (\text{II. 20})$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II. 21})$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 22})$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 23})$$

$$= (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (\text{II. 24})$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

Les équations (II.19), (II.20) et (II.21) sont appelées équations de Kohn-Sham.

II.1.7 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [18] est celle de la densité locale (LDA).

Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_C[\rho(\mathbf{r})]d^3r \quad (\text{II. 25})$$

Où $E_X^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock (équation II.10) et $[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]d^3r \quad (\text{II. 26})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [21] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [22]. D'autres travaux tels [18] ou [23] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.1.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{II. 27})$$

Cette fois encore, il existe de très nombreuses versions de f . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans les quels la densité électronique varie fortement.

II.1.7.3 Approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\epsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\epsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger:

$$\epsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II. 28})$$

Ce qui donne

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II. 29})$$

Pour l'énergie $\epsilon_C(\rho)$, la condition qui doit être vérifié est: $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)r_s = 1$, où r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'à deux cas :

1- Pour $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II. 30})$$

2- Pour $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423 \left[\frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \right] \quad (\text{II. 31})$$

II.1.7.4 Approximation de Hedin et Lunqvist

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II. 32})$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante:

$$\frac{4\pi}{3} (r_{s\alpha\beta}) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 33})$$

Donc le potentiel d'échange devient:

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II. 34})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante:

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} [(1 + x^3)] \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{II. 35})$$

Ou $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{II. 36})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais certains, cas on peut remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [24-25].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II. 37})$$

Donc, en gardant la même expression que la LDA, et on remplace le terme ε_{xc} par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (Perdew et Wang (1992) [26]; Singh et Ashkenazi (1992) [27]; Korling et Haglund (1992) [28]; Perdew, Brouke, et Ernzerhof (1996) [29]).

II.1.8 Le théorème de Khon et Hohnberg

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ et la densité locale de charge $\rho(r)$ définie par:

$$\Phi(r) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\Phi|^2 d\tau \quad (\text{II. 38})$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de $\rho(r)$ et donc que $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ également. Ainsi:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-i}[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho] + E_{i-i}[\rho] \quad (\text{II. 39})$$

Où T est l'énergie cinétique, E_{e-i} le terme d'interaction électron-ion, E_X le terme d'échange d'origine purement quantique, E_H le terme d'interaction électronique classique et E_{i-i} le terme d'interaction ion-ion.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est à dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[\rho] = E[\rho] - \mu \left(\int \Phi(r) d^3r - M \right) \quad (\text{II. 40})$$

Ou nous avons introduite un multiplicateur de Lagrange μ (appelé potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte :

$$M = \int \Phi(r) d^3r \quad (\text{II. 41})$$

II.1.9 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham; afin de contourner la difficulté à écrire les termes E_X et T comme des fonctionnelle de la densité $\Phi(r)$, vont introduire un système de particule équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisée en tout point par la mémé équation de la forme:

$$H_S = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{\text{eff}}(r_j) \quad (\text{II. 42})$$

Ou nous avons fait apparaitre le potentiel extérieur V_{eff} .

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelle. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par:

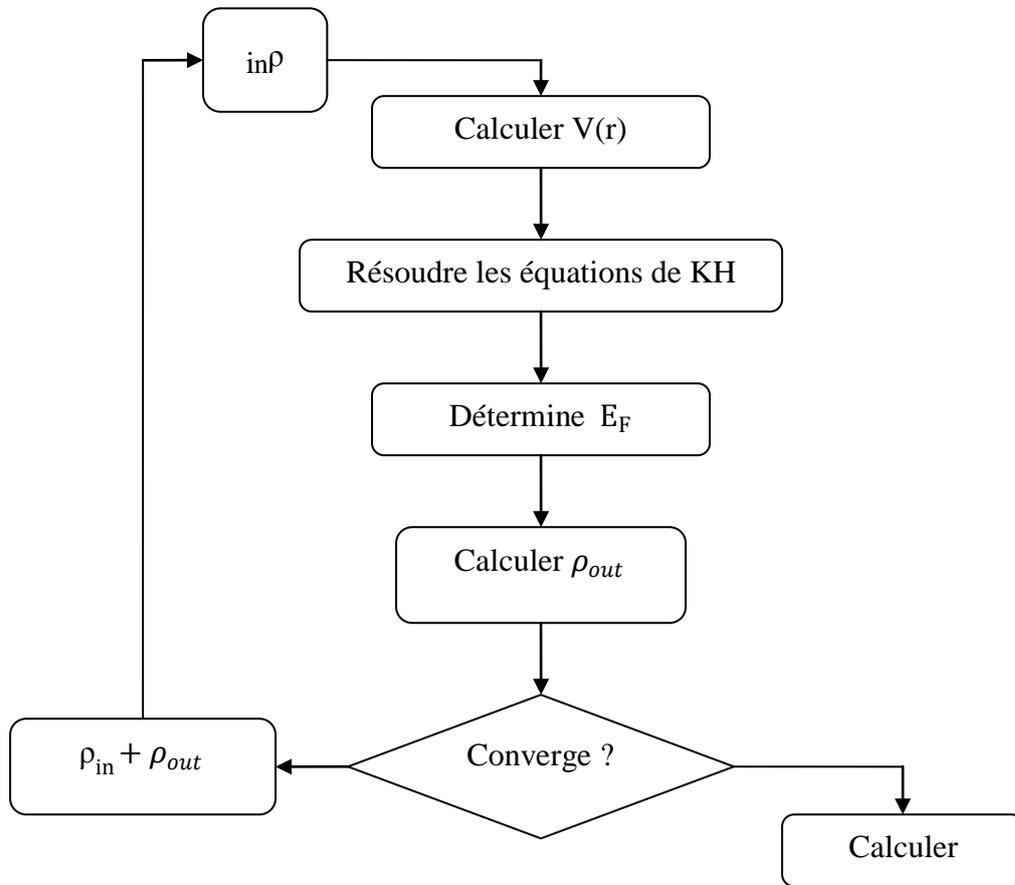
$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II. 43})$$

Ou ϕ_α sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients du développement. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule ionique :

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II. 44})$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées, ρ , V_H , V_{XC} sont données par l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement).



(Figure II.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1.10 La self consistence dans les calculs de la DFT

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig. II.1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (Critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 45})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération, 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.

II.2 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

II.2.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [30,31], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [31,32] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [33] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [34,35] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [36] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8, 9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [37]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (I.2).

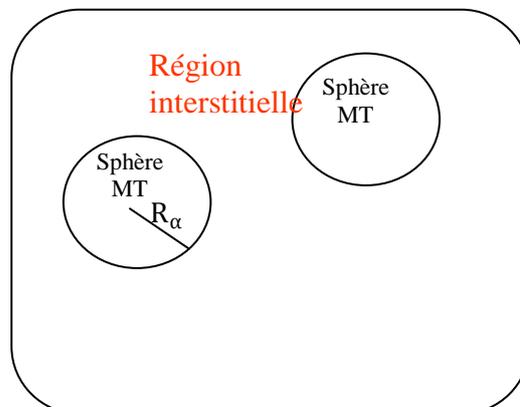


Figure (II.2): Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 46})$$

Où R_α 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} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [38] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 48})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 49})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ 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 [39] et par Andersen [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.4 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 50})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 51})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.52})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ 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 Kubet de [40] 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 [41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.6 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [42]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [43,44] et les métaux de transition [45,46].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.6.1- 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 [47] 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 des de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.6.2 La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à 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 [48] 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 faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 54})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 55})$$

Dans le calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [48].

II .2.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [49] 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. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 56})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

II.2.8 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants figure (II.2) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées 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.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

II.2.9 Structure du code Wien2k :

