



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

**PROPRIETES STRUCTURALES ET
OPTOELECTRONIQUES DU $ZnS_{1-x}O_x$ DILUE :
ETUDE THEORIQUE PAR DFT**

Mémoire présenté par

Hamza ZIANI

Pour l'obtention du grade de

Master

en : Physique photovoltaïque

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr Djamel Rahou Président Université de Djelfa

Prof. Ahmed Gueddîm Encadreur Université de Djelfa

Dr Abdelkrim Naas Examineur Université de Djelfa

Dr Assia Bouraiou Examineur Université de Djelfa

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

A mes chers parents

A mes frères

A mes amis

A ceux que j'aime

*Et à tout personne qui a contribué a la réalisation de ce
Mémoire.*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au *MSIL (Materials Science and Informatics Laboratory)* de l'Université du Djelfa, dont je remercie le directeur le Professeur Ahmed Gueddim pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Tous mes remerciements à monsieur le professeur ***Ahmed Gueddim*** pour m'avoir encadré, pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de cette année et d'avoir dirigé mes travaux de mémoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur Dr. ***Rahou djamel***, maître de conférences à l'université Djelfa, pour l'honneur qui il ma fait en acceptant de de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement ***Mr. Abdelkrim Naas***, et ***Mme Assia Bouraiou*** maîtres de conférences à l'université de Djelfa, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en avais eu besoin et tout les amies.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale | 01 |
|-----------------------------|----|

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES

| | |
|--|----|
| 1.1. Introduction | 04 |
| 1.2. Historique de L'effet photovoltaïque | 04 |
| 1.3. Problématiques et solutions d'avenir | 06 |
| 1.4. Principe physique de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque | 07 |
| 1.4.1. L'absorption de la lumière | 08 |
| 1.4.2. Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement | 10 |
| 1.4.3. Collecte des porteurs | 10 |
| 1.5. Les différents types de cellules solaires | 11 |
| 1.5.1. Les cellules au silicium | 11 |
| a. les cellules au silicium monocristallin | 11 |
| b. Les cellules au silicium polycristallin | 11 |
| c. Les cellules au silicium amorphe | 12 |
| 1.5.2 Les cellules à couches minces | 12 |
| a. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe | 12 |
| b. La filière CdTe | 14 |
| c. La filière chalcopyrite Cu-III-VI | 15 |
| 1.5.3 La filière organique | 16 |
| 1.5.4. Les cellules solaires à bande intermédiaire (IBCS) | 17 |
| 1.5.4.1. L'approches expérimentales pour réaliser IBSC | 19 |
| 1.5.4.2. Les points quantiques | 20 |
| 1.5.4.3. Le puits quantiques | 22 |
| 1.6. Les matériaux semiconducteurs étudiés dans ce travail | 22 |
| 1.6.1. Le sulfure de zinc | 22 |
| 1.6.2. L'oxyde de zinc | 24 |
| 1.7. Conclusion | 25 |
| Références du chapitre 1..... | 26 |

CHAPITRE 2 : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DA DENSITE

| | |
|--|----|
| 2.1. Introduction | 29 |
| 2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin | 30 |
| 2.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer | 31 |
| 2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité | 33 |
| 2.3.1. La DFT comme une théorie de plusieurs corps | 34 |
| a. La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn | 34 |
| b. La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn | 36 |
| 2.3.2. La DFT comme une théorie à un seul corps | 37 |
| 2.3.3. Approximations de la DFT | 41 |
| a. Approximation de la densité locale | 41 |
| b. Approximations du gradient généralisé | 43 |
| 2.3.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées | 44 |
| 2.4. Algorithme de calcul | 45 |
| 2.5. Conclusion | 45 |
| Références du chapitre 2 | 46 |

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|----|
| 3.1. Introduction..... | 47 |
| 3.2. Détails de computation..... | 47 |
| 3.3. Propriétés structurales..... | 48 |
| 3.4. Propriétés optoélectroniques..... | 53 |
| 3.4.1. Gaps d'énergie..... | 53 |
| 3.4.2. Fonction diélectrique | 54 |
| 3.4.3. Indice de réfraction..... | 57 |
| 3.4.4. Réflectivité..... | 58 |
| 3.5. Conclusion..... | 59 |
| Références du chapitre 3 | 60 |
| Conclusion générale | 62 |

TABLE DES FIGURES

| | | |
|----------|---|----|
| Fig 1.1. | Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque. (Source: EPIA)..... | 06 |
| Fig 1.2. | Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de génération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'onde..... | 08 |
| Fig 1.3. | Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer..... | 09 |
| Fig 1.4. | Structure typique d'une cellule solaire à base de couche active CdTe | 14 |
| Fig 1.5. | Structure de la cellule classique à base d'absorbeur Cu(In,Ga)Se ₂ | 16 |
| Fig 1.6. | Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c)..... | 17 |
| Fig 1.7. | Schéma de transitions optiques dans les cellules solaires de la bande intermédiaire..... | 18 |
| Fig 1.8. | Approches pour les approches de non-chevauchantes: (a) largeur de bande limitée, (b) séparation spatiale..... | 19 |
| Fig 1.9. | Schéma de structure QD-IBCS..... | 22 |
| Fig 2.1. | Principe du cycle auto-cohérent..... | 44 |
| Fig 3.1. | Energie totale en fonction du volume pour ZnS _{1-x} O _x (a) x = 0 ; (b) x=3.125 % ; (c) x = 6.25 % dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA..... | 50 |
| Fig 3.2. | Paramètre de maille en fonction de la composition x pour ZnS _{1-x} O _x dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA..... | 52 |
| Fig 3.3. | Module de compression en fonction de la composition x pour ZnS _{1-x} O _x dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA..... | 53 |
| Fig 3.4. | Gap d'énergie E _Γ ^Γ en fonction de la composition x pour ZnS _{1-x} O _x dans la phase B3 en utilisant l'approximation EV-GGA..... | 54 |
| Fig 3.5. | Gap d'énergie E _Γ ^X en fonction de la composition x pour ZnS _{1-x} O _x dans la phase B3 en utilisant l'approximation EV-GGA..... | 54 |
| Fig 3.6. | Partie réelle de la fonction diélectrique du ZnS _{1-x} O _x pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA | 56 |
| Fig 3.7. | Partie imaginaire de la fonction diélectrique du ZnS _{1-x} O _x pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA | 56 |
| Fig 3.8. | Spectre de l'indice de réfraction du ZnS _{1-x} O _x pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA..... | 58 |
| Fig 3.9. | Spectre de la réflectivité du ZnS _{1-x} O _x pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA..... | 59 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|--------------|--|----|
| Tableaux 1.1 | <i>Coefficients d'absorption pour quelques semiconducteurs des plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques</i> | 10 |
| Tableaux 1.2 | <i>Quelques propriétés optiques du ZnO.....</i> | 25 |
| Tableaux 3.1 | <i>Paramètre de maille à l'équilibre (a_0), module de compression (B_0) et la dérivée du module de compression par rapport à la pression (B'_0) du $ZnS_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA.....</i> | 50 |

INTRODUCTION

Les cellules solaires à bande intermédiaire (Intermediate Band solar Cells, IBSCs) constituent de nos jours l'une des filières de 3^{ème} génération les plus attrayantes [1]. Leur rendement de conversion est grandement amélioré par l'introduction d'états électroniques dans la bande interdite qui conduiraient à des processus multi-photon améliorant l'absorption. Outre les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction, des transitions supplémentaires via les états de la bande intermédiaire se produisent en absorbant des photons d'une séquence de deux gaps. Le courant de court-circuit augmente de la sorte sans pour autant sacrifier la tension de circuit ouvert. Sous forme d'homojonction, de telles cellules peuvent présenter des rendements qui dépasseraient la limite de Shockley-Queisser et correspondraient à ce qu'on obtiendrait d'une cellule à triple jonction avec une stabilité meilleure [2].

Pour l'obtention d'états électroniques et des sous-gaps dans la bande interdite du matériau actif de la cellule IBSC, l'on fait appel à une classe de matériaux spéciale regroupant principalement les nitrures dilués et les oxydes dilués comme le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ [3], le $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ [4,5] et le $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ [6].

La demande émergente de technologie avancée des cellules solaires ainsi que d'autres composants optoélectroniques fournit une source naturelle d'inspiration pour le présent travail avec comme objectif principal d'explorer les propriétés physiques inhabituelles que possèdent ces alliages $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ avec des compositions d'oxygène correspondant à un régime de dilution. Quoique les deux composés parents de nos alliages cristallisent aussi bien dans la phase wurtzite que dans la phase zinc-blende, seule cette dernière phase est considérée dans notre étude. Nous avons ainsi étudié les propriétés structurales ; le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression ainsi que sa

dérivée par rapport à la pression, tous en fonction de la composition x dans l'intervalle 0-6.25%. Nous avons aussi examiné les propriétés optoélectroniques comme les différents gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} et E_{Γ}^X , la fonction diélectrique avec ces deux parties réelle et imaginaire, l'indice de réfraction et la réflectivité. Cette étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7,8] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [9]. Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, on a opté pour l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10] lors du calcul des propriétés structurales, et de l'approximation GGA de Engel-Vosko (EV-GGA) [11] dans l'exploration des propriétés électroniques et optiques.

Notre mémoire est organisé comme suit :

Dans le chapitre 1, nous présentons des généralités sur les cellules solaires photovoltaïques : historique, problématique, principe de fonctionnement, différents types de cellules en mettant d'avant les cellules à bande intermédiaire, ainsi que les matériaux semiconducteurs mis en œuvre pour la réalisation de ce type de cellules. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'alliage ternaire dilué $ZnS_{1-x}O_x$ dont les propriétés structurales, électroniques et optiques feront l'objet de notre étude. Le cadre théorique dans lequel cette étude a été conduite sera exposé dans le chapitre 2. Enfin, dans le chapitre 3 seront présentés et discutés les principaux résultats obtenus.

REFERENCES

- [1] S. Dhomkar , U.Manna, L.Peng, R.Moug, I.C.Noyan, M.C Tamargo, I.L.Kuskovsky journal Solar Energy Materials & Solar Cells. 117(2013)604.
- [2] Weiming Wang. Intermediate Band Solar Cells based on ZnTeO, PhD thesis, University of Michigan (USA), 2010.
- [3] A.Gueddim, R.Zerdoum, N.Bouarissa, *J.Phys.Chem.Solids* 67 (2006) 1618.
- [4] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, . Journal of Luminescence, Volume 135, March 2013, Pages 243.
- [5] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 155.
- [6] A. Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, Materials Science. B 2627 (2015) 95
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1994) 5564.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [11] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES

1.1. Introduction

L'industrie photovoltaïque profite régulièrement du développement de l'industrie des semiconducteurs qui est capable de fournir une matière première d'excellente qualité pour les dispositifs solaires ainsi que des processus de fabrication totalement ou partiellement maîtrisés. Nous nous intéressons d'abord aux cellules à homojonction au silicium dite de première génération, nous abordons ensuite les cellules en couche mince (Thin Film) qui constitue les cellules de deuxième génération. Leur principal atout vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à leur fabrication comparativement aux cellules de première génération. Les cellules couches minces les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le diséléniure de cuivre indium gallium (CIGS), le tellurure de cadmium CdTe). Nous parlons enfin de la dernière génération de cellules solaires, qui utilise de nouveaux matériaux (organiques de faible coût de fabrication et d'une grande facilité d'utilisation), ou une basse dimensionnalité (quantum dots) ou encore une nouvelle structuration comme les cellules solaires dites à bande intermédiaire (IBCS) à haut rendement.

1.2. Historique de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement utilisable. Il a été découvert par Antoine Becquerel en 1839 qui mit en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [1,2]. En 1877 W.G.

Adams et R.E. Day développent une jonction solide à base de sélénium dont le rendement de conversion était de l'ordre de 1 % [3]. Cependant, la première véritable vision de l'énergie photovoltaïque revient à Charles Fritts. En reprenant les travaux d'Adams et Day, il a établi un développement industriel des cellules au sélénium. Fritts pensait pouvoir faire concurrence aux technologies de production électrique naissantes de l'époque. En 1886, il a écrit que les cellules photovoltaïques utilisent une source d'énergie qui est sans limites, sans coût et qui continuera à inonder la terre après que nous ayons fini de consommer nos réserves de combustibles fossiles. Il a fallu attendre l'explication physique de l'effet photoélectrique par Einstein en 1904 et la mécanique quantique pour que l'effet photovoltaïque devienne un phénomène reconnu par la communauté scientifique.

Ce n'est qu'en 1954 que les laboratoires de la Bell Telephone mettent au point une cellule au silicium, avec un rendement de 4%. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules photovoltaïques au sein de la société Bell qui a permis à trois chercheurs américains ; Chapin, Pearson et Prince de mettre au point une cellule photovoltaïque à haut rendement affichant 6% [4], au moment où l'industrie spatiale naissante cherchait des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Cette année fut aussi le début des cellules solaires en couches minces basées sur des diodes Schottky au sulfure de cadmium (CdS).

En 1958, une cellule au silicium monocristallin avec un rendement de 9% [4,5] est mise au point et, par la suite les premiers satellites alimentés par des cellules solaires fûts envoyés dans l'espace. Le rendement du silicium monocristallin atteint 10% à la fin des années 60, puis 14% en 1973[5]. Cette même année la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. Dix ans plus tard, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 kilomètres en Australie.

Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent à travers plusieurs filières technologiques. La production d'électricité d'origine photovoltaïque s'est

même accrue de manière exponentielle depuis 1996 et les projections sont assez optimistes pour les années à venir, comme le montre la Figure 1.

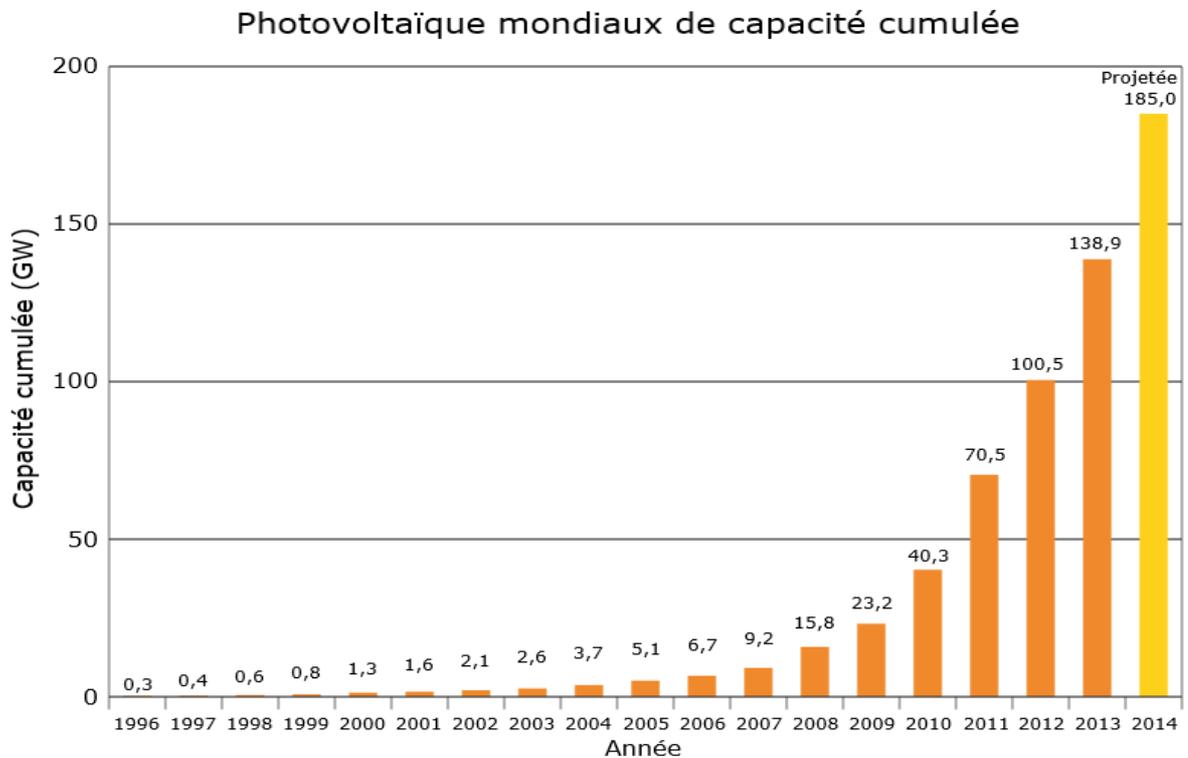


Fig. 1.1. Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque.

(Source: EPIA [6]).

1.3. Problématiques et solutions d'avenir

Le rendement des cellules va assurément augmenter, et selon le Service Communautaire d'Information sur la Recherche et le Développement (CORDIS) la durée de vie des cellules en 2030 sera de quarante ans avec un temps de retour énergétique de seulement un an. De nos jours et suite à l'épuisement des ressources habituelles d'énergies fossiles et les problèmes écologiques et environnementaux engendrés, les systèmes de modules photovoltaïques seront basés sur des matériaux abondants et non toxiques. La recherche dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque est appelée à surmonter le défi suivant : améliorer le rendement de conversion des cellules solaires tout en diminuant le coût de production de l'énergie propre pour assurer une utilisation très large et la rendre plus largement accessible.

Le développement de l'énergie photovoltaïque passe obligatoirement par une recherche accentuée pour résoudre cette énigme. Trois axes essentiels doivent être optimisés séparément par un choix déterminant : (i) le matériau, (ii) la technique de croissance et (iii) la structure [7]. Le but étant bien sûr outre le paramètre coût, d'améliorer le rendement de conversion. Ce dernier étant lié à la génération et la collecte des photoporteurs ainsi qu'à la largeur de la bande interdite du matériau peut être amélioré en envisageant des sous-gaps dans le matériau actif de la cellule. Ceci est le principe même des cellules solaires à bande intermédiaire. Ce type de cellules fait appel à une classe de matériaux spéciale regroupant principalement les nitrures dilués et les oxydes dilués comme le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, le $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ et le $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$.

1.4. Principe physique de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Lorsqu'un semiconducteur de type n est mis en contact avec un semiconducteur de type p, des électrons libres du matériau de type n diffusent dans le matériau de type p et des trous libres du matériau de type p diffusent dans le matériau de type n. Une partie de la zone initialement dopée n devient chargée positivement, car dans cette partie les ions de dopage (chargés +) ne sont plus neutralisés par des électrons, et une partie de la zone initialement dopée p devient chargée négativement, car dans cette partie les ions de dopage (chargés -) ne sont plus neutralisés par des trous. Il se crée donc un champ électrique intense entre les zones n et p, qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p, et un équilibre s'établit. Une jonction est créée. En ajoutant des contacts métalliques, on obtient une diode.

Lorsque cette diode est éclairée, des photons sont absorbés par le matériau et chaque photon peut donner naissance à une paire électron-trou (Figure 1.2). Le champ électrique de la diode sépare les électrons et les trous, qui s'accumulent sur les extrémités de la structure, donnant naissance à une différence de potentiel V_{co} (tension en circuit-ouvert) entre les contacts n et p. Un courant circule si une résistance est placée entre les contacts de la diode. Si cette résistance est nulle, ce courant est appelé alors courant de court-circuit I_{cc} et dans ce cas il correspond au photocourant I_{ph} de la structure.

Les cellules photovoltaïques effectuent la transformation directe d'une énergie électromagnétique (lumière) en énergie électrique de type continu directement utilisable en trois étapes [8] :

- L'absorption de la lumière dans le matériau
- Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement
- La collecte des charges.

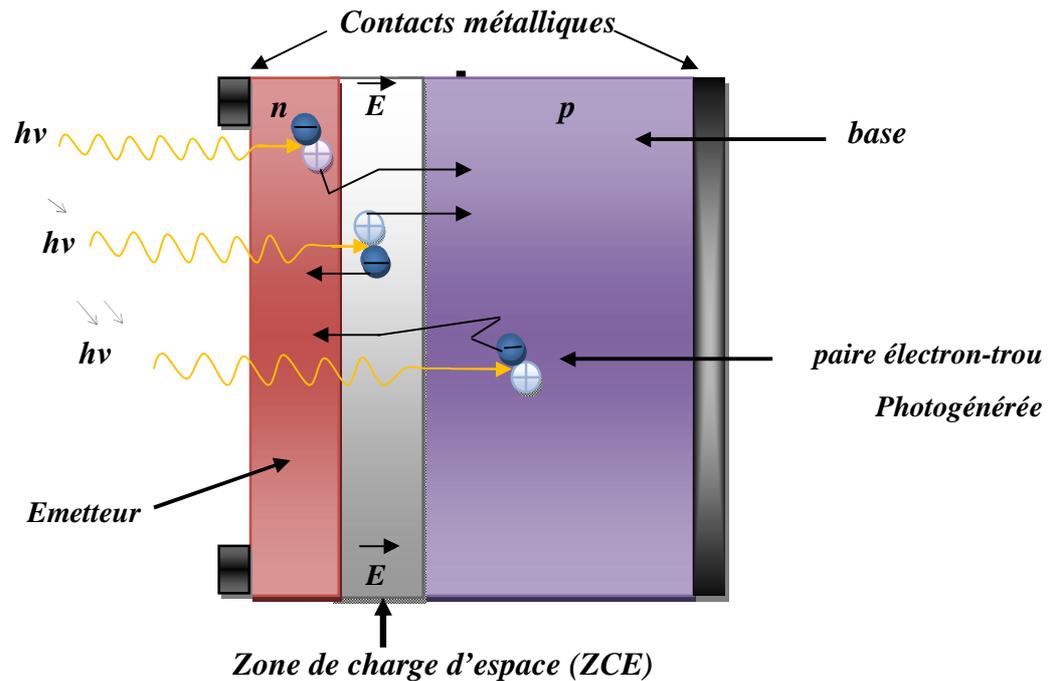


Fig. 1.2. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de génération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'onde.

1.4.1. L'absorption de la lumière

L'absorption des photons est la première étape nécessaire au processus de conversion photovoltaïque. La plus élémentaire est celle d'un photon d'énergie $h\nu$ qui excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie. Ainsi, l'une des propriétés d'un matériau photovoltaïque est son coefficient d'absorption α . L'exploitation du spectre d'absorption permet de calculer toutes les transitions que peut subir un électron et ainsi accéder à la distribution des niveaux énergétiques dans le semiconducteur. Ce coefficient est donc lié à l'énergie du gap en fonction des énergies des photons incidents, existantes entre les bandes d'énergies. Sur le Fig. 1.3 sont donnés trois spectres solaires spécifiques AM0, AM1.5D et AM1.5G.

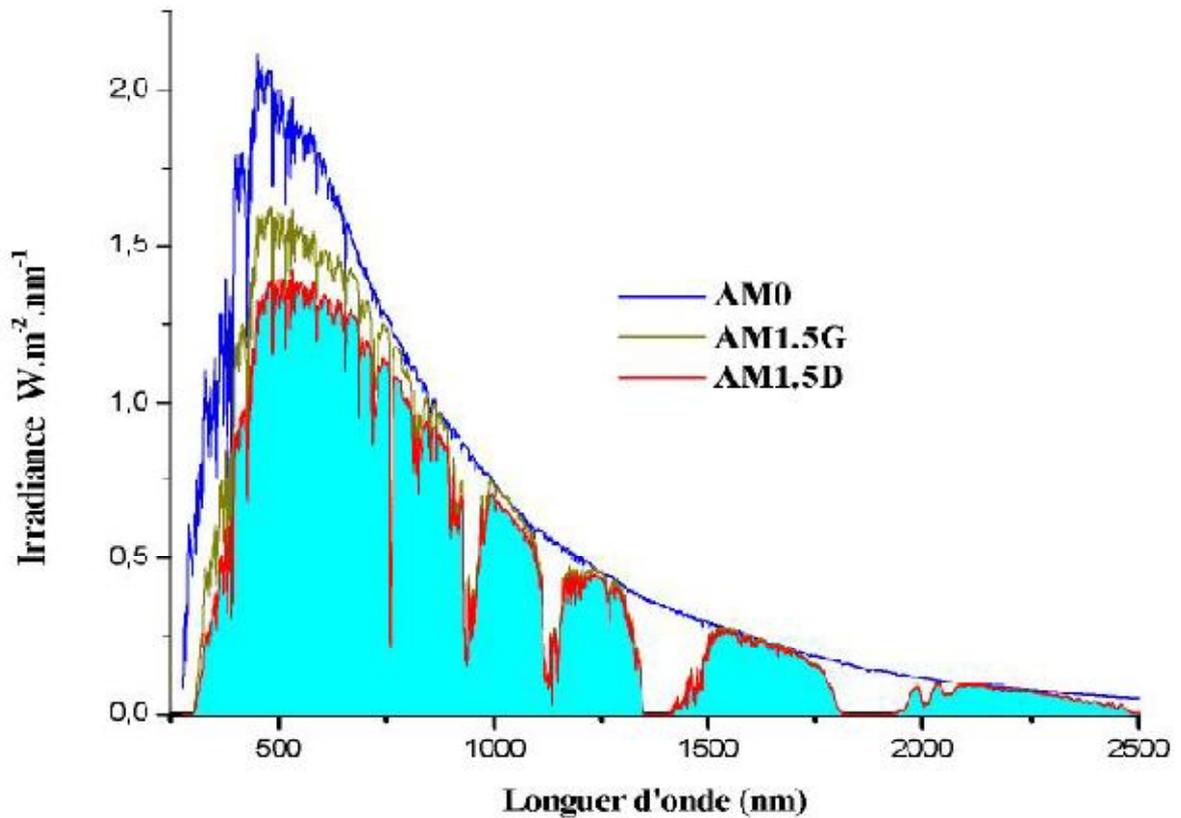


Fig. 1.3. Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.