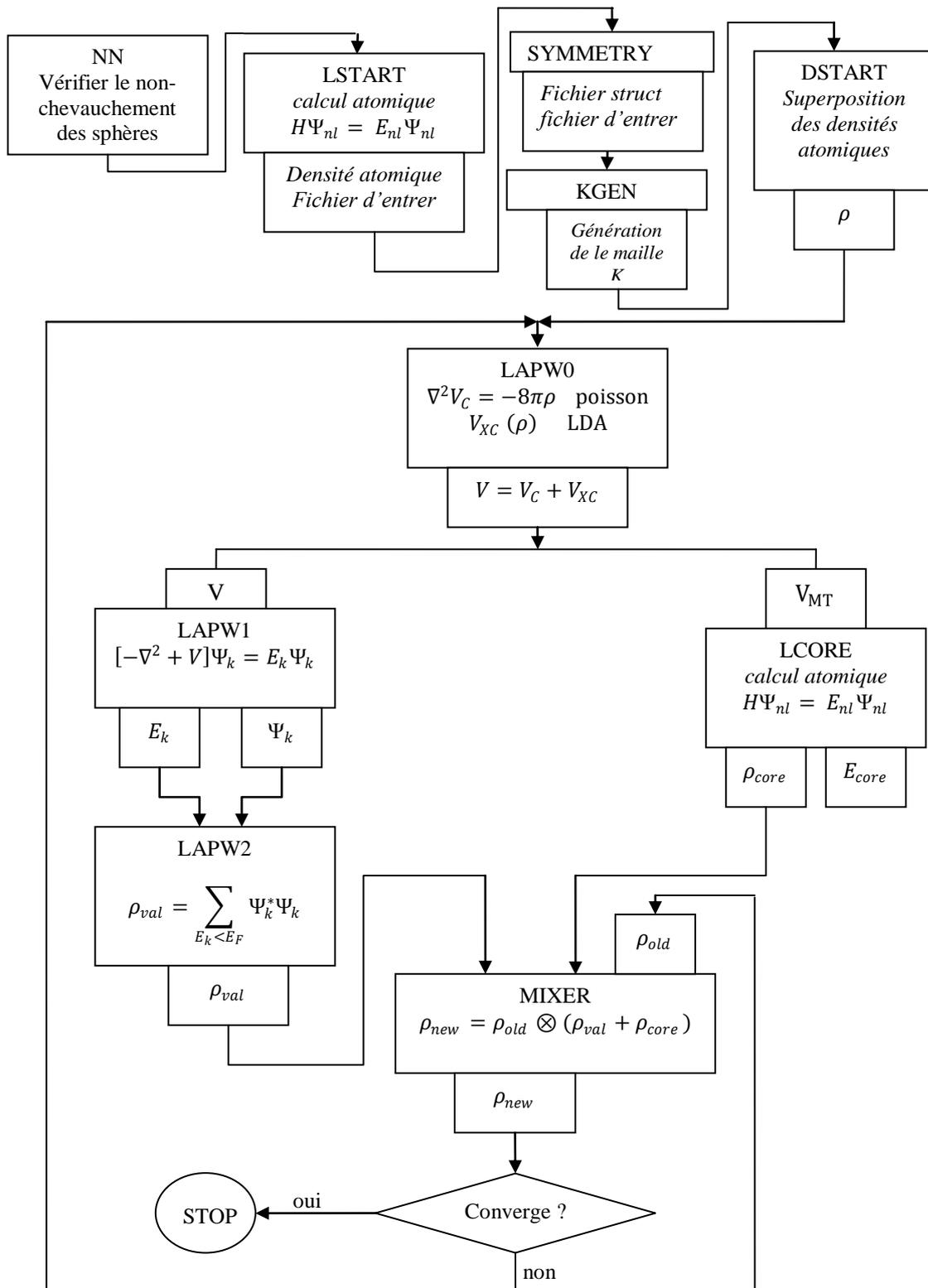


Figure (II.3) : Structure du code Wien2k.

Références du chapitre II

- [1] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [2] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A, 1133 (1965).
- [5] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamin, New York (1967).
- [6] E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Pyhs. Rev B 24, 864 (1981).
- [7] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [8] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 69 (1995).
- [9] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [10] E. I Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [11] V. Ozolin and M. Korling. Phys. Rev. B48, 18304 (1993).
- [12] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar; Phys. Rev. B10, 14947 (1994)
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [14] E. Fermi, Z. Phys. Rev. 53, (1951).
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965.)
- [16] D.R. HARTREE : Proc. Cambridge Philos. Soc., 24:89, 1928.
- [17] V. FOCK: Zeitschrift für Physik, 61:126, 1930.
- [18] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10):5048, 1981.
- [19] P. Hohenberg an W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [20] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A):A1133, 1965.
- [21] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7):566, 1980.
- [22] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [23] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjksn, KA., Perderson, M.R., sigh, D.J. and F.Olhais, C. (1992). Phys. Rev. B46, 6671.

- [24] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. B46, 11570.
- [25] Karling, M. and Haglund.J. (1992). Phys. Rev. B45, 13293.
- [26] J.I. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin).
- [27] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett77, 3865 (1992).
- [28] C. Kittel 'Introduction à la physique de l'état solide' John Wiley & Sons, 8 ed.(2005).
- [29] H.J. Monkhorst, J.D. Pack Special points for Brillouin-zone integrations' Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [30] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [31] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [32] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [33] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [34] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [35] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [38] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [39] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [42] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [43] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [44] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [45] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [46] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [47] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [48] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [49] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

III.1. Détails de calcul :

Dans 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) [2]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

1- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [3].

2- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [4].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) , et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ (ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt}^{min} que nous avons utilisées pour Cu, In, S, représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

-Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

III.2. Test de convergence :

Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [5]. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (III.1)$$

Avec $K_n = G_n + K$

Où G_n sont des vecteurs du réseau de point \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. Le deuxième paramètre est le nombre de point spéciaux \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale.....). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{K} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{K} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre $R_{mt}^{min} * K_{max}$ et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de $R_{mt}^{min} * K_{max}$ égale à 5 et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 10 à 500, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes présentés sur la Figure III.1 et la Figure III.2 de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points k. Les courbes (Figure III.1, Figure III.2) nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 250 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 28 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin de $CuInS_2$ en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de 250 et on varie $R_{mt}^{min} * K_{max}$ de 5 à 10 à pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes présentés sur la Figure III.3 et la Figure III.4 de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $R_{mt}^{min} * K_{max}$. Les courbes (Figure III.3, Figure III.4), nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 09 en utilisant les approximations LDA et GGA pour le $CuInS_2$.

Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit plus petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle entre les différentes sphères soit plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur le composé $CuInS_2$ est rassemblé dans le tableau (III.1).

Tableau (III.1) Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé $CuInS_2$ dans les deux approximations LDA et GGA

R_{mt}	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	Nombre de points k	G_{max}	l_{max}
Cu (2.1) In (2,2) S (2)	09	250	14	10

La densité d'état et les propriétés optiques du composé $CuInS_2$ nécessite un grand nombre de points. Dans notre calcul nous avons utilisé 500 points spéciaux pour la densité d'état et 1000 point spéciaux pour les propriétés optiques.

Dans nos calculs, nous avons traité les états

Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, In : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$, S : $1s^2 2s^2 2p^6$ comme étant des états de cœur, et les états Cu : $(3p^6 3d^{10} 4s^1)$, In : $(4d^{10} 5s^2 5p^1)$, S $(3s^2 3p^4)$ comme étant des états de valence.

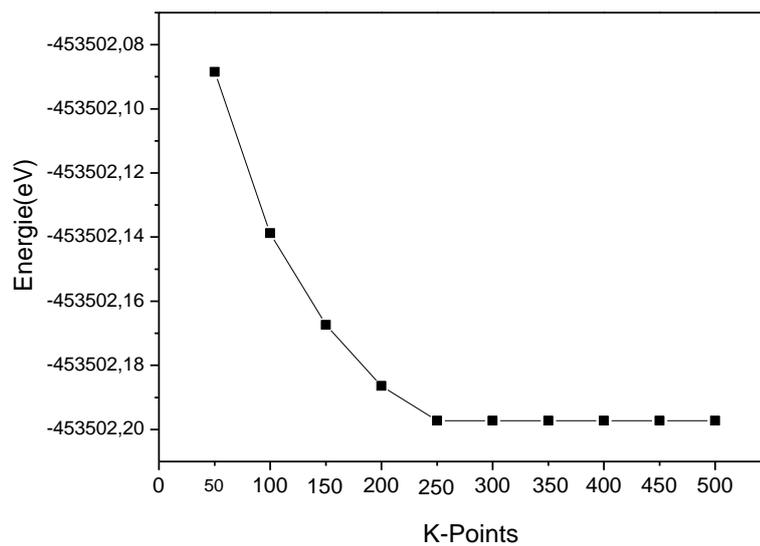


Figure (III.1): Convergence de l'énergie totale de CuInS₂ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la GGA.

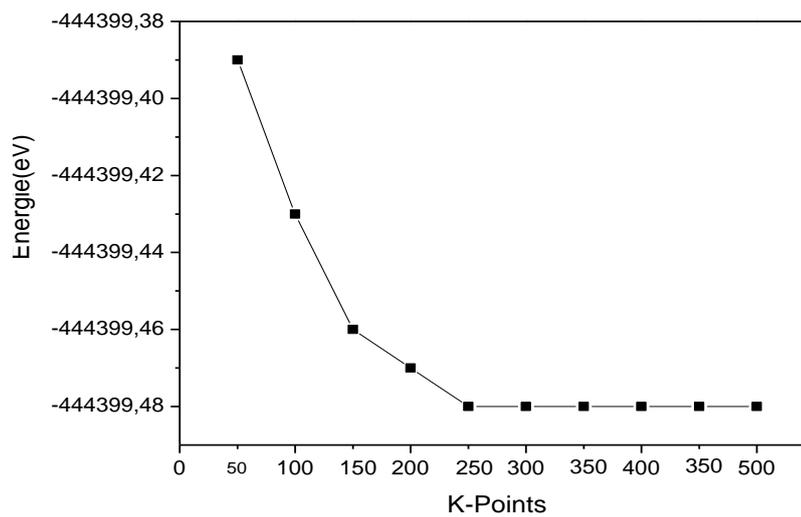


Figure (III.2): Convergence de l'énergie totale de CuInS₂ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

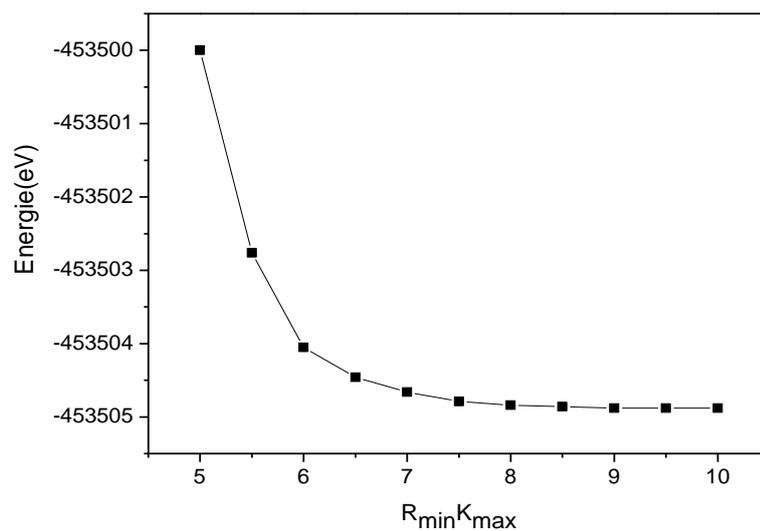


Figure (III.3): Convergence de l'énergie totale de CuInS_2 en fonction du paramètre de Coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$ en utilisant la GGA.

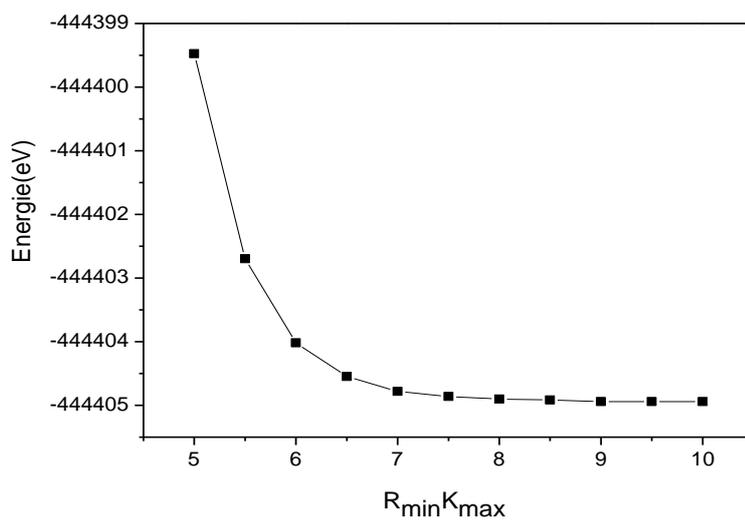


Figure (III.4): Convergence de l'énergie totale de CuInS_2 en fonction du paramètre de Coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$ en utilisant la LDA.

III.3. Les Propriétés Structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques,...).

Le composé ternaire CuInS_2 se cristallise dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure chalcopyrite [6,7], cette dernière appartient au groupe d'espace $I\bar{2}4d$ (D_{2d}^{12}) avec huit atomes par maille primitive [8].

les positions des atomes dans la structure chalcopyrite sont données par

Cu (0, 0, 0),	Cu (0,1/2, 1/4),
In ((0, 0, 1/2),	In (0, 1/2, 3/4),
S (μ , 1/4, 1/8),	S ($-\mu$, 3/4, 1/8),
S(3/4, μ , 7/8),	S (1/4, $-\mu$, 7/8)

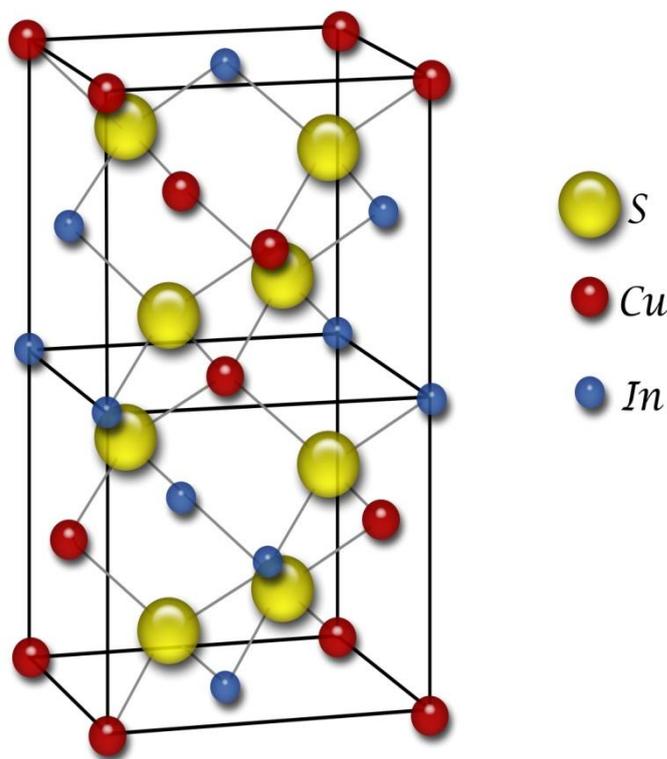


Figure (III.5) : maille élémentaire de la structure chalcopyrite CuInS_2 .

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeur de c/a à volume constant figures (III.6, III.7). Par la suite, pour obtenir une structure stable pour le composé CuInS_2 , il est nécessaire d'optimiser le paramètre structural interne μ pour obtenir une minimisation de force dans cette structure figures (III.8, III.9)

Finalement on calcule l'énergie totale du système pour différentes valeur de paramètre de réseau pour c/a constant figures (III.10, III.11). Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [9]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.2})$$

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 , et V_0 est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

Dans le tableau (III.2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a , le rapport c/a , le paramètre interne μ , le module de compression B et sa dérivé B' , calculées de façon *ab-initio* en utilisant la LDA, et la GGA pour la structure chalcopirite. Nous avons aussi inclus dans le tableau (III.2) les valeurs expérimentales et d'autres calculs théoriques afin de faciliter la comparaison.

On constate que la GGA surestime les paramètres de maille et sous-estime le module de compression. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 0.7 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1,17 % par rapport à valeurs expérimentales. D'un autre coté la LDA donne un module de compression supérieur de 0,17 % par rapport à la valeur obtenue avec la GGA.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre interne μ avec les deux approximations LDA et GGA.

En conclusion, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques.

L'approximation LDA, à l'inverse de la GGA, sous-estime les paramètres de maille mais surestime le module de compression.

Et nous pouvons conclure que, dans notre cas la GGA est plus efficace que la LDA.

Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du CuInS_2 : constante du réseau a ; le rapport c/a le paramètre interne μ , le module de compressibilité B , son dérivé B' .

	a (Å)	c/a	μ	B_0 (GPa)	B'
GGA	5,56	2.01	0.22	71. 85	4.19
LDA	5.455	2.01	0.22	84.47	4.78
Exp ^a	5.52	2.015	0.21 0.23	-	-
Autres calculs ^b					
GGA	5.58	2.008	0.22	-	-
LDA	5.43	2.008	0.216	-	-
GGA+U	5.575	2.006	0.223	-	-

^aRéf. [10,11,12] , ^bRéf [13]

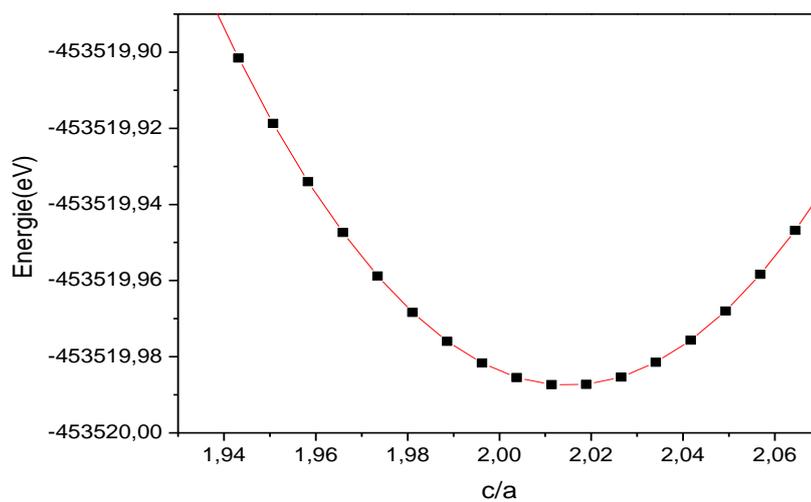


Figure: (III. 6) : La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuInS_2 obtenue par l'approximation GGA.

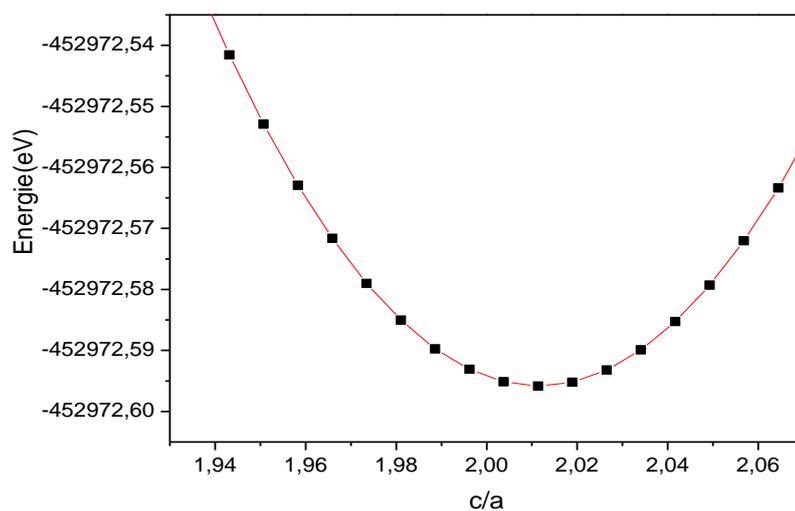


Figure (III. 7) : La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuInS_2 obtenue par l'approximation LDA.

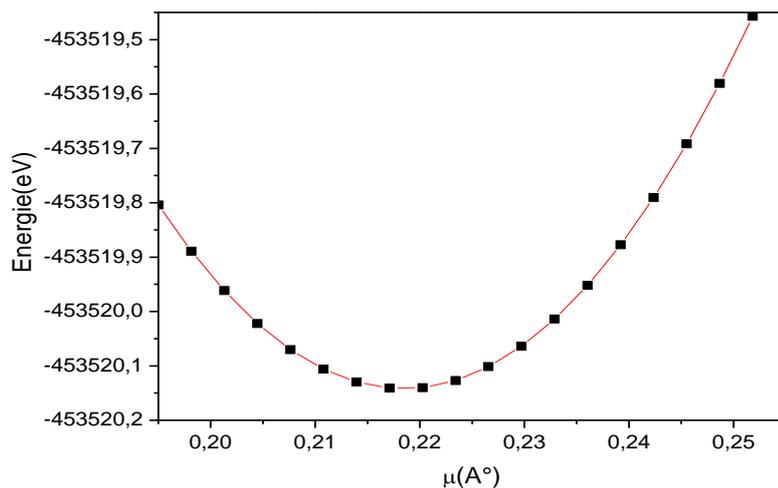


Figure (III. 8) : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne μ du CuInS_2 obtenue par l'approximation GGA.