Quand un matériau absorbe de la lumière, l'énergie subit une loi exponentielle, car la part qui reste à absorber diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans la matière, si E_{Inc} est l'énergie incidente, l'énergie restante s'écrit [9] :

$$E = E_{inc} e^{-\alpha d} \quad (1.1)$$

Donc l'énergie absorbée dans l'épaisseur d est égale à :

$$E_{abs} = E_{inc} - E_{inc} \cdot e^{(-\alpha d)} = E_{inc} [1 - e^{(-\alpha d)}] \quad (1.2)$$

Où α est le coefficient d'absorption. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde de l'énergie incidente. Il s'exprime en cm^{-1} , l'épaisseur d est exprimé en cm.

Dans le Tableau 1.1 sont donnés les coefficients d'absorption pour quelques semiconducteurs le plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

Tableau 1.1. Coefficients d'absorption pour quelques semiconducteurs le plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

| Matériaux | α [cm^{-1}] |
|---|-------------------------------|
| Si (c) | 4.5×10^3 [10] |
| Si (a) | 2.4×10^4 [10] |
| GaAs | 5.5×10^4 [10] |
| CdTe | 5×10^5 [11] |
| $\text{Zn}_{0.49}\text{Te}_{0.26}\text{O}_{0.25}$ | 1.5×10^4 [12] |

1.4.2. Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement

Tout solide est constitué d'atomes qui comprennent un noyau et un ensemble d'électrons gravitant autour. Les photons absorbés vont tout simplement transférer leur énergie aux électrons périphériques, leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant si l'on les attire ensuite vers l'extérieure. En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré en dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, d'électron dans un sens, et de trou dans l'autre sens ; ce qui donne un courant électrique. Ce phénomène physique dit la photoconductivité, est spécifique aux semiconducteurs car il comporte des électrons libérables ; un seuil d'énergie minimum nécessaire à cette libération des électrons par les photons, si ce seuil dépend du matériau, c'est tout simplement parce que la structure électronique est différente pour chaque type d'atomes et donc les énergies mises en jeu.

1.4.3. Collecte des porteurs

Le comportement des porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les régions électriquement neutres n et p, les photoporteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photoporteurs contribuent au courant par leur diffusion, il se crée un courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires (électron-trou) créées par les photons sont dissociés par le champ électrique interne, l'électron est

propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p. Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération.

1.5. Les différents types de cellules solaires

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction ; c'est à dire une jonction avec deux semiconducteurs différents, soit une jonction Schottky ; c'est à dire un contact métal semiconducteur. Dans le domaine photovoltaïque, il existe les cellules en silicium (monocristallines, polycristallines, amorphe), les cellules en couches minces, les cellules organiques, les cellules de basse dimensionnalité et les cellules à bande intermédiaire (IBCS).

1.5.1 Les cellules au silicium

a. les cellules au silicium monocristallin

La cellule photovoltaïque au silicium monocristalline est la cellule de la première génération. Cette cellule est composée d'un seul cristal divisé en deux couches. Les matériaux de base pour de telles cellules sont d'énormes cristaux de silicium spécialement produits à cet effet, d'une taille d'environ 10 cm. Ces cristaux sont ensuite coupés en plaques ultrafines, dopées et connectées.

Les cellules monocristallines permettent d'obtenir de hauts rendements, de l'ordre de 18 % [13]. Ces cellules souffrent néanmoins de deux inconvénients : d'une part leur prix élevé, d'autre part une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée. Néanmoins, ces cellules sont tout à fait appropriées pour des applications nécessitant de bonnes performances, telles que les véhicules électro-solaires.

b. Les cellules au silicium polycristallin

Elles ressemblent aux cellules monocristallines, mais elles sont composées d'un agglomérat de cristaux. Elles proviennent aussi du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés et sont dès lors hétérogènes. Les difficultés liées à la maîtrise de la croissance de grands cristaux sont ainsi évitées. Le rendement des cellules polycristallines,

de l'ordre de 10 à 15 % [14], est un peu plus bas, mais cela est compensé par un coût moindre. La production de telles cellules nécessite moins d'énergie.

c. Les cellules au silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 50 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de 0.3 mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre de défauts en saturant les liaisons pendantes de silicium présentes à cause de la structure désordonnée). L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz PH_3 ou B_2H_6 au silane. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a de faibles rendements: 5 à 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures [15]).

1.5.2 Les cellules à couches minces

Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

a. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21.5% a en effet été obtenu par l'équipe de Zhao sur une cellule de 47 μm d'épaisseur [15]. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24.7% [16] obtenue avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses. D'autres résultats sont venus par la suite confirmer la viabilité de cette voie technologique.

Dans un premier temps, la recherche s'est orientée vers la fabrication de cellules photovoltaïques basées sur du silicium microcristallin ($\mu c-Si$), avec une taille de grains inférieure à 1 μm , élaborées sur verre. Les rendements de conversion obtenus sont voisins de 10%. Puis les études se sont dirigées, dans un second temps, vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à larges grains déposé sur des substrats résistants à haute température (graphite ou céramique). Les rendements de conversion sont alors de l'ordre

de 15% (16,6% par exemple, pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower) [15]. Ces substrats permettent en effet, une plus haute température de dépôt donc une plus grande taille des grains.

Il faut noter dans ce cas que l'utilisation du silicium sous sa forme cristalline en couches minces a relevé un handicap majeur, à savoir son faible coefficient d'absorption optique dû à son gap indirect. Sous cette forme, il ne se prête pas à jouer un rôle concurrentiel. C'est sous sa forme amorphe, que le silicium est généralement utilisé en couches minces. Néanmoins, il faut noter que le silicium cristallin n'a jamais été délaissé. En effet, plusieurs travaux de recherche ont succédé pour surmonter ses handicaps. On cite par exemple les travaux de Redfield, Spitzer et al. et Barnett qui ce sont basés sur le principe des pièges de la lumière à travers la structure pour compenser la faible absorption optique de ce dernier. Malheureusement, ces méthodes alourdissent la conception et la réalisation de cellules solaires à faible coût [15].

Le silicium amorphe (a-Si) a été déposé pour la première fois par Chittik et al. en 1969 [16] par décharge de silane. Ses propriétés optoélectroniques ont été révélées par les travaux de Carlson et al. qui ont enregistré un premier rendement de conversion de 2% en 1976. Très rapidement, le rôle bénéfique de l'hydrogène pour améliorer les propriétés photovoltaïques de l'a-Si a été mis en évidence. L'énergie de gap est ainsi modulée par l'intermédiaire de la proportion d'hydrogène incorporé. Dans le même contexte, la réussite de l'incorporation du carbone et du germanium a permis l'élaboration des structures tandem qui ont offert des rendements de conversion de 15.2 %.

Plusieurs structures ont été étudiées dès la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe, mais la cellule solaire la plus commercialisée est la structure p-i-n soit en une seule, double ou triple jonctions. La plupart des compagnies industrielles commercialisent la cellule à multi-jonctions puisqu'elle offre un bon rendement de conversion de 8 % avec une bonne stabilité. En petites surfaces (0.25 m^2), United Solar a enregistré un rendement de conversion de 13 %. Les structures tandem affichent une dégradation de 12 à 20 % tandis que pour les structures à une seule jonction la dégradation atteint les 18 à 30 % [17].

b. La filière CdTe

Le CdTe est un matériau bien adapté en couche mince pour son utilisation dans la conversion photovoltaïque en raison de ses propriétés :

- Une énergie de gap de 1.45 eV, très bien adaptée au spectre solaire,
- Un gap énergétique direct assurant une grande absorption optique,
- Matériau adapté aux techniques de croissances simples et à faible coût.

Le CdTe est naturellement de type n, sa conversion vers une conductivité p est assurée par un recuit à 400 °C. Cette dernière opération génère plusieurs problèmes d'interdiffusion et d'apparition de défauts à l'interface qui sont des centres de recombinaison pour les porteurs photogénérés. Pourtant, le CdTe est doté d'une forte absorption optique qui est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} pour des radiations de longueurs d'onde proches de 800 nm, et pour des raisons purement expérimentales, l'épaisseur déposée est de 3-7 μm , sachant que l'épaisseur optimale est de l'ordre de 3 μm . Le rendement de conversion est de l'ordre de 16 % en laboratoire, par contre les modules industriels ont des rendements de l'ordre de 10 %. La Fig. 1.4 illustre la structure type de la cellule solaire à base de CdTe. La jonction est assurée par une couche de CdS. Les meilleurs modules solaires sont industrialisés par *BP Solar*. En 2002, ils affichent des rendements qui dépassent les 10 % [18].

Pour des raisons environnementales, cette filière est toujours prise avec beaucoup de précaution car l'utilisation du cadmium pour la réalisation de la photopile est toujours la cible de plusieurs critiques. En effet, le Cd est un matériau polluant pour l'environnement.

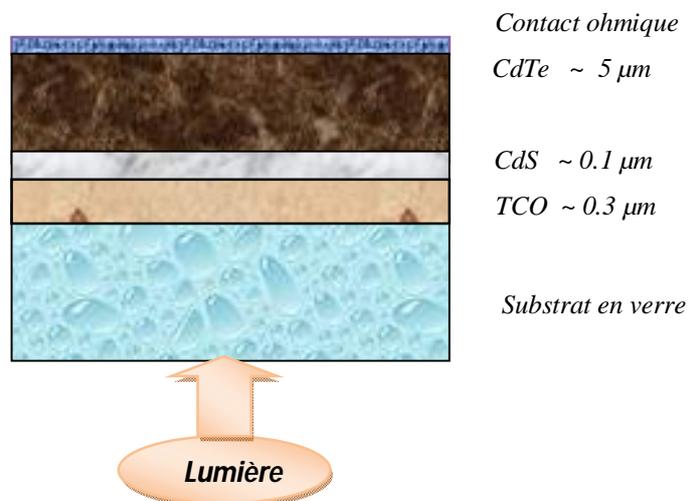


Fig. 1.4. Structure typique d'une cellule solaire à base de couche active CdTe.

c. La filière chalcopyrite Cu-III-VI₂

La filière chalcopyrite engendre deux avantages essentiels pour la conversion photovoltaïque terrestre car elle répond exactement aux critères définis par cette dernière, à savoir son application en couches minces, sa tenue aux impuretés et sa stabilité à l'éclairement et même à l'effet des rayonnements cosmiques. Cette filière regroupe deux aspects : la possibilité de faire croître des couches minces polycristallines moins coûteuses et la stabilité des propriétés de conversion. Les points clés de cette filière se résument comme suit :

- Haute efficacité,
- Stabilité meilleure,
- Faible coût,
- Adaptation aux différents procédés de dépôt.

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les rendements enregistrés en laboratoire ont atteint les 20 % [19] alors qu'en module ils affichent 13 % [20].

Pour la matière première, l'équivalent de 0.5 à 1 kg/m² de silicium est nécessaire pour réaliser un module photovoltaïque conventionnel, alors que pour le CuInSe₂, la somme de 1.5 à 4 g de cuivre, 3 à 9 g d'indium et 7 à 20 g de sélénium est suffisante pour réaliser l'équivalent du silicium. Cette quantité est inférieure à la quantité de matière nécessaire pour la métallisation dans le cas des modules de silicium.