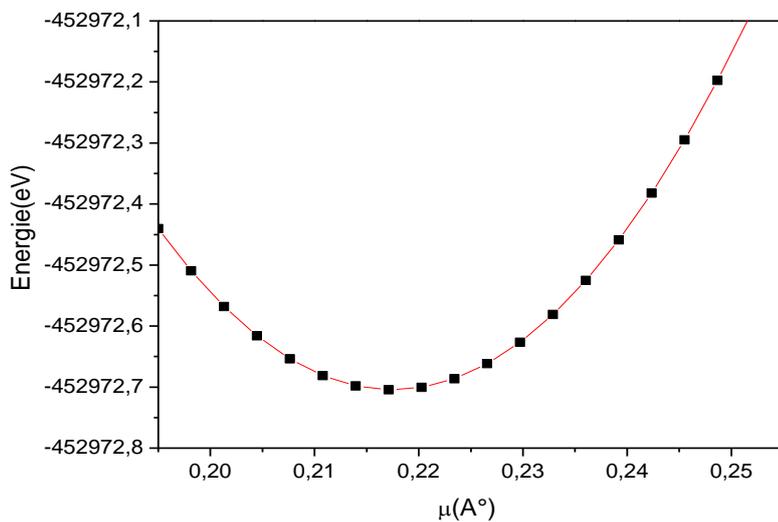


Figure (III. 9) : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre interne μ du CuInS_2 obtenue par l'approximation LDA.

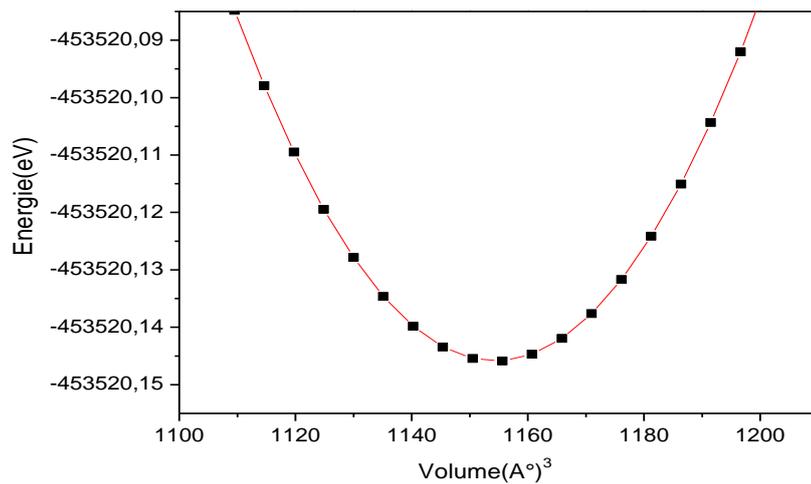


Figure (III. 10) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuInS₂ obtenue par l'approximation GGA.

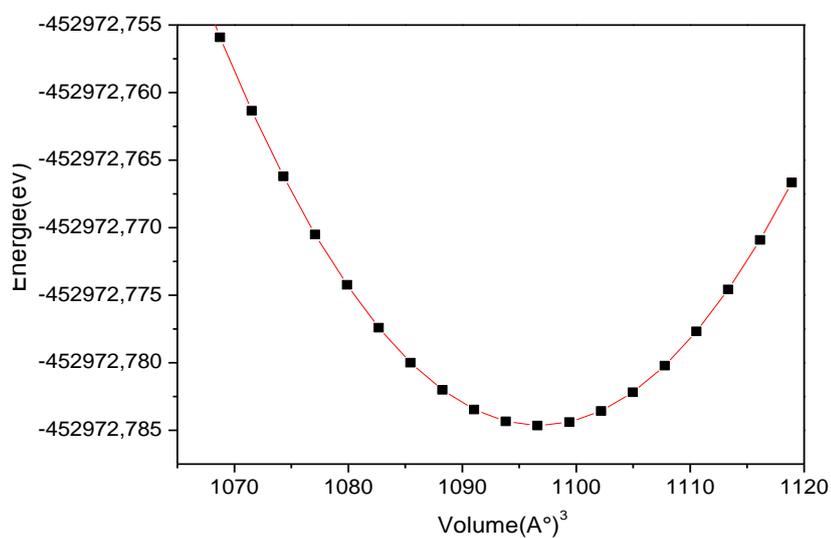


Figure (III. 11) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuInS₂ obtenue par l'approximation LDA.

III.4. Propriétés électroniques :

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

III.4.1. La structure de bande d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

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 obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de la chalcopyrite (Figure III. 12).

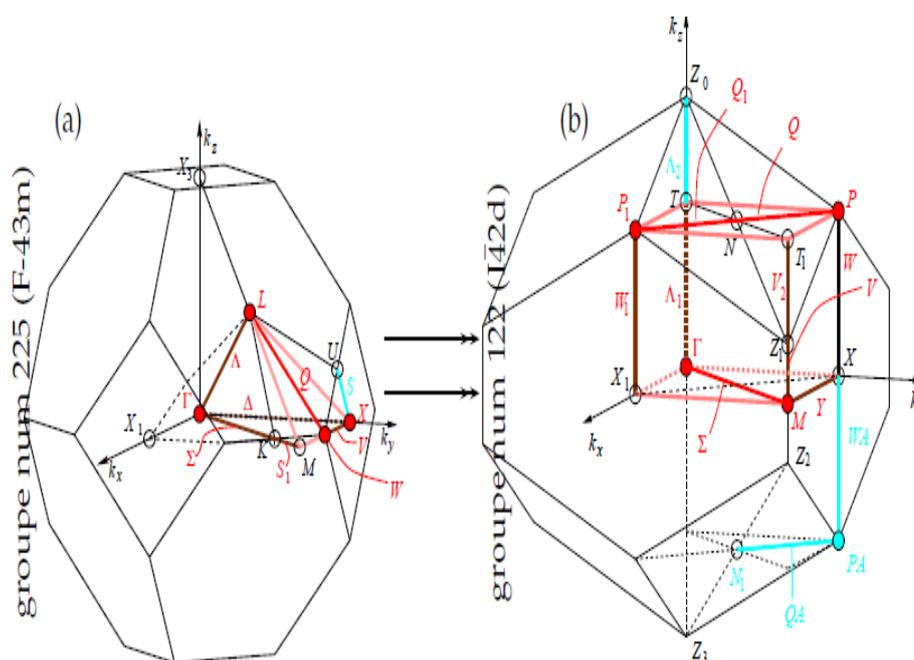


Figure (III. 12) : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite

Le volume de la maille élémentaire du réseau chalcopyrite est quatre fois plus grand que celle du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite. Quelques exemples typiques de correspondance entre les points de haute symétrie entre les zones de Brillouin sont données par :

$$\Gamma (0, 0, 0); X (0,0,\frac{2\pi}{a}) ; W (0,\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}) ; W (\frac{2\pi}{a}, 0,\frac{2\pi}{a}) \rightarrow \Gamma (0, 0, 0),$$

$$L (\frac{-\pi}{a}, \frac{-\pi}{a}, \frac{-\pi}{a}) ; \Sigma (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) \rightarrow N(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0),$$

$$X (0, \frac{2\pi}{a}, 0); X (\frac{2\pi}{a}, 0, 0); \Delta (0,0, \frac{\pi}{a}) \rightarrow T (0, 0, \frac{\pi}{a}).$$

Nos résultats obtenus dans les deux approximations LDA, et GGA dans la phase chalcopyrite pour notre composé sont illustrées dans les figures (III. 13, III.14).

Les valeurs des gaps d'énergies Γ - Γ calculées pour ce composé obtenues par les deux approximations LDA et GGA sont cités dans le tableau (III. 3).

Tableau (III.3) : Valeurs des gaps Γ - Γ de CuInS_2 calculées avec la LDA et la GGA

Gap (eV)	Γ - Γ
Résultats de nos calculs	GGA 0.05 LDA 0.01
Résultats expérimentaux	1.50 ^c , 1.53 ^d 1.55 ^e , 1.48 ^f
Autres résultats théoriques	GGA (- 0.02 ^b), GGA+U (0.6 ^b), LDA (0.01 ^g , -0.14 ^h , 0.81 ⁱ).

^cRef [14], ^dRéf [15], ^eRéf[16], ^fRéf [17], ^gRéf [18],Réf [19],ⁱRéf [20]

Nous trouvons que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et le minimum de la bande conduction (CBM) est situé au point Γ_c donc le CuInS_2 qui est un semi conducteur à gap direct. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et GGA sont en bon accord avec les résultats des autres calculs. Les valeurs du gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation [9,10].

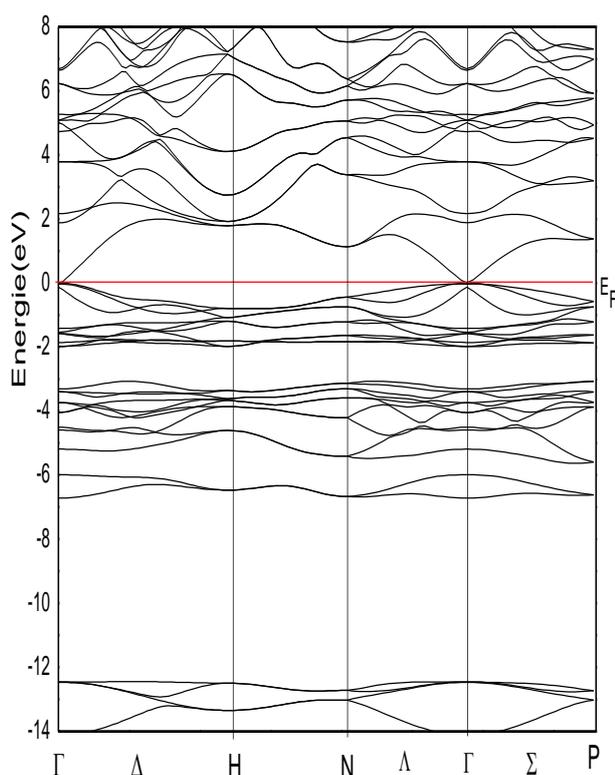


Figure (III. 13) : Structure de bandes, de CuInS_2 , obtenue par GGA.