Les principaux matériaux de cette filière sont le CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂ d'énergies de gap respectives 1 eV, 1.5 eV et 1.7 eV [20]. Contrairement au silicium amorphe, les cellules à base de CIGS ne montrent aucune dégradation sous l'effet de l'exposition continue à la lumière. Pour augmenter la valeur de l'énergie du gap du CuInSe₂, qui reste un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire, le gallium a été substitué à l'indium pour modifier l'énergie pour se situer à une énergie de gap entre celle du CuInSe₂ et du CuGaSe₂. On parle ainsi de composés Cu(In,Ga)Se₂ qui sont devenus, de nos jours, les matériaux les plus prometteurs de cette filière. La structure d'une cellule à base de cet alliage est donnée sur la Fig. 1.5.

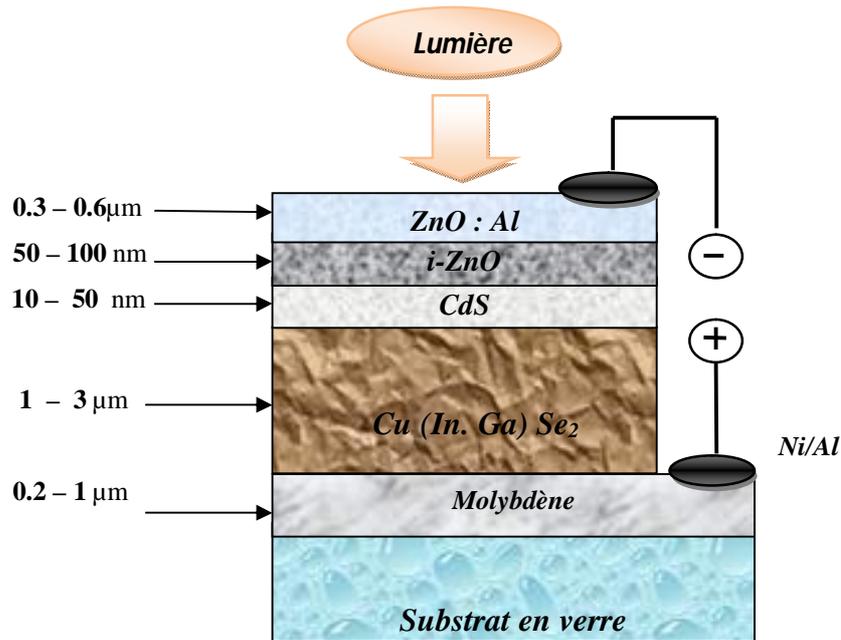


Fig. 1.5. Structure de la cellule classique à base d'absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$

1.5.3 La filière organique

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie η très faibles, de l'ordre de 10^{-5} % [21]. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de η pourraient dépasser les 1 % [22], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (0.95 %). Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2.5 % avec les travaux publiés par Shaheen, 3.6 % [21,22] avec ceux de Peumans sous éclairage AM 1.5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4.2 % avec une double hétérostructure de C_{60} et de phthalocyanine de cuivre. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5 %. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6.7 % [22] avec des cellules de type Tandem. Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies. En effet, les cellules organiques peuvent être mises en forme facilement, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures (Fig. 1.6). Le plus souvent, il existe la structure monocouche (jonction Schottky) et la structure bicouche (hétérojonction PN). Les

structures monocouches sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Fig. 1.6.a), tandis que la structure bicouche est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Fig. 1.6.b). De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie.

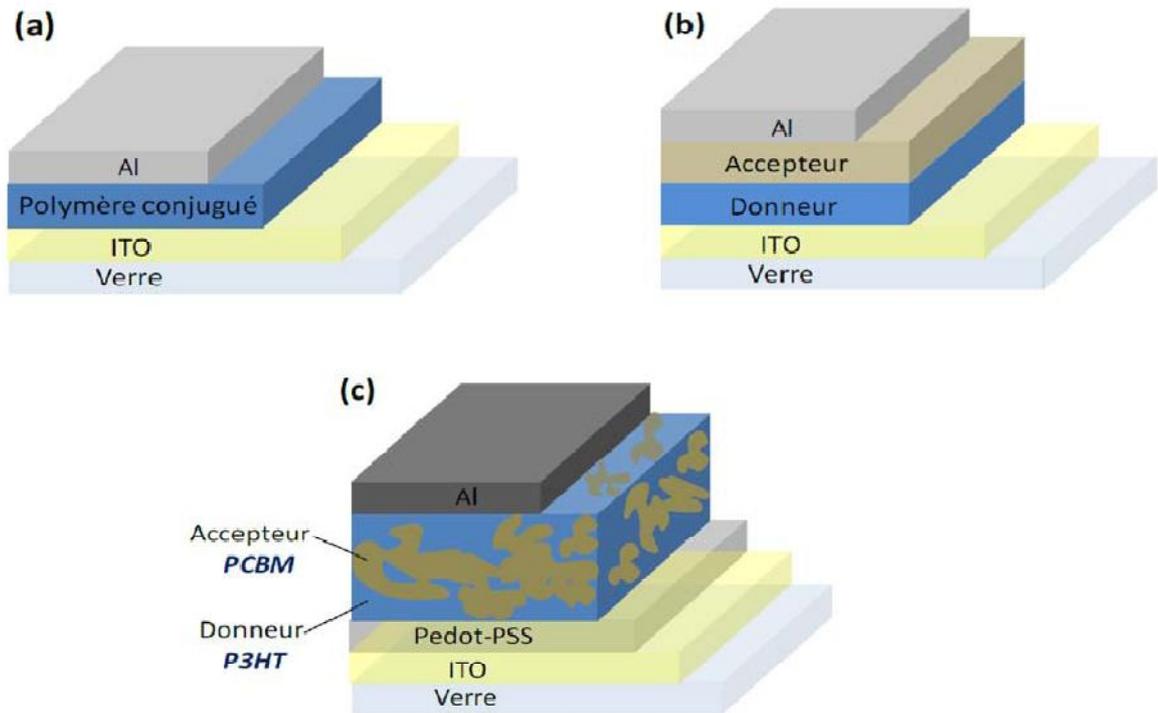


Fig. 1.6. Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c).

1.5.4. Les cellules solaires à bande intermédiaire (IBCS)

La cellule solaire à bande intermédiaire (IBCS) est un concept proposé par Luque et Martí en 1997 [23]. Ce concept est en fait une nouvelle vision du rendement de conversion d'une cellule, et offre un moyen potentiel d'accroître ce dernier de 40.7% à 63.2% [23,24] dans le cas d'une cellule solaire idéale à gap unique sous concentration totale. Les IBCS sont fondées sur la base d'une absorption multi-photon à l'aide d'une bande intermédiaire (BI) existant au voisinage du milieu de la bande interdite de semiconducteur actif formant la cellule [23, 24, 25]. Le rôle de la bande intermédiaire est de permettre l'absorption des photons, dont l'énergie est inférieure à celle du gap du matériau actif, via les transitions bande de valence-bande de conduction dans cette même bande intermédiaire. L'on peut parler de sous-gap pour désigner le gap de la bande intermédiaire. Les transitions inter-

bandes dans le matériau actif existent toujours. Ceci résulte en l'augmentation du photocourant tout en préservant la tension de circuit ouvert ce qui conduit à l'amélioration du rendement de conversion [23,25]. L'on rappelle que la formation d'une bande intermédiaire moyennant des quantum dots est considérée comme l'approche la plus pratique et la plus attrayante pour la fabrication des cellules solaires à bande intermédiaire efficaces.

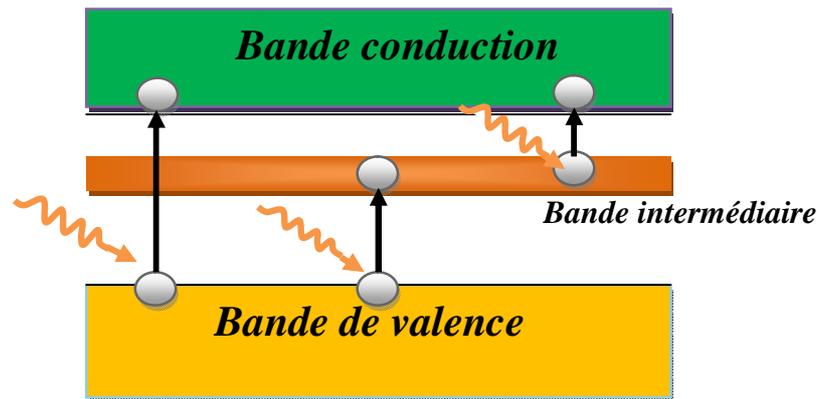


Fig. 7. Schéma de transitions optiques dans les cellules solaires de la bande intermédiaire.

L'efficacité maximum d'une IBSC peut être aussi élevée que 63% sur la base des conditions suivantes [26] :

- Recombinaison non- radiative pour les transitions bande à bande négligeable.
- transport de porteurs idéal. En d'autres termes, tous les photo-porteurs peuvent être collectés avant de se recombiner.
- Gap optimal du matériau hôte (1.9eV pour le cas du ZnTe par exemple) et position optimale des états de la bande intermédiaire (0.7eV à partir des bords de la bande pour le cas du ZnTeO par exemple) permettant de tenir compte des radiations du corps noir.
- bandes non-chevauchantes pour plus de transitions optiques. Ceci garantit que les photons d'énergie plus élevée ne sont pas utilisés pour exciter des transitions d'énergie plus faibles, ce qui entraînerait des pertes d'énergie.

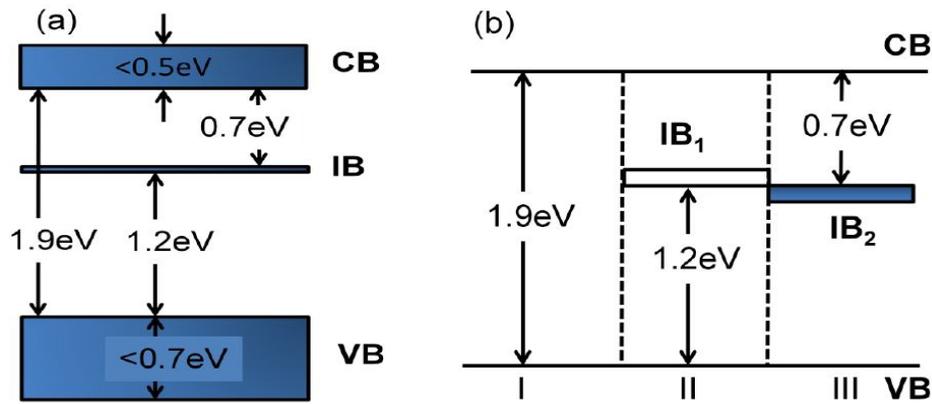


Fig. 1.8. Approches pour les approches de non-chevauchantes: (a) largeur de bande limitée, (b) séparation spatiale.

Une des méthodes pour réaliser l'absorption non chevauchante est la largeur de bande limitée montrée sur la Fig. 1.8 (a). La largeur de bande de valence inférieure à l'énergie de transition de l'IB à la CB, et la largeur de bande de conduction est inférieure à l'énergie de transition de la BV à l'IB et de l'IB à la BC. Par conséquent, tout photon du spectre solaire dont l'énergie est supérieure au minimum des transitions bande à bande sera classé en trois groupes non chevauchant dans l'espace énergie. Cependant, la structure de bande définie est difficile à réaliser dans la structure du dispositif réel. La séparation spatiale comme représentée sur la Fig. 8 (b) est la technologie la plus faisable pour les dispositifs semiconducteurs. La plage d'absorption est divisée en trois régions en fonction du statut de l'IB. Dans la première région sans bande intermédiaire, seule l'absorption BV-BC peut se produire. Dans la deuxième région avec une bande intermédiaire complètement vide (IB₁), seule l'absorption VB-IB₁ peut avoir lieu. Dans la troisième région avec une bande intermédiaire complètement pleine, seule l'absorption IB₂-BC peut arriver.

1.5.4.1. L'approches expérimentales pour réaliser IBSC

Le haut rendement de conversion prédit pour les IBSC rend ce type de cellules très attrayant. Cependant, peu de filières technologiques ont été explorées pour démontrer cette approche multi-photons comme les structures à confinement quantique (points quantiques [27], puits quantiques [23,27]), les alliages semiconducteurs (nitrides ou oxydes) dilués [28,29], et les impuretés de niveau profond [30].

1.5.4.2. Les points quantiques

L'utilisation de points quantiques (quantum dots QD) pour la fabrication de l'IBSC a été rapportée dans Réf [31]. Le QD est une hétérostructure zéro-dimensionnel (généralement de 5 à 15 nm de diamètre) d'un matériau semiconducteur avec un gap plus élevé (matériau de barrière). Un QD isolé est capable de créer des niveaux d'énergie discrets pour les électrons et les trous. Des points espacés périodiquement, conduiraient alors les QD-IB requises sont préférés à la place d'autres structures de faible dimensionnalité, parce que les niveaux d'énergie discrets apparaissant dans un QD. Cette fonctionnalité est à la fin, on s'attend à réaliser un IB qui est vraiment séparé par une zéro densité des Etats de la CB et VB et donc à soutenir trois bien séparées niveaux quasi-Fermi. En outre, afin de demi-remplir l'IB ainsi obtenu avec des électrons, nous avons également supposé l'introduction de dopage n- au matériau de barrière pour compléter la structure QD-IBSC, le tableau QD doit être pris en sandwich entre le p + conventionnel et n + émetteurs (voir Fig.19) comme mentionné dans les principes fondamentaux de l'IBSC. Toutefois nous avons prévu que certaines des couches QD, qui sont adjacentes aux émetteurs ne serait pas travailler comme un matériau IB parce qu'ils ont tendance à être complètement rempli électrons près de l'interface avec l'émetteur de n+ et complètement vidé à proximité du p + Interface d'émetteur. Étant donné que le nombre de couches QD qui peuvent être cultivées à un très haut degré de qualité au moyen d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) [27,31] la technologie est sans doute pas très élevé. Ces couches adjacentes peuvent être remplacées par une mince semi-conducteur conventionnel de type n ; la couche à l'interface avec l'émetteur de type p et la couche de type p à l'interface avec l'émetteur n. C'est pour sauver un taux de croissance de couches inutiles QD. En outre, la densité d'états dans le IB (qui double la densité des points si un seul niveau confiné par point est supposé) doit être aussi élevée que possible afin de serrer le niveau IB quasi-Fermi à sa position d'équilibre dans le IB. À cet égard, il a été estimé que la densité de points peut être un ordre de grandeur inférieure à la densité d'états au niveau des bandes de conduction et de valence afin de fournir un niveau de Fermi serrage quasi IB suffisante [32].

Comme mentionné, l'idéal QD-IBSC nécessite une forte densité de points quantiques commandés Heureusement, les techniques de croissance dite pointe quantique selfassembled (SAQD) produisent une forte densité de points quantiques sans défaut où recombinaison radiative est dominante. A l'heure actuelle la technologie de SAQD est

largement utilisée dans QD-lasers. Dans des conditions de croissance spécifiques une forte densité de points ordonnés peut être produite par MBE [33].

Nous avons également un résumé de quelques autres compromis importants concernant la mise en œuvre de la QD-IBSC. En outre un modèle décrivant le fonctionnement du QD-IBSC, basée sur des concepts de dérive-diffusion et sous certaines conditions restrictives, a récemment été proposée dans ce modèle, le conducteur des propriétés de transport requis pour le IB peuvent être assouplies qui est de faibles mobilités pourraient être tolérés que la génération de support dans le dispositif devient uniforme. Cette situation, comme dans les cellules conventionnelles, pourrait être approché par l'utilisation de techniques de piégeage de lumière.

Tous les travaux mentionnés ci-dessus sont basées sur les points quantiques de type I. Luque et Martí ont proposé une autre approche de QD où l'IB pouvait désormais provenir d'un réseau tridimensionnel de type II écart cassé QDs. la facteur déterminant est que les électrons et les trous doivent être confinés dans pointe quantique différent et adjacente. InAs / GaSb être, en principe système de matériau approprié pour la fabrication d'un tel réseau.

Ainsi, ils ont considéré actuellement que l'approche de QD semble être le plus rapide de manière expérimentale pour fabriquer des prototypes dans lesquels des concepts de l'IB pourraient être étudiés. Cependant, il ne est toujours pas évident dans quelle mesure les grands principes de fonctionnement de l'IBSC sont effectivement présentes dans ces dispositifs.

Enfin, il faut mentionner qu'il ya d'autres groupes qui sont actuellement des recherches dans le domaine des pointe quantiques pour le photovoltaïque. Nozik travaille dans la perspective de les utiliser pour la mise en œuvre d'une cellule solaire de porteurs chauds. Raphaël, Castro, Hepp et Bailey font des recherches sur la synthèse des points quantiques en CdSe, CuInS₂ et CuInSe₂ pour leur utilisation dans la mise en œuvre d'un IBSC. Brown et Green ont également mentionné le potentiel des points quantiques pour la fabrication de cellules solaires IB. Maronchuk et al ont fabriqué points quantiques d'InAs au moyen d'épitaxie en phase liquide afin d'obtenir un matériau IB. Usami et al ont

présenté lors de cette réunion une cellule solaire avec empilés qui vise à améliorer l'absorption de la lumière dans le régime infrarouge.

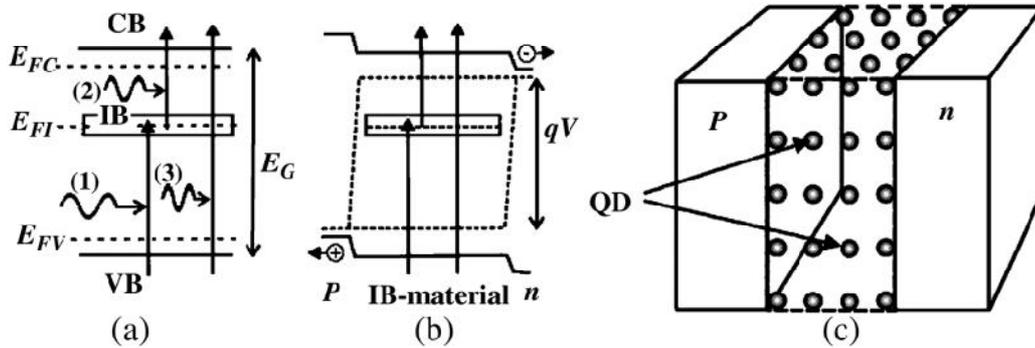


Fig. 1.9. Schéma de structure QD-IBCS.

1.5.4.3. Les puits quantiques

Le puits quantique photovoltaïque continue d'être un domaine de recherche, qui vise à accroître l'efficacité au-delà de la limite de Shockley-Queisser. Avec ce propos Anderson [26] a examiné cette question critique, tandis que Honsberg a récemment calculé paramètres de cellules solaires QW avec un photon assistée support évanescent.

1.6. Les matériaux semiconducteurs étudiés dans ce travail

Dans ce mémoire, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire $ZnS_{1-x}O_x$. Tout comme l'alliage $ZnTe_{1-x}O_x$, ce dernier est un matériau potentiel pour la réalisation des cellules solaires à bande intermédiaire. Cette étude constitue la suite logique des travaux réalisés par L.Redjoui et M. Begua [34,35] au sein du *Materials Science and Informatics Laboratory* de l'Université de Djelfa. La spécificité de notre travail réside dans le fait que l'on examine les propriétés structurales et optiques de notre matériau pour des concentrations diluées d'oxygène allant de 0 à 6.25%. Il va sans dire que de telles concentrations nécessitent le recours à des supercellules plus grandes ce qui augmenterait les temps de computation et dicte l'utilisation de moyens de calcul de haute performance.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les propriétés physiques essentielles des composés parents de notre alliage, à savoir le sulfure de zinc et l'oxyde de Zinc.

1.6.1. Le sulfure de zinc

Le sulfure de zinc, ZnS, est un semiconducteur binaire de la famille II-VI et un important semiconducteur à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de 3.65 eV [36]. Il a un vaste potentiel d'utilisation dans les dispositifs photoluminescents et électroluminescents, il est aussi utilisé comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Le ZnS peut être élaboré en utilisant différentes techniques de croissance.

a. Propriétés cristallographiques

Les propriétés du ZnS sont très importantes tant que matériau transparent dans la région visible. Les principaux types de structure de ZnS se présentent sous deux formes, la phase α (structure hexagonale wurtzite) et la phase β (structure cubique de sphalérite). La bande interdite est de l'ordre de 3.72 eV pour forme cubique et 3.77 eV [36] pour forme hexagonale. Le réseau de la blende (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale. Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constituée de l'alternance de plane de Zn et S. Notre étude est conduite en considérant uniquement la phase β .

b. Propriétés électriques

En général, le ZnS est un semiconducteur de type n, l'origine de la grande conductivité des sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux défauts d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin, la bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV qui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparations et le taux de dopage entre 3.65eV et 3.7eV [37].

c. Propriétés optiques

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap direct ($E_g = 3.65$ eV) et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives, le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. Le ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm. Ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption.

1.6.2. L'oxyde de zinc

Le ZnO est un semiconducteur binaire de la famille II-VI, il se compose du zinc et de l'oxygène, le ZnO est un solide minéral. Il apparaît, à l'état naturel, sous forme d'une roche appelée zincite utilisée comme pierre précieuse. C'est un matériau ionique de la famille du NaCl. Il est formé par une liaison chimique entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'une tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans la direction parallèle à l'axe *c*.

a. Propriétés cristallographiques

Le ZnO est un semiconducteur II-VI qui montre des effets piézoélectriques. Il présente une bande interdite dans la gamme UV proche (3.3 eV) [38] à température ambiante. La plupart du temps, les semiconducteurs composés binaires II-VI possèdent la structure cubique zinc-blende cubique ou la structure hexagonale de type wurtzite. Bien que le ZnO puisse être obtenu dans la forme wurtzite, blende de zinc, ou rocksalt selon les différentes conditions de croissance, sa seule phase thermodynamiquement stable est la structure wurtzite. Ainsi, normalement, ZnO se cristallise en structure wurtzite où chaque atome de zinc est tétraédriquement coordonné à quatre atomes d'oxygène et dont les constantes de réseaux sont respectivement $a=3.24$ Å et $c=5.2$ Å. La phase zinc blende bien que métastable fera l'objet de notre étude.

b. Propriétés électriques

Le ZnO est un semiconducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle. Ses propriétés électriques peuvent être largement

modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau. Pour des couches minces de ZnO non dopé, la valeur du gap optique est d'environ 3.3 eV, Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.30 eV et 3.39 eV [39].

c. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés optiques du ZnO.

Tableau 1.2. Quelques propriétés optiques du ZnO.

| | | |
|---------------------------------|---|------|
| Constante diélectrique | $\varepsilon_{//} = 7.8$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$ | [39] |
| Coefficient d'absorption | 10^4cm^{-1} | [40] |
| Indice de réfraction à 560 nm | 1.8 – 1.9 | [40] |
| Indice de réfraction à 590 nm | 2.013 – 2.029 | [40] |
| Largeur de la bande excitonique | 60 meV | [41] |
| Transmittance | > 90% | [42] |

1.7. Conclusion

Ce chapitre, partagé en deux parties, nous a permis en premier lieu de présenter un généralité sur l'énergie photovoltaïque et le principe physique de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque,

En second lieu nous avons présenté les matériaux semiconducteurs étudiés dans ce travail Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semi-conducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires à band intermédiaire a base de $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ nous décrirons les propriétés fondamentales du matériau compose de ce alliage.

REFERENCES

- [1] A.E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci. 9 (1839) 145.
- [2] A.E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson, Journal of Applied Physics 25 (1954) 676.
- [4] A. Ricaud – Photopiles solaires « De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [5] Bruno Pattier, Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2010.
- [6] www.developpement-durable.gouv.fr
- [7] Nandita Palit “Amorphous Silicon based Solar Cells: Experimental Characterisation and Computer Modelling” Thèse de doctorat- Jadavpur University-India, 2004
- [8] H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour-Thin Solid Films 263,(1995) 248.
- [9] W. Shockley , Hans J. Queisser, J. APPL. PHYS. 32 (1961) 510.
- [10] M. Oukachmih, Optimisation du Rendement de Conversion Photovoltaïque des Cellules Solaires à base de GaAs et de Si, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 2003.
- [11] Misle M. Tessema, et al. Pinhole, Solar Energy Materials and Solar Cells. 107(2012) 9.
- [12] Albert S. Lin, and Jamie D. Phillips Intermediate band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O. Thèse de Doctorat, Université de Michigan(USA), 2009.
- [13] M. Oukachmih, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 2003.