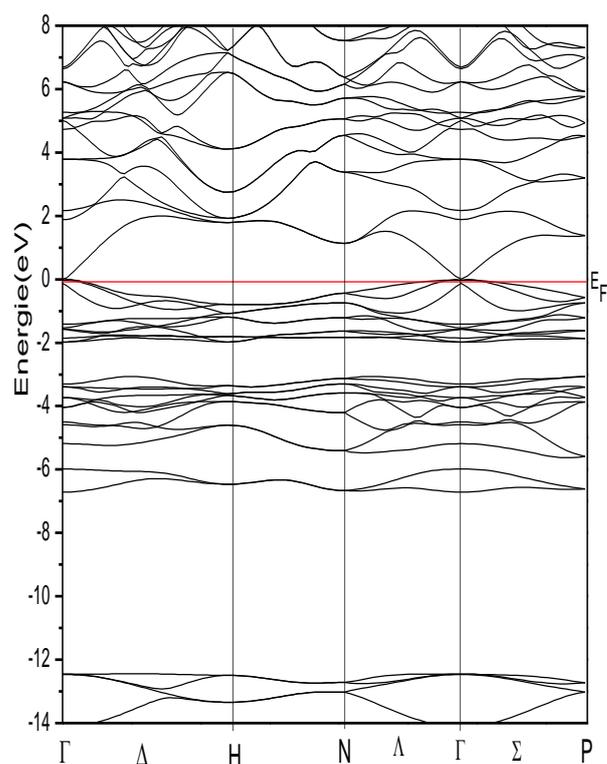


Figure (III. 14) : Structure de bandes de CuInS_2 obtenue par LDA.

III.4.2. Densité de charge

L'ionicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas du matériau CuInS_2 , nous avons calculé la densité de charge de valence totale dans le plan le plus dense (110) pour les deux approximations LDA et GGA.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge $\ll e \gg$ dans une certaine région de l'espace.

$$\rho(r) = e |\psi(r)|^2 \quad (\text{III. 5})$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques K occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi(r)|^2 \quad (\text{III. 6})$$

Les figures (III.15, III.16) représentent les contours des densités de charge de valence totales pour le plan [110] du composé CuInS_2 .

D'après la distribution des charges, on voit que le contact Cu-In semble lié de façon covalente. Les contours autour du contact Cu-S ombrés ce qui indique l'existence d'une liaison ionique. La liaison dans le système est décrite comme un mélange ionique et covalent.

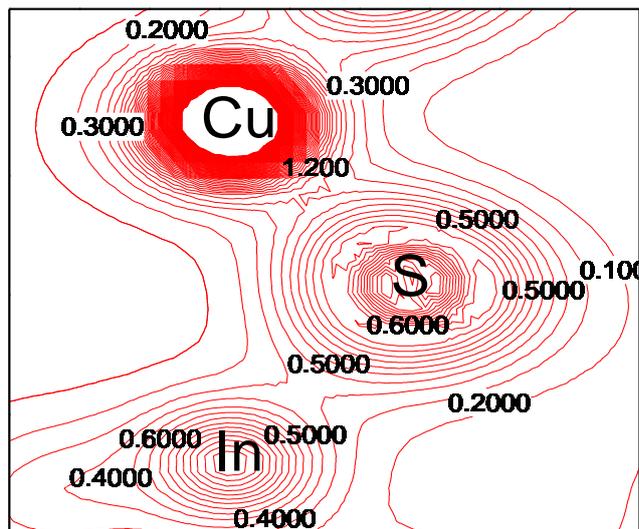


Figure (III. 15) : contours des densités de charge du composé CuInS₂ dans le plan (110) en utilisant l'approximation GGA.

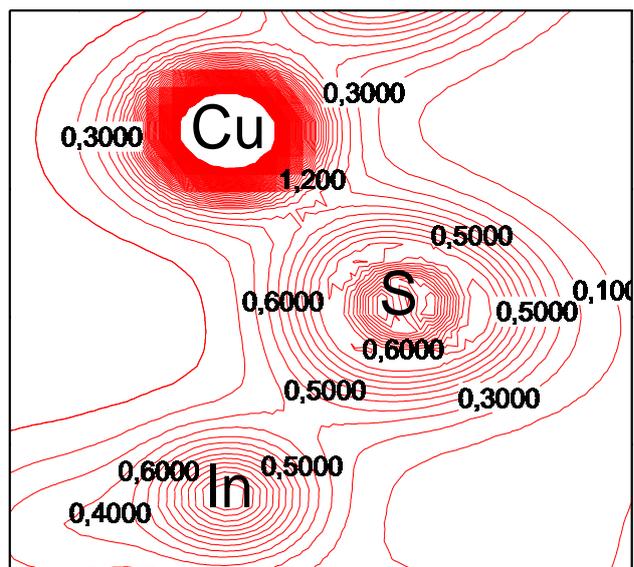


Figure (III. 16) : contours des densités de charge du composé CuInS₂ dans le plan (110) en utilisant l'approximation LDA.

III.4.3. La densité d'états

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), La densité d'état totale peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle ($N_I(\varepsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\varepsilon)$). Si on part de l'équation maitresse de la densité totale :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (III. 7)$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (III. 7) par insertion de l'identité ($1 = \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine Interstitielle. Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Khon-Sham peut être élargie de la manière suivante :

$$|\psi_{i\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{K}) \quad (III. 8)$$

L'équation (III. 8) devient

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (III. 9)$$

En utilisant l'expansion (III. 8) la partie MT de l'équation (III. 9) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} \left| \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (III. 10)$$

$$\text{Ou } N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \quad \text{et } C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} \left| \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr$$

est dite « La bande des caractère avec R_{α} est le rayon MT. $N_{MT}(\varepsilon)$ est appelée le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon, $NI(\epsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

La densité d'état comptabilise, le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Les calculs des densités d'états totales et partielles obtenus par les deux approximations LDA et GGA sont représentés dans les figures (III.17, III.18) pour la phase chalcopyrite.

On remarque que les courbes du GGA et LDA se ressemblent avec une légère différence, donc on constate que l'utilisation de la LDA ou de la GGA n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale et partielle trouvées par la méthode FP-LAPW que la région de la bande de valence est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. La région de valence VB3, la plus basse en énergie entre -12,64 à 12,40 eV elle est dominée par les états 4d-In et 3s-S. La région suivante VB2 peut être subdivisée en deux sous-bandes. La sous bande de plus basse énergie entre -6,71 jusqu'à -5,95 eV est formée par 4s-In. La deuxième sous-bande à partir de -5,87 jusqu'à -3,15 eV est formée par 4s-Cu et 3p-S. La région VB1 près de l'énergie de Fermi entre -2,47 eV et le niveau de Fermi est dominée par les états 3d-Cu et 3p-S. La région de conduction (CB1) située au-dessus du niveau de Fermi est formée principalement des états 4s-Cu, 3p-Cu, 5s-In, 5p-In et de 3p-S.

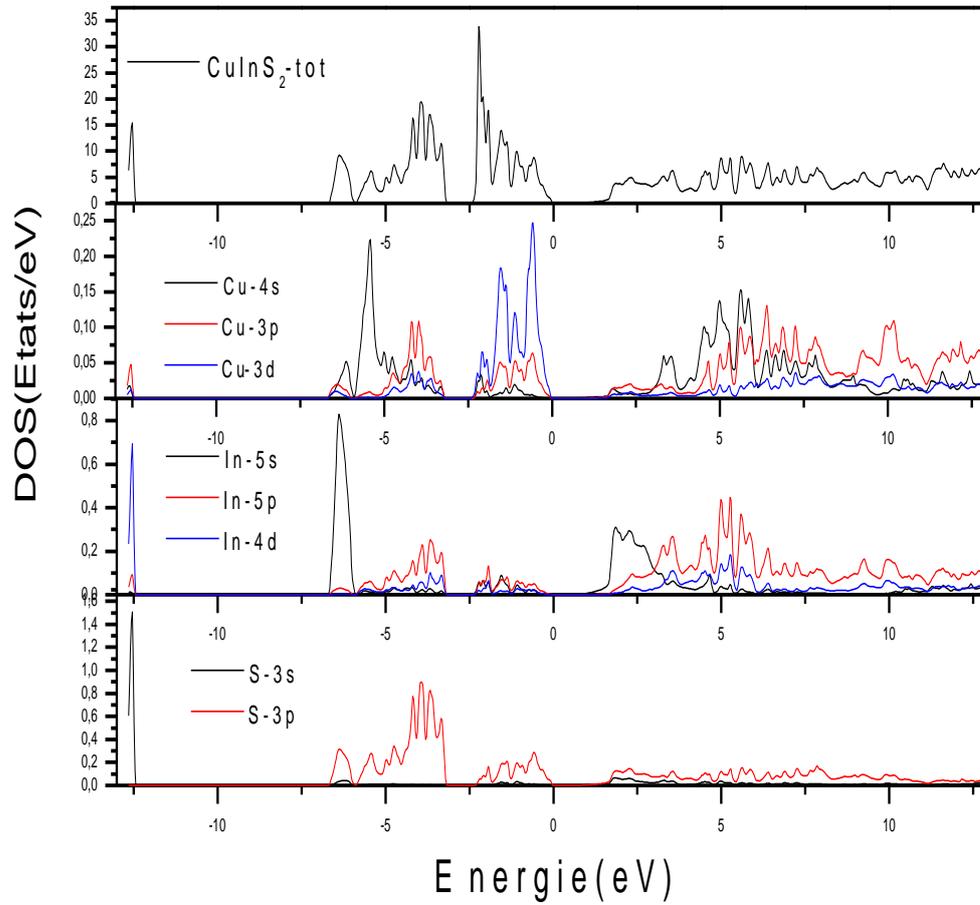


Figure (III.17): Densité d'états totale et partielle de CuInS₂ obtenue par l'approximation GGA.