- [14] K.M.Desai, M.Y.Sulaiman, N.A.Ludin, M.Adib Ibrahim, K.Sopian, *Journal of Energy Technologies and Policy*, Vol.3,(2013), N.05.
- [15] Bouguenna Ibrahim Farouk, *Modélisation et Optimisation d'une Cellule Solaire Tandem a-Si:H/a-SiGe*. Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2011.
- [16] T. Baghdadli, A. Zerga et B. Benyoucef. *Optimisation du Rendement de Conversion Photovoltaïque des Cellules Solaires à base de GaAs et de Si*. Université Abou-Bekr Belkaid, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algérie, (1999)
- [17] S.S. Yapi, *Thèse de doctorat*, Université de Perpignan-France, 2006.
- [18] G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.QA.E.Vaughan, *journal of Crystal Growth*, 132 (1993).1
- [19] I. Repin, A.M. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 16 (2008) 235.
- [20] B. von Roedern, H.S. Ullal, in: *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 161 (2008).
- [21] José Miguel Navarro. *Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible*, *Thèse de doctorat Université de Toulouse*, 2008.
- [22] Videlot C., *Cellules photovoltaïques organiques: conception, fonctionnement, modélisation*, *Thèse de l'université Paris XI Orsay (France)* 1999.
- [23] S. Dhomkar , U.Manna, L.Peng, R.Moug, I.C.Noyan, M.C Tamargo, I.L.Kuskovsky *journal Solar Energy Materials & Solar Cells*. 117 (2013) 604.
- [24] G.L.Araújo, A.Martí, *journal Solar Energy Materials and Solar Cells*, 33 (1994) 213.
- [25] O.L.Lazarenkova, A.A.Balandin, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 5509.
- [26] Weiming Wang. *Intermediate Band Solar Cells based on ZnTeO*. thèse Doctorat d'University Michigan (USA), 2010.
- [27] A. Marti, L. Cuadra, and A. Luque, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2394 (2001) 48

- [28] K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. W. Ager, D. Bour, R. Farshchi, O. D. Dubon, S. X. Li, I. D. Sharp, and E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.*, 92110 (2006) 88
- [29] E. Canovas, A. Luque, and W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.* 174109 (2008) 93
- [30] G. Beaucarne, A.S. Brown, M. J. Keevers, R. Corkish, and M.A.Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (2002) 345
- [31] L.Cuadra, A.Marti, A.Luque, *journal Thin Solid Films*, 593 (2004) 451.
- [32] A. Marti, L. Cuadra, A. Luque, *The Electrochemical Society*, Pennington, (2001) 46.
- [33] D.Bimberg, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* 35 (Part 1), (1996) 1311.
- [34] L.Radjouh. Etude par DFT des propriétés structurales, électroniques et optiques de $ZnSe_{1-x}O_x$, Mémoire de Master en Physique des Matériaux, Université de Djelfa, 2014.
- [35] M.Begga, Etude du premier principe des propriétés structurales et optoélectroniques du $ZnS_{1-x}O_x$, Mémoire de Master en Physique des Matériaux, Université de Djelfa, 2014.
- [36] F. Gode, C. Gumus, M. Zora, *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136.
- [37] M.C. Lopeza, J.P. Espinosb, F. Martina, D. Leinena, J.R. Ramos-Barradoa. *Journal of Cristal Growth* 285 (2005) 66.
- [38] Xiang Fang et al, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 105 (2014) 14.
- [39] Seema Rani, PoonamSuri, P.K.Shishodia, R.M.Mehra, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1639.
- [40] Jung Woo Leem et al, *Materials Research Bulletin.* 47 (2012) 2884
- [41] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2409.
- [42] S.D.Sartale, B.R.Sankapal.M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 168 (2005) 480.

Chapitre 2

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

2.1. Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques des solides. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929, « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

De nos jours, la DFT est la méthode de calcul des propriétés physiques la plus utilisée en physique théorique, car elle permet de traiter la corrélation des systèmes comprenant un nombre important d'électrons.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et optique des matériaux sous investigation. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$\widehat{H} \psi = E \psi \quad (2.1)$$

Où \widehat{H} est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.2)$$

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

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (2.3)$$

Avec m la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_Z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (2.4)$$

Avec M la masse du noyau.

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

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (2.5)$$

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

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (2.6)$$

Z_{α} et Z_{β} sont respectivement la charge des noyaux α et β .

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

$$U_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (2.7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$\begin{aligned} (T_e + T_Z + U_e + U_Z + U_{eZ}) \psi (r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_N) \\ = E \psi (r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_N) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations ont donc dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

2.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'équation (2.8) peut être simplifiée du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus

rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes [2.3]. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [4]. L'Hamiltonien décrit dans l'équation (2.8) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
 & \overbrace{\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right]}^{H_{el}} \psi_e(r, R_\alpha^0) \\
 & = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(r, R_\alpha^0) \tag{2.9}
 \end{aligned}$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e le R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

La fonction d'onde s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi(\{r_i; R_j\}) = \chi(R) \phi(\{r; R\}) \tag{2.10}$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\{r; R\})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions $\{R_j\}$ des noyaux fixes, les positions R sont des paramètres fixes. Si on remplace les équations (2.10) dans l'équation (2.9), on obtient:

$$H_{el} \phi(r; R) = E_{el} \phi(r; R) \tag{2.11}$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et de l'énergie des noyaux:

$$E = E_{\text{él}}(R) + E_{\text{nucl}} \quad (2.12)$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, (**DFT : Density Functional Theory**) sont celles qui dans la pratique sont utilisées en sciences des matériaux. Leur validité n'a été acquise qu'à posteriori, par l'expérience accumulée pendant ces dernières années. Cette théorie a été élaborée dans les années 60 par *Hohenberg-Kohn* [5] et *Kohn-Sham* [6]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine *fonctionnelle de la densité électronique du système*. Ce dernier restant inconnu, on doit recourir à diverses approximations.

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $n(r)$ comme variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction de cette variable. Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental.

Thomas (1927) et *Fermi* [7,8] furent les premiers à avoir introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux, la DFT a été relancée de nouveau en 1964 par *Hohenberg-Kohn* [5] et *Kohn-Sham* [6], et ce n'est qu'à l'issue de leurs travaux (*Kohn-Sham*), au milieu des années 60, que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. Ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule nommées les équations de *Kohn-Sham*, la résolution de

ces équations conduit à l'énergie totale $E[n(r)]$, et à la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental.

2.3.1. La DFT comme une théorie de plusieurs corps (Le théorème de Hohenberg-Kohn)

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par *Hohenberg-Kohn* [9].

a. La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base) :

La première partie du théorème de *Hohenberg-Kohn* déclare que :

Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale, seule [10].

En d'autres termes, le but de DFT n'est pas de trouver une bonne approximation à la fonction d'onde de l'état fondamental, mais plutôt de trouver l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité sans aucun recours à la fonction d'onde.

La preuve que toute observable d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique constitue la base théorique de la DFT.

Considérons un système de N électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur V . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système est donné par:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (2.13)$$

Où T et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron respectivement.

Cette première partie du théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale $n(r)$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas). La preuve est faite en deux étapes :

- a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(r_1, r_2, \dots)$.
- b) Si les états fondamentaux ψ et ψ' des deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(r)$.

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamental ψ' associé au potentiel V' :

$$(T + V_{ee} + V) | \psi \rangle = E | \psi \rangle \quad (2.14)$$

$$(T + V_{ee} + V') | \psi' \rangle = E' | \psi' \rangle \quad (2.15)$$

En supposant que $\psi = \psi'$, on trouve :

$$(V - V') | \psi \rangle = (E - E') | \psi \rangle \quad (2.16)$$

Ce qui donne immédiatement $V = V' + C$, et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a).

En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si $\psi \neq \psi'$ cela implique que $n(r) \neq n(r')$.

Si ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'Hamiltonien \hat{H} alors :

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle - \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle \\ &= E' + \int n'(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (2.17)$$

Si maintenant ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à l'Hamiltonien \hat{H}' alors :

$$\begin{aligned} E' &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H + V - V' | \psi \rangle \\ &= E + \int n(r) [v'(r) - v(r)] dr \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'addition de (2.17) et (2.18) en supposant que $n(r) = n(r')$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \quad (2.19)$$

D'où on conclut que $n(r) \neq n(r')$, ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (2.20)$$

b. La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel)

On a montré ψ que est une fonctionnelle de la densité, et par suite \hat{T} et \hat{V} le sont aussi, alors Hohenberg et Kohn ont défini la fonctionnelle:

$$F[n(r)] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \quad (2.21)$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2.22)$$

Qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie:

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (2.23)$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de $E[n(r)]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $n(r)$.

Soit $\psi(r)$ la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh- Ritz, on a:

$$E[n(r)] = \langle \psi(r) | H | \psi(r) \rangle < \langle \psi'(r) | H | \psi'(r) \rangle = E[n'(r)] \quad (2.24)$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités $n(r)$ associées avec d'autres potentiels extérieurs $V'(r)$, d'où la 2^{ème} partie du théorème:

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(r)$, et la densité $n(r)$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

2.3.2. La DFT comme une théorie à un seul corps

Les équations de Kohn-Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, *Thomas* et *Fermi* avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [11]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de *Kohn* et *Sham* [6] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale: le terme de corrélation d'échange. L'idée de *Kohn-Sham* est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $n(r)$ que celle de l'état fondamental réel. La démarche de *Kohn-Sham* comporte deux étapes:

- Les orbitales sont ré-introduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité $n(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule (les orbitales de *Kohn-Sham*).

On a vu à partir du théorème de *Hohenberg-Kohn* que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme:

$$E = \int v_{ext}(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (2.25)$$

Où $F[n(r)]$ représente une fonctionnelle universelle qui peut se mettre sous la forme (vue plus haut) :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2.26)$$

Où $T[n(r)]$: est la fonctionnelle énergie cinétique, $V_{ee}[n]$: est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron.

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (2.27)$$

Le terme intégral représente la répulsion électron-électron classique et $W_{ee}(n)$ est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ était connue, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel (la deuxième partie du théorème de H-K) pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, ce n'est pas le cas car cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

A cette situation, il est utile de noter que les deux parties du théorème sus-citées s'appliquent bien également à un système d'électrons non-interagissant ; sans terme de répulsion électron-électron. *Kohn* et *Sham* ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien est :

$$H_S = T + V_S \quad (2.28)$$

$$H_S = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(r_i) \right] \quad (2.29)$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions individuelles ou encore d'un déterminant de Slater si on veut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.30)$$

Où $\{\phi_i(r)\}$ représentent les orbitales monoélectroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut se mettre sous la forme:

$$T_S[n] = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int \phi_i^* \Delta_i d^3r_i \right) \quad (2.31)$$

Kohn et *Sham* ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_S[n]$ à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[n]$, qui correspond à l'énergie d'échange, par :

$$F[n] = T_S[n] + \iint \frac{n(r) n'(r)}{|r - r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] \quad (2.32)$$

D'après les équations (2.29), (2.31) et (2.32) on peut écrire :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_S[n] + W_{ee}[n] \quad (2.33)$$

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre $T[n]$ et $T_S[n]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non-classique de l'interaction électron-électron.

Donc l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme suivante:

$$E_{KS}[n(r)] = T_S[n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r) n'(r)}{|r-r'|} dr dr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r) n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2.34)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve:

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.35)$$

Si on compare l'équation (2.35) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} \quad (2.36)$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.37)$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (2.33) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(n)$.

$$H_S \phi_i(n) \equiv \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.38)$$

La densité dans ce cas sera donnée par:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.39)$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (2.37) et (2.38) sont appelées équations de *Kohn-Sham*, elles doivent être résolues de façon autocohérente : la densité $n(r)$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(r)$ exact. L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' - \int V_{xc}(r) n(r) d^3r + E_{xc}[n] \quad (2.40)$$

Avec :
$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.41)$$

$V_{xc}(r)$ est le potentiel de corrélation d'échange.

L'opérateur H_S , défini par les équations (2.38), est appelé Hamiltonien de *Kohn-Sham*. Seule la somme de ses valeurs propres (ε_i) a une signification et correspondra à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de *Kohn-Sham* seront obtenues par une procédure itérative.

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange. Mais pour résoudre ces équations et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} que l'on ne connaît pas dans le cas général. Pour cela, on fait appel à l'approximation de la densité locale *LDA* (*Local Density Approximation*).

Les équations de *Kohn-Sham* sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de E_{xc} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de $n(r)$ et de E si E_{xc} était connue avec précision.

2.3.3. Approximations de la DFT

a. Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale *LDA* est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par *Kohn* et *Sham*, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de *Thomas* et *Fermi*. Pour comprendre le concept de la *LDA*,

rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes T_s [n] est traité dans l'approximation de *Thomas et Fermi* [12,13].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3 \Pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (2.42)$$

Où n est constante.

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3 \Pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (2.43)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3 \Pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (2.44)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de *Kohn-Sham*, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par la LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$.

L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) dr \quad (2.45)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

b. Approximations du gradient généralisé

Dans la *LDA*, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart **des corrections à la LDA** utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla} n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé *GGA* (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [14] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (2.46)$$

Les différentes *GGA* qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de la *GGA* la plus souvent employée est celle proposée par Perdew- Burke et Enzerhoft en 1996 [15].

2.3.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence [15]. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, FP-LAPW*) .

2.4. Algorithme de calcul

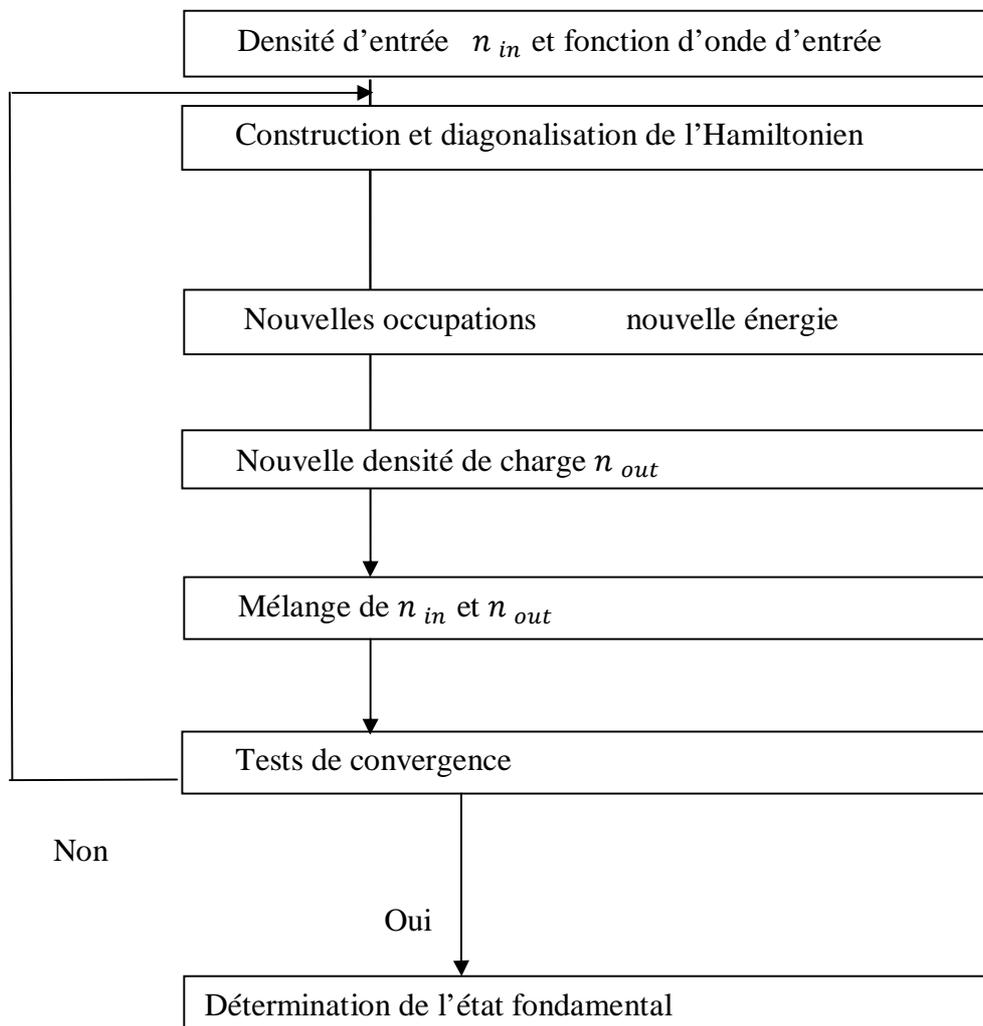


Fig. 2.1 : Principe du cycle auto-cohérent.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité, ses origines, ses fondements ainsi que ses approximations. En effet, cette théorie constitue le cadre de nos calculs qui ont porté sur la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire dilué $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$, propriétés rapportées à notre connaissance pour la première fois, et qui seront présentées et analysées dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 84 (1927) 457.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 74, (1927) 1.
- [4] W. Heisenberg, *Z. Physics*, 43, (1927) 172.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phy Rev.* 136, (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev.* 140, (1965) 1133.
- [7] L.H. Thomas. "The Calculations of Atomic Fields". *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, (1927) 542.
- [8] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 6, (1927) 602.
- [9] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Almemany, *J. Comput. Chem*, 20, (1999) 1391.
- [10] Yann Pouillon, Thèse de Doctorat, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, soutenue le 27 septembre 2002.
- [11] L.Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, *Masson*, 1995, 275.
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems", *Phys. Rev.* 5048 (1981) 23.
- [13] V. Sahni, *Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation*, New York.
- [14] C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A*, 2322 (1984), 29.
- [15] D.G. Clerc, H. Ledbetter, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2005) 1589.
- [16] 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.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

La structure électronique conjointement avec les propriétés optiques d'un matériau jouent un rôle fondamental dans la détermination des propriétés électroniques et optiques des composants et dispositifs [1]. Dans ce chapitre nous allons présenter et analyser les résultats de nos calculs *ab initio* sur les alliages ternaires dilués $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zinc-blende, pour des concentrations allant de 0 à 6.25%, conduit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] en utilisant des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [4]. A cet effet, nous commençons par donner quelques détails de la méthodologie computationnelle adoptée dans nos calculs puis nous exposons les propriétés structurales suivies des propriétés électroniques et optiques de système de matériaux sous investigation.

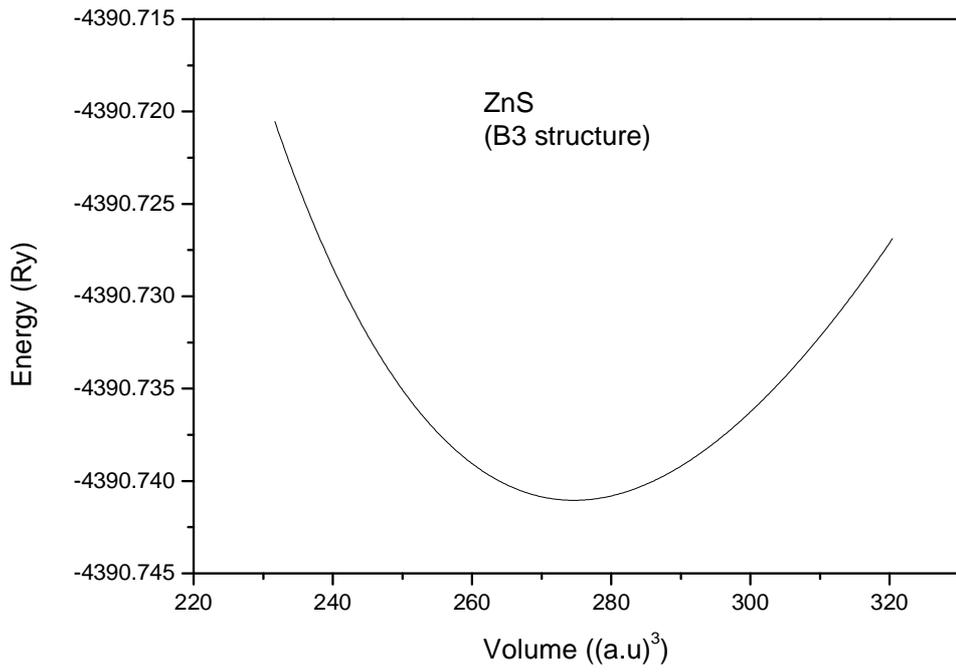
3.2. Détails de computation

Notre étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du système $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ a été conduite dans le cadre de la DFT [2,3] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW) [4] comme implémentée dans le code Wien2k [5]. Pour le traitement des interactions électron-électron, nous avons utilisé les approches GGA [6] et EVGGA [7] respectivement pour les propriétés structurales et électroniques et optiques. Cette approche dénommée EVGGA donne de bons résultats pour le splitting des bandes ainsi que pour d'autres propriétés qui dépendent de la précision du potentiel d'échange-corrélation [8,9]. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde et le potentiel sont décomposés en harmoniques sphériques à l'intérieur de sphère non-interpénétrantes autour des sites atomiques (muffin tin spheres), et en ondes planes dans les régions interstitielles. Le

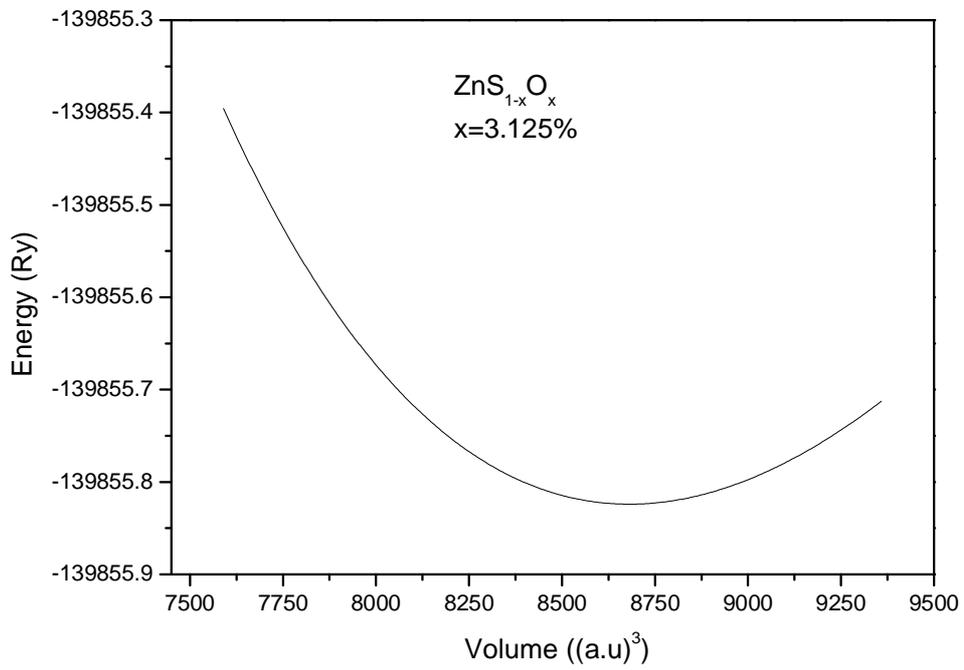
vecteur d'onde coupure (cut-off) est défini tel que $k_{\max}=7/R_{\text{MT}}$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin dans la maille élémentaire). Les rayons de muffin-tin sont choisis comme étant égaux à 2.15, 2.1 et 2.05 respectivement pour Zn, S et O. Le calcul auto-cohérent est considéré comme convergeant lorsque l'énergie totale du système devient stable avec une erreur de 10^{-5} Ry. Pour l'intégration sur le vecteur d'onde, la zone de Brillouin est échantillonnée en $10 \times 10 \times 10$ points suivant Monkhorst-Pack [10] pour la phase considérée à savoir la sphalérite (B3). Des supercellules $2 \times 2 \times 2$ ont été utilisées. L'énergie de coupure et le nombre de points k ont tous deux été variés de manière à assurer la convergence de l'énergie totale.