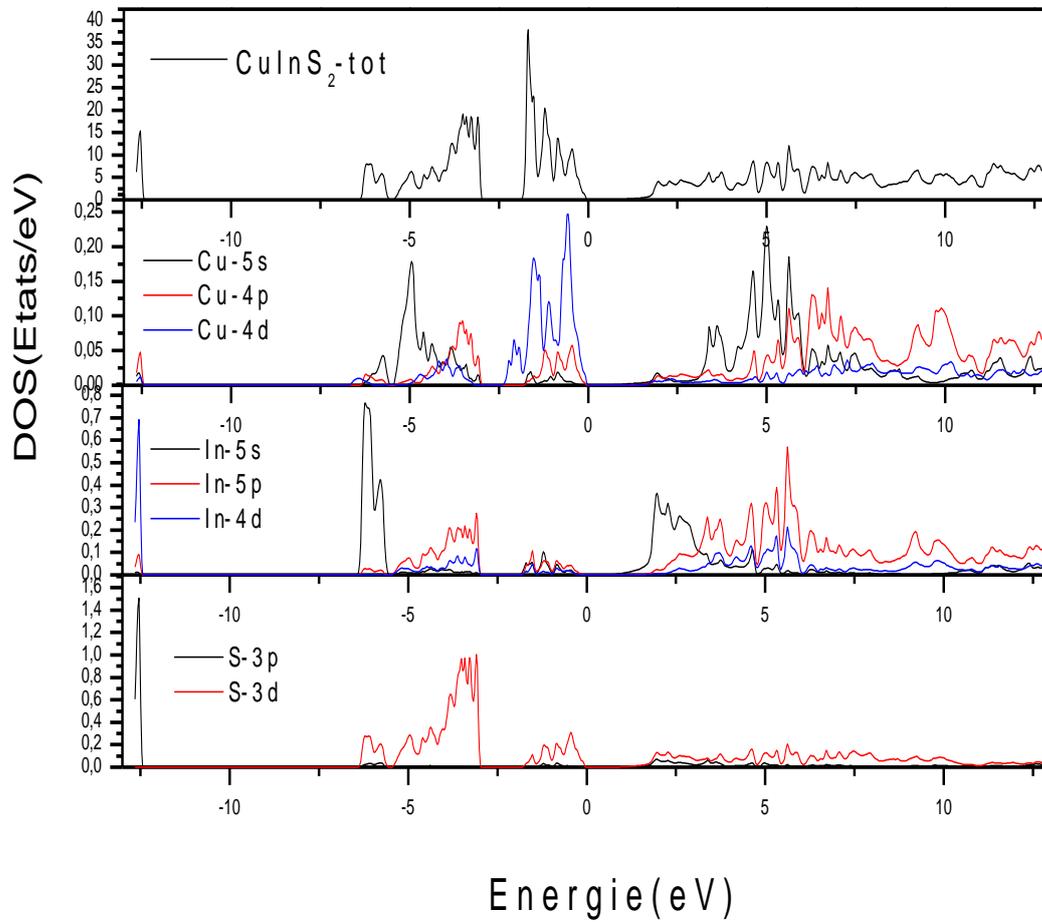


Figure (III.18): Densité d'états totale et partielle de CuInS₂ obtenue par l'approximation LDA.

II.5. Propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques.

III.5.1 la Fonction diélectrique

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire, \vec{P} .

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, ϵ_0 étant la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique. χ représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide, \vec{D} , est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \text{ ou } \epsilon_r = 1 + \chi$$

χ est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative. ϵ_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que χ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, nous utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice r, et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier constante diélectrique relative.

Dans le cas d'un champ statique, ϵ est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes (cas des verres par exemple). Dans le cas d'un composé anisotrope (cas d'un cristal

de symétrie autre que cubique), la susceptibilité est un tenseur de rang deux, dont le nombre de composantes indépendantes est relié à la symétrie du Crystal.

Lorsque le rayonnement électromagnétique excite un matériau cristallin, il interagit avec les électrons du cristal. Nous supposons que le cristal est libre d'imperfections, par simplification nous choisissons la gauge de Coulomb. L'hamiltonien total y compris le potentiel vecteur \vec{A} du champ électromagnétique est donné par :

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{P} + e\vec{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 11})$$

Où $\vec{P} + e\vec{A}$ est la nouvelle quantité de mouvement et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel périodique du cristal. L'opérateur de perturbation du premier ordre décrivant l'interaction entre le rayonnement et les électrons est le terme linéaire dépendant du temps.

$$H_0 = \frac{e}{m} (\vec{A} \cdot \vec{P}) \quad (\text{III. 12})$$

Pour toute onde plane, le vecteur potentiel peut être écrit comme

$$\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp [i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \text{cc} \quad (\text{III. 13})$$

où cc est le conjugué complexe et \hat{e} le vecteur unitaire de la polarisation dans la direction du champ électrique. Ici, seul le premier terme est considéré, car il donne lieu à l'absorption et le second terme (émission) est négligé. La probabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence $E_v(\vec{K}_v)$ vers un état vide de la bande de conduction $E_c(\vec{K}_c)$ est alors [21] :

$$P(\omega, t, \vec{K}_v, \vec{K}_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c(\vec{K}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{P} \psi_v(\vec{K}_v, \vec{r}, t') \right|^2 \quad (\text{III. 14})$$

Tel que ψ_v et ψ_c sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à E_v et E_c , respectivement. On peut écrire [21]

$$\psi_v(\vec{K}_v, \vec{r}, t) = \exp [-i^{-1} E_v(\vec{K}_v) t] \exp (i\vec{K}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{K}_v, \vec{r}) \quad (\text{III. 15})$$

et par conséquence de la même manière pour ψ_c

$$\psi_c(\vec{K}_c, \vec{r}, t) = \exp[-i^{-1} E_v(\vec{K}_c)t] \exp(i\vec{K}_c \cdot \vec{c}) \cdot u_c(\vec{K}_c, \vec{r}) \quad (\text{III. 16})$$

Les termes u_v et u_c contiennent la périodicité du réseau. À partir des équations (III. 13) (III. 14) , (III. 15), (III. 16) et en utilisant

$$\vec{E} = -\frac{\delta \vec{A}}{\delta t} \quad (\text{III. 17})$$

Nous obtenons

$$(\omega, t, \vec{K}_v, \vec{K}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp[i^{-1}(E_c - E_v - \omega)t'] \cdot \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \quad (\text{III. 18})$$

Avec l'élément de matrice [21]

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} = \int_V d\vec{r} \exp[-i(\vec{K}_c - \vec{K})\vec{r}] u^* \vec{e} \cdot \vec{V} \exp(i\vec{K}_v \vec{r}) u_v \quad (\text{III. 19})$$

Ici l'élément de matrice va disparaître à moins que $\vec{K}_c - \vec{K} = \vec{K}_v + \vec{K}_n$ ou \vec{K}_n est le vecteur réciproque du réseau. Comme $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ est très faible par rapport aux dimensions linéaires de la zone de Brillouin il peut être négligé. On obtient ainsi la règle de la première sélection en disant que seules les transitions verticales sans changement du vecteur d'onde sont autorisées. Elles sont dénommées comme des transitions directes. En intégrant l'équation (III. 18) sur t' on obtient la probabilité de transition par unité de temps [21]

$$W_{cv} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{K} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad (\text{III. 20})$$

La fonction δ contient la seconde règle de sélection. La probabilité de transition est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à l'énergie des photons. Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme : La fréquence de la conductivité optique, donnée par

$$\sigma(\omega) = 2W_{cv} \frac{\omega}{E_0^2} \quad (\text{III. 21})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{K} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta((E_c - E_v - \omega)) \quad (\text{III. 22})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int_c \frac{|\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2}{\vec{V}_K (E_c - E_v |E_c - E_v - \omega)} \quad (\text{III. 23})$$

De $\epsilon_2(\omega)$, la partie réelle de la fonction diélectrique peut être calculée en utilisant la relation de Kramers-Kronig [22] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III. 24})$$

Les figures (III.19) et (III.20) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$ respectivement dans la gamme d'énergie [0-14] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques montrent une considérable anisotropie entre les composantes ordinaire $\epsilon^\perp(\omega)$ et les composantes extraordinaire $\epsilon^\parallel(\omega)$.

$\epsilon^\perp(\omega)$, $\epsilon^\parallel(\omega)$ étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des c.

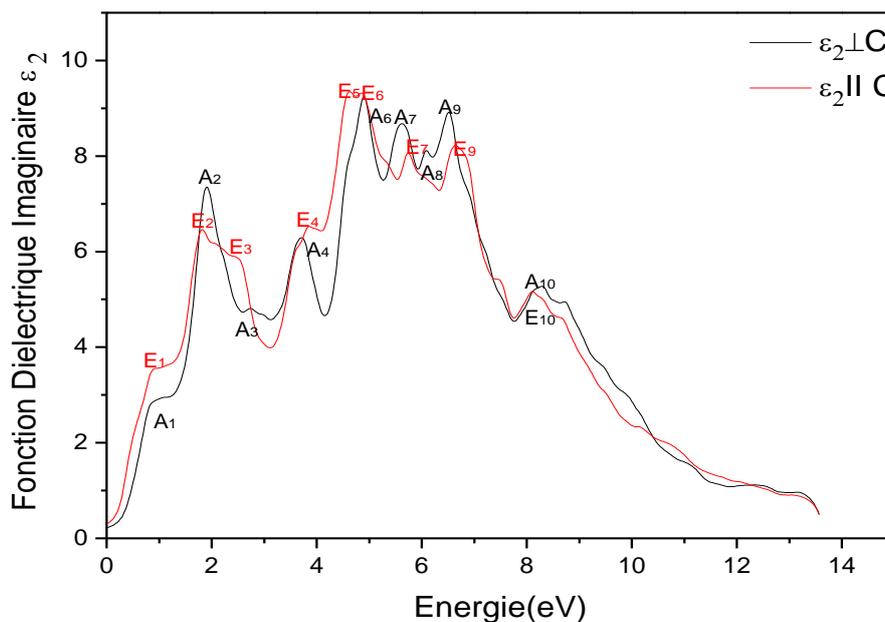


Figure (III.19): la fonction diélectrique imaginaire de CuInS₂.

Notre analyse des $\varepsilon_2(\omega)$ montre que leur premier point critique de la fonction diélectrique se produise à l'énergie 0.052 eV. Cette valeur est proche de valeur de transition électronique qui est calculé précédemment et qui est sous estimé par rapport aux résultats expérimentaux. Ce point représente le fractionnement $\Gamma_v - \Gamma_c$ qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe. Cela est dû au fait que le nombre de points critiques contribuant à $\varepsilon_2(\omega)$ augmente brusquement.

Une petite analyse des pics d'absorption et des points critiques contribuant à la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, la structure de la fonction diélectrique a été analysée en se basant sur les transitions liées à la structure de bande électronique représentée sur la figure (III.13) et au points de haute symétrie N, H, P, Γ résumées dans le tableau (III.4)

Appellations des transitions $E_j(\parallel), A_j(\perp)$	Les contributions majeures en (eV)
A1(E1): H(V1)→ Γ (C1)	0.87 (0.90)
A2(E2): P(V1)→P(C1)	1.89 (1.83)
A3(E3): H(V1)→H(C1)	2.75 (2.56)
A4(E4): N(V1)→N(C2)	3.71 (3.87)
A5(E5): N(V3)→N(C2)	(4.63)
A6(E6): N(V1)→P(C3)	4.96 (4.83)
A7(E7): P(V3)→P(C3)	5.62 (5.72)
A8(E7): H(V4)→H(C4)	6.10
A9(E7): H(V3)→P(C3)	6.64 (6.54)
A10(E10): P(V4)→H(C5)	8.29 (8.16)

Tableau (III.4) : Assignements des transitions inter bands pour le composé CuInS₂ et leurs contribution.

La Figure (III.20) montre un pic d'intensité élevée autour de 0.38eV pour $\varepsilon_1^\perp(\omega)$ et de 0.61eV pour $\varepsilon_1^\parallel(\omega)$. Le pic principal est suivi par des structures oscillantes autour de zéro puis le spectre devient négatif.

La constante diélectrique $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g , suivant le modèle de Penn [23] donné par l'expression

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III. 25})$$

Par conséquent, un gap petit produit une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. On peut déterminer dans ce cas le gap E_g à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$ [24].

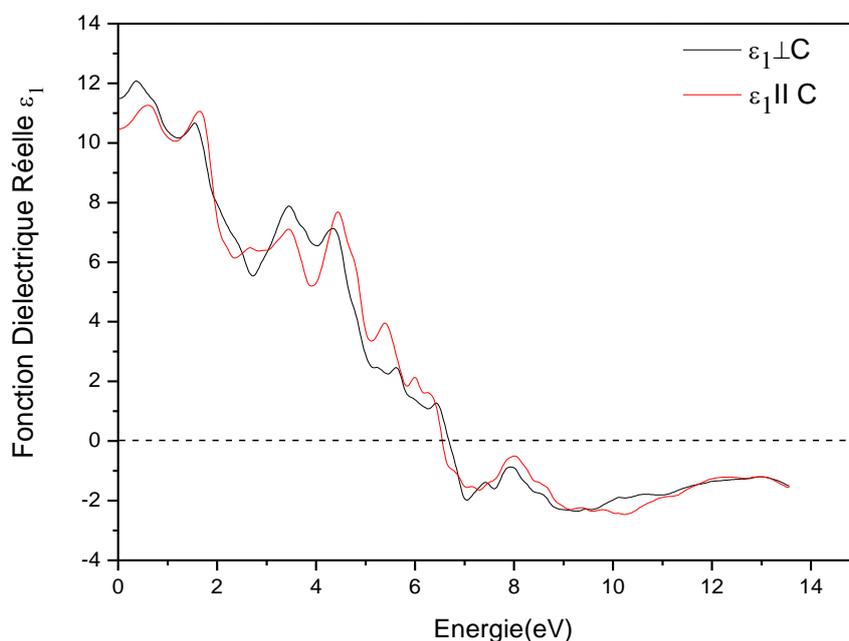


Figure (III.20): la fonction diélectrique réelle de CuInS₂.

III.5.2. Autres grandeurs optiques (n, Δn, K et R)

La détermination des deux composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $K(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 26})$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 27})$$

$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \quad (\text{III. 8})$$

Où n est la partie réelle, k est la partie imaginaire de la réflectivité,. Ces paramètres optiques $n(\omega)$, $K(\omega)$, $\Delta(\omega)$, et $R(\omega)$, de notre matériau CuInS_2 sont calculés en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA pour la phase chalcopyrite dans la gamme 0 eV à 14 eV, et représenté sur les figures (III.21, III.22, III.23, III.24) respectivement.

Les valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique (ε), des indices de réfraction n_0 et de la biréfringence $\Delta n(0)$ sont regroupée dans le tableau (III.5).

Tableau (III.5) : les valeurs des constantes statique de la fonction diélectrique (ε), des indices de réfraction n_0 et de la biréfringence $\Delta n(0)$.

Positions des points (eV)	Nos calculs	Autres calculs
$\varepsilon^{\parallel}(0)$	10.46	$11^i, 9.68^j, 8.4^k$
$\varepsilon^{\perp}(0)$	11.48	$11.3^i, 9.71^j, 8.6^k$
n_0	3.38	$2.53^{l,m}, 2.71^i$
$\Delta n(0)$	-0.15	$-0.018^n, -0.019^i$

^jRéf [25], ^kRéf[26] ^lRéf[27]^mRéf [28],ⁿRéf[29]

Les figures (III.21, III.22) présentent le calcul des composantes ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction respectivement. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 0,38eV à 1,6eV et 0,64 à 1.76eV pour $n(\omega)^\perp$ et $n(\omega)^\parallel$ respectivement. Le coefficient d'extinction $K(\omega)^\perp$ et $K(\omega)^\parallel$ atteint une valeur maximale d'environ 6.64eV et 6.97 eV respectivement.

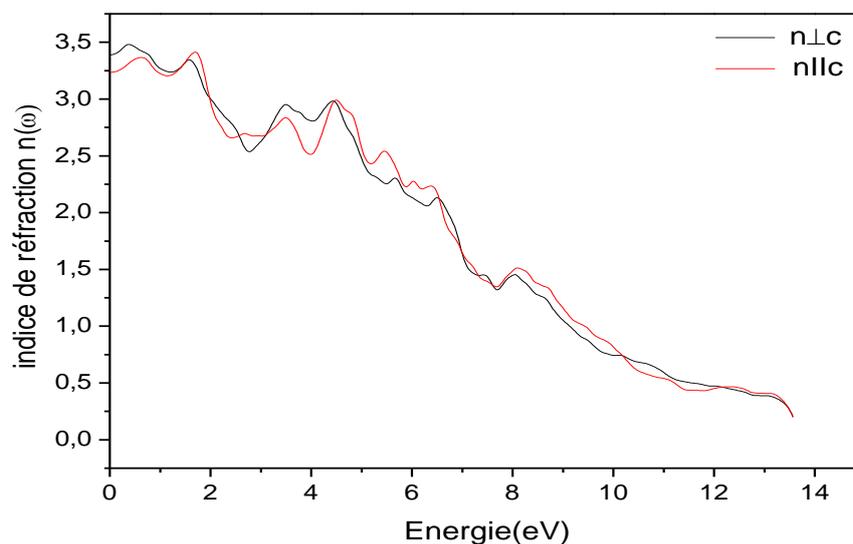


Figure (III.21): l'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuInS_2 .

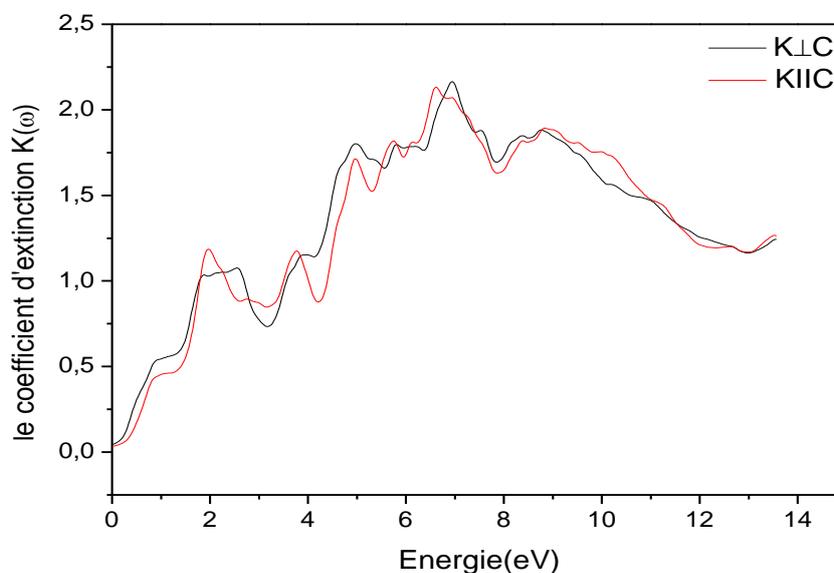


Figure (III.22): le coefficient d'extinction $K(\omega)$.

Les milieux uniaxes ont deux principaux indices de réfraction : on les appelle indices ordinaires et extraordinaires. Ils sont en général notés respectivement ($n_o = n_o^\perp$) et ($n_e = n_o^\parallel$). Cette différence $\Delta n = n_e - n_o$ est alors appelée biréfringence (ou biréfringence absolue) du milieu. Pour la plupart des milieux, elle vaut en valeur absolue quelques pourcents.

On distingue deux cas selon le signe de la biréfringence :

$\Delta n > 0$: le milieu est dit uniaxe positif,

$\Delta n < 0$: le milieu est dit uniaxe négatif.

La Figure (III. 23) montre la biréfringence Δn dans une région énergétique de largeur égale à 14eV. La biréfringence est importante dans la région non absorbante ; à savoir au-dessous du gap Eg. On constate que notre matériau possède une biréfringence négative environ -0.15 eV à énergie égale à 0 eV.

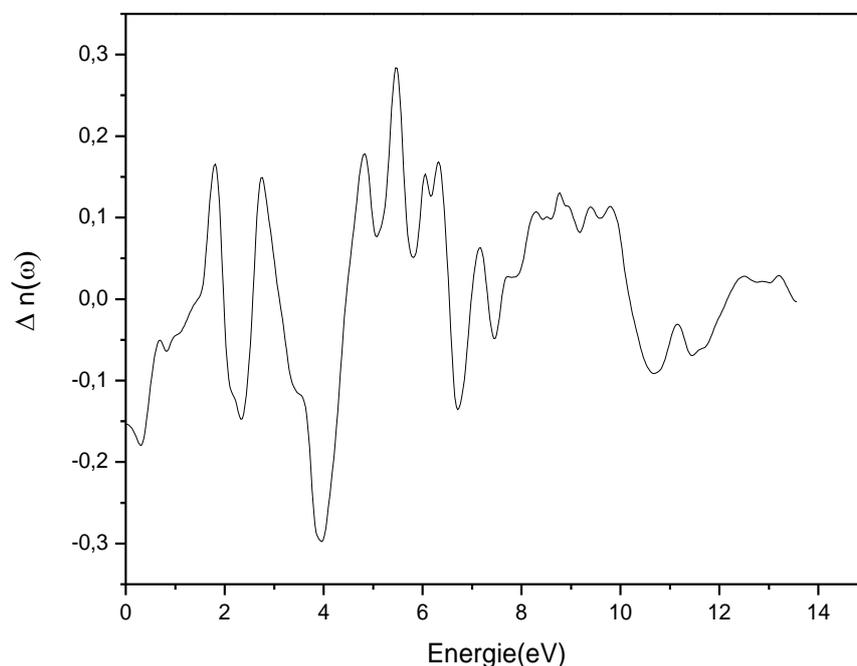


Figure (III.23) : la biréfringence $\Delta n(\omega)$ pour le composé CuInS_2 .

La figure (III.24) représente les spectres de réflectivité $R^{\parallel}(\omega)$ et $R^{\perp}(\omega)$ du composé étudié. Les spectres montrent une considérable anisotropie entre les deux composantes ordinaire et extraordinaire. La réflectivité maximale se produit autour de 13.56 eV pour les deux composantes $R^{\parallel}(\omega)$ et $R^{\perp}(\omega)$.

La réflectivité atteint une valeur minimale pour une énergie égale à 2.93 eV et de 4.18 eV pour $R^{\perp}(\omega)$ et $R^{\parallel}(\omega)$ respectivement.

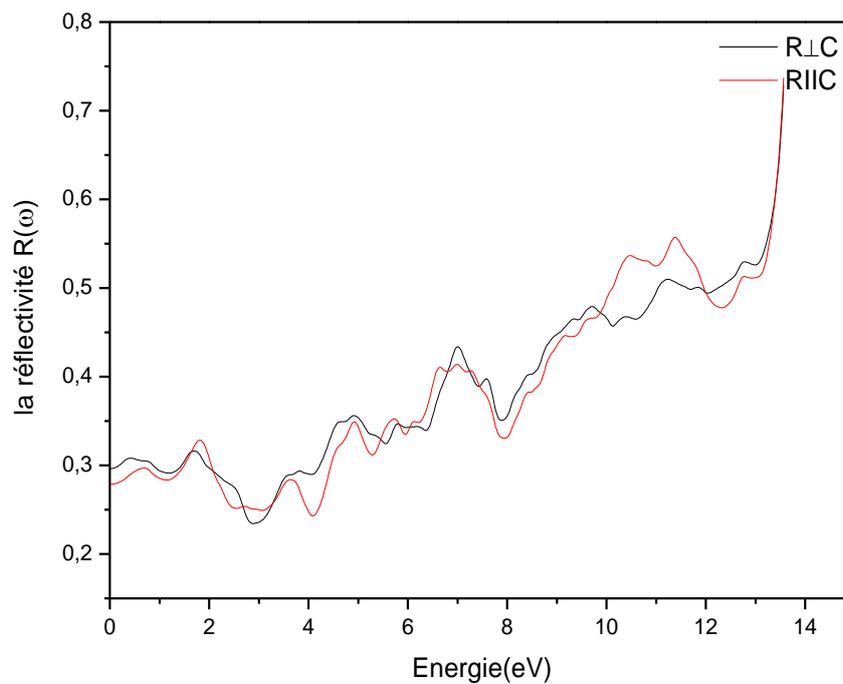


Figure (III.24): La réflectivité de CuInS_2 dans la phase chalcopyrite.

Références du chapitre III

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN 3-9501031-1-2).
- [6] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 159
- [7] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003) 225.
- [8] Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy, Jacobo Álvarez García, Universitat de Barcelona Departament d'Electrònica
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [10] Pearson WB: Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys Volume 2. Oxford: Pergamon Press; 1967
- [11] J.E. Jaffe and Alex Zunger. Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. Phys. Rev. B, 27(8):5176–5179, 1983
- [12] Accurate Band Gaps for Semiconductors from Density Functional Theory, Hai Xiao, Jamil Tahir-Kheli, and William A. Goddard, III* Materials and Process Simulation Center, MC 139-74, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, United States
- [13] Ab initio Calculations of the Electronic Properties of CuIn(S,Se)₂ and other Materials for Photovoltaic Applications, Thèse présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE par Julien VIDAL
- [14] Ev K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 159–166
- [15] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, Phys. Rev. B 5 (1972) 5003.

- [16] Tell B, Shay JL, Kasper HM: *Phys Rev B* 1971, 4:2463.
- [17] Gonzalez J, Rincon C: *J Apply Phys* 1989, 65:2031.
- [18] Rashkeev SN, Lambrecht WRL: *Phys Rev B* 2001, 63:165212.
- [19] Jaffe JE, Zunger A: *Phys Rev B* 1983, 28:5822.
- [20] Electronic structure, linear, nonlinear optical Susceptibilities, and birefringence of CuInX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) chalcopyrite-structure compounds Ali Hussain Reshak*¹ and S Auluck²
- [21] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005
- [22] H. Z Tributsch, *Naturforsch A* **32A**, (1977) 972.
- [23] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128, 2093 (1962).
- [24] KOURICHE Athmane, Thèse de Magister, 2009.
- [25] Eryigit R, Parlak C, Eryigit R: *Eur Phys J B* 2003, 33:251.
- [26] Marquez R, Rincon C: *Phys Status Solidi (b)* 1995, 191:115.
- [27] Xue D, Betzler K, Hesse H: *Phys Rev B* 2000, 62:13546.
- [28] Boyd GD, Kasper H, McFee JH: *IEEE J Quantum Electron* 1971, QE-7:563.
- [29] Boyd GD, Kasper H, McFee JH: *IEEE J Quantum Electronics* 1971, QE-7:563.

Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé CuInS_2 à l'aide d'une méthode quantique. Ce dernier est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque.

Ce mémoire contribue à expliquer le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même Présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à L'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement.

Le code utilisé a été validé en les appliquant au composé du CuInS_2 , bien connu expérimentalement. L'ensemble des données expérimentales disponibles pour ce composé constitue au départ une base de données afin de les affronter à la théorie. Néanmoins, il a fallu à chaque étape, comparer, juger et vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité de nos calculs.

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (μ) sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs pour les deux approches (LDA et (GGA). Entre les deux approches nous constatons que le paramètre de maille pour la LDA est sous estimé par contre la GGA le surestimé par rapport à l'expérience et l'inverse pour le module de compressibilité. Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre interne μ avec les deux approximations LDA et GGA.

Les structures de bandes calculées pour ce composé indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 0.05 eV par l'approximation GGA et 0.01 par l'approximation LDA. . Les valeurs des gaps d'énergie calculées par les deux approximations LDA et GGA

sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales.

Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Les courbes des densités d'états sont similaires pour les deux approximations LDA et GGA avec une légère différence. Les densités d'état totales et partielles de la phase chalcopyrite montrent que les bandes de valence sont principalement constituées des états 4d et 4s pour l'indium, 4s et 3d pour le cuivre et 3s et 3p pour le soufre.

Pour montrer la nature de la liaison de notre composé nous avons calculés la densité de charge pour le plan [110] pour les deux approximations GGA et LDA. Nous avons conclu que les liaisons dans le composé sont de type mixte (covalent-ionique).

Pour étudier le comportement de chalcopyrite CuInS_2 vis-à-vis de la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité. L'analyse de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ . L'existence d'une anisotropie considérable entre les composantes ordinaire $\varepsilon^\perp(\omega)$ et extraordinaire $\varepsilon^\parallel(\omega)$.

La constante $\varepsilon_1(0)$ diminue quand le gap d'énergie augmente. Elle suit la loi de Penn.

Le calcul des deux indices de réfraction ordinaire $n^\perp(\omega)$ et extraordinaire $n^\parallel(\omega)$ montre que notre matériau possède un biréfringence négative autour de -0.15eV à énergie égale à 0 eV.

Résumé

Nous avons présentés Dans ce travail, une étude théorique par modélisation des propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé ternaire CuInS_2 sous la structure dite chalcopyrite. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a) et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B'), sont calculés dans la phase chalcopyrite. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux avancés par l'expérience, ainsi que d'autres calculs théoriques. L'étude des propriétés électroniques du CuInS_2 , nous a mené a des valeurs du gap d'énergie calculé par les deux approximations LDA et GGA, sont en accord avec ceux d'autres calculs.

A fin de comprendre les propriétés optiques nous avons calculés la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient de d'extinction $k(\omega)$, la biréfringence $\Delta n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$.

Abstract

The structural, electronic and optical properties of the CuInS_2 in the chalcopyrite-structure have been investigated by using the full-potential (Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental results. The value of the energy gap calculated by the LDA and GGA approximations are in agreement with other calculations. At the end of understanding the optical proprieties we have calculated the dielectric function ($\epsilon(\omega)$), refractive index $n(\omega)$, the extinction index $K(\omega)$, the birefringence $\Delta n(\omega)$ and reflectivity $R(\omega)$.

ملخص

في هذا العمل باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) قمنا بحساب الخواص البنيوية الالكترونية و الضوئية للمركب CuInS_2 في بنية تسمى كالكوبيرت و قد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) قيم ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة بالنسبة للخواص الالكترونية عصابات الطاقة المتحصل عليها بالنسبة للمركب CuInS_2 باستعمال التقريب LDA و GGA توافق النتائج المتحصل عليها في تقريبات أخرى. و في النهاية قمنا بحساب الخصائص الضوئية للمركب CuInS_2 .