3.3. Propriétés structurales

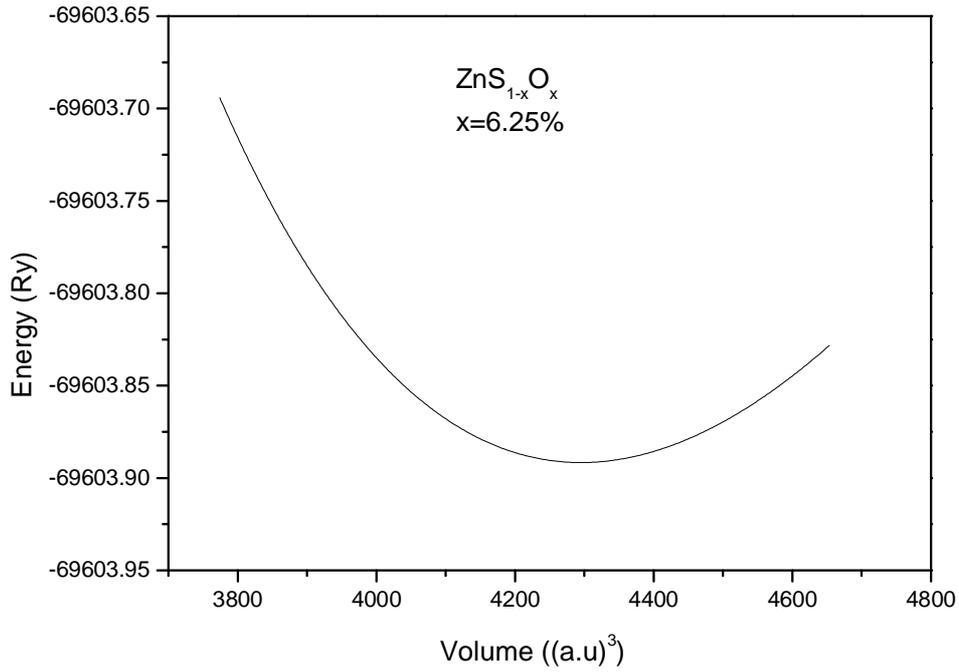
La Fig. 3.1 (a-c) représente l'énergie totale calculée en fonction du volume de la maille du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zinc-blende (B3) pour des concentrations x de 0, 3.125 et 6.25%. De telles concentrations correspondent à un régime de dilution des alliages sous investigation. Un fit selon l'équation de Murnaghan [11] nous permet de déterminer le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B'_0 , correspondants à l'état fondamental de notre cristal. Le Tableau 3.1 résume les résultats obtenus avec d'autres données expérimentales et théoriques rapportés dans la littérature. L'on rappelle que l'utilisation de l'approximation GGA conduit à un paramètre de maille supérieur à la valeur expérimentale, alors que l'approximation LDA donne une sous-estimation de ce paramètre ; c'est pourquoi elle n'est pas utilisée ici. Cette situation n'est pas surprenante et est en harmonie avec la tendance générale connue des ces approximations [8,17,18].



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.1. Energie totale en fonction du volume pour $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ (a) $x = 0$; (b) $x=3.125\%$; (c) $x = 6.25\%$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA.

Tableau 3.1. Paramètre de maille à l'équilibre (a_0), module de compression (B_0) et la dérivée du module de compression par rapport à la pression (B'_0) du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA.

| x % | a_0 (Å) | | | B_0 (GPa) | | | B'_0 |
|-------|-----------|--------------------|--|-------------|-------------------|--|----------|
| | Our work | Expt. | Other calc. | Our work | Expt. | Other calc. | Our work |
| 0 | 5.46 | 5.409 ^a | 5.458 ^b 5.335 ^c 5.436 ^d | 68.76 | 75.0 ^e | 69.30 ^b 83.7 ^c 77.4 ^d | 3.57 |
| 3.125 | 5.44 | | | 71.12 | | | 4.56 |
| 6.25 | 5.42 | | | 72.07 | | | 4.48 |

^a Ref. [12].

^b Ref. [13].

^c Ref. [14].

^d Ref. [15].

^e Ref. [16].

Le comportement du paramètre de maille de notre alliage $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dilué lorsque la concentration d'oxygène varie de 0 à 6.25% est représenté sur la Fig. 3.2. L'on rappelle que ce paramètre a été calculé en utilisant seule l'approximation GGA. Par inspection de la Fig. 3.2, on peut affirmer qu'en accord avec la loi de Vegard, le paramètre de maille de notre système varie linéairement lorsque la composition x varie de 0 à 0.0625. Il est à rappeler que la loi de Vegard a été trouvée comme violée dans l'alliage $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ conventionnel e.i pour lequel on considère la composition x comme variant de 0 à 1 [19,20]. Un comportement similaire a été rapporté par Zerroug et al. [21] pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$. Un fit de notre paramètre de maille pour la composition x variant de 0 à 0.0625 est donné par :

$$a (\text{\AA}) = 5.46 - 0.64x$$

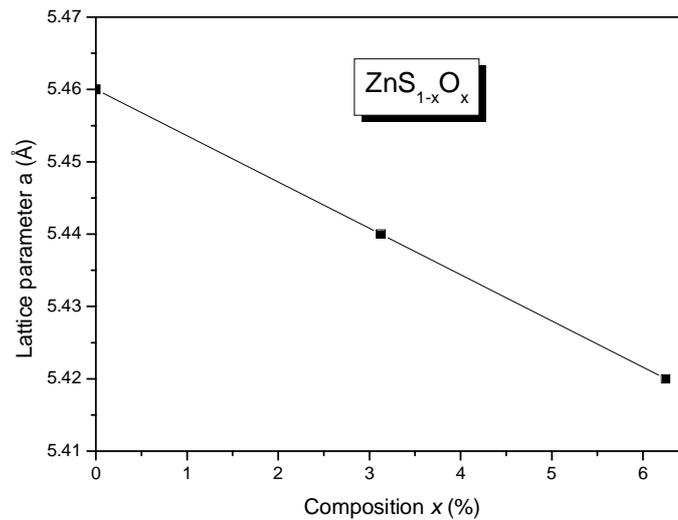


Fig.3.2. Paramètre de maille en fonction de la composition x pour $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA.

La diminution du paramètre de maille du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ lorsque la composition x augmente de 0 à 0.625 suggère la diminution de la longueur des liaisons chimiques. Ceci résulterait en l'augmentation du module de compression B_0 comme le montre la Fig. 3.3. On y remarque une croissance non linéaire de B_0 exprimant une augmentation de la dureté de notre matériau. Un comportement qualitativement similaire a été rapporté pour les alliages conventionnels $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ [19,20] et $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ [21] avec toutefois des paramètres de courbure de signes opposés.

Un fit quadratique de la courbe de B_0 donne:

$$B_0 \text{ (GPa)} = -721.92x^2 + 98.08x + 68.76$$

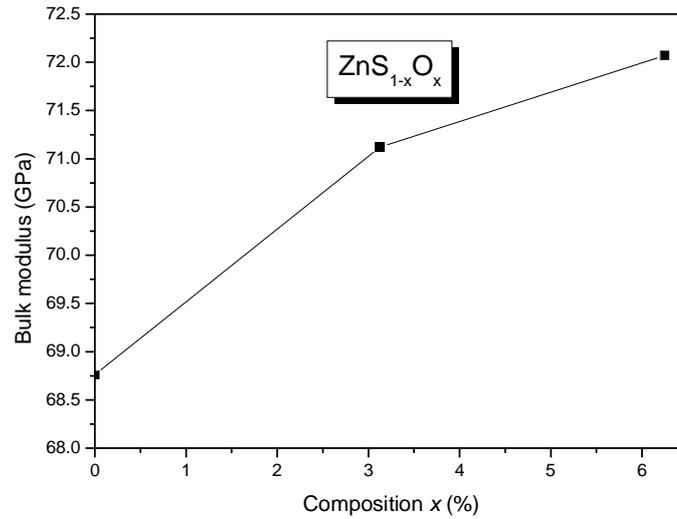


Fig.3.3. Module de compression en fonction de la composition x pour $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation GGA.

3.4. Propriétés optoélectroniques

3.4.1. Gaps d'énergie

Les gap d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin $k=(0,0,0)$ et au point $k=2\pi/(1,0,0)$ sont respectivement identifiées comme étant les gaps respectifs E_{Γ}^{Γ} et E_{Γ}^X . Sur les Figs. 3.4 et 3.5 sont représentées les variations de ces gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} et E_{Γ}^X en fonction de la concentration d'oxygène x variant de 0 à 0.0625 dans l'alliage $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zinc-blende en utilisant l'approximation EV-GGA. Les deux gaps considérés ici E_{Γ}^{Γ} et E_{Γ}^X diminuent lorsque la composition x augmente de 0 à 0.0625. Pour l'alliage $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ conventionnel, on rapporte que le gap E_{Γ}^{Γ} diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente de 0 à 1 alors que le gap indirect E_{Γ}^X augmente [19,21]. La différence entre les plages de compositions x considérés pourrait être à l'origine de ce comportement. Pour le ZnS dans la phase zinc-blende on obtient un gap E_{Γ}^{Γ} de 2.76 eV inférieure à la valeur expérimentale 3.68 eV [12], en bon accord avec la valeur calculée 2.82 eV [13] et mieux que la valeur théorique 2.37 eV [14]. On signale aussi que notre matériau $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ demeure à gap direct quelque soit la composition x dans l'intervalle 0-0.0625.

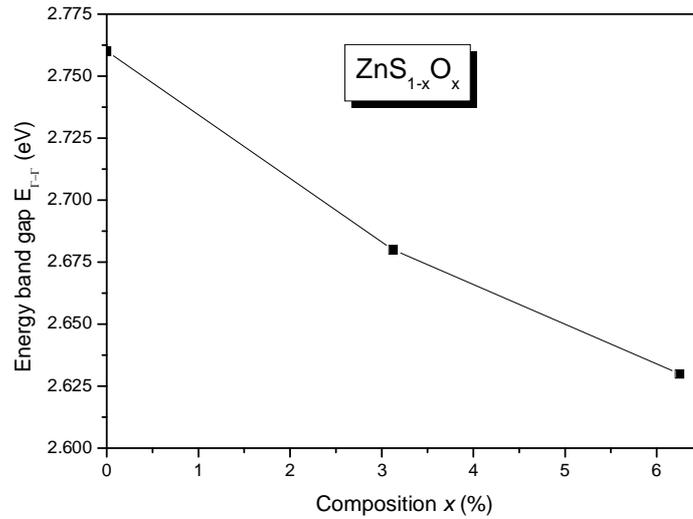


Fig.3.4. Gap d'énergie E_{Γ}^{Γ} en fonction de la composition x pour $ZnS_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation EV-GGA.

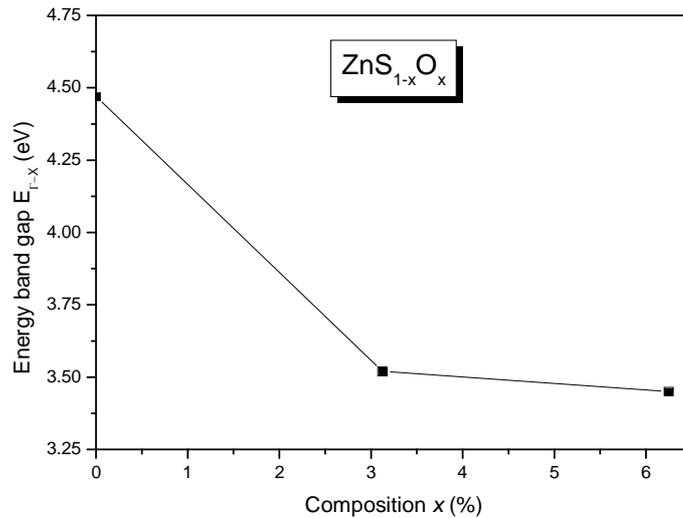


Fig.3.5. Gap d'énergie E_{Γ}^X en fonction de la composition x pour $ZnS_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant l'approximation EV-GGA.

3.4.2. Fonction diélectrique

Dans les Figs. 3.6 et 3.7, on illustre les fonctions de réponse optique, c.à.d la partie réelle ϵ_r et la partie imaginaire ϵ_i de la fonction diélectrique du $ZnS_{1-x}O_x$ dans la phase B3 calculée en utilisant l'approximation EV-GGA comme fonction de l'énergie du photon incident. L'on note pour chaque concentration x , la présence d'un pic principal. Ce pic est situé respectivement aux alentours de 4.66, 4.69 et 4.59 eV pour des compositions

respectives de 0, 3.125 et 6 %. Pris dans le même ordre, ces pics ont été déterminés comme étant égaux à 8.69, 7.81 et 8.10. Nos résultats pour le ZnS sont en excellent accord avec ceux rapportés dans la Réf. [19,20].

En deçà de la région du reststrahlen dans le spectre optique, la partie réelle de la fonction diélectrique peut être confondue avec la constante diélectrique statique ou de basse fréquence ϵ_0 . ϵ_0 obtenue par nos calculs est respectivement de 4.94, 4.97 et 4.99. Encore une fois ϵ_0 calculée pour le ZnS est en très bon accord avec la Réf. [19,20].

La constante optique reliant la région reststrahlen à celle infrarouge moyen est appelée la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ . Cette constante a été déterminée comme étant égale à 6.11, 6.13 et 6.12 pour les compositions 0, 3.125 et 6.25% respectivement. Une fois de plus, ϵ_∞ (ZnS) est en excellent accord avec le résultat rapporté dans [19,20].

La forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique serait celle d'un oscillateur harmonique ayant une fréquence de résonnance correspondant à 9.4, 9.47 et 9.49 eV pour les compositions respectives de 0, 3.125 et 6.25%. Pour chaque composition, cette fréquence pourrait être considérée comme une propriété fondamentale du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ représentant le niveau de séparation entre les énergies liante et antiliante.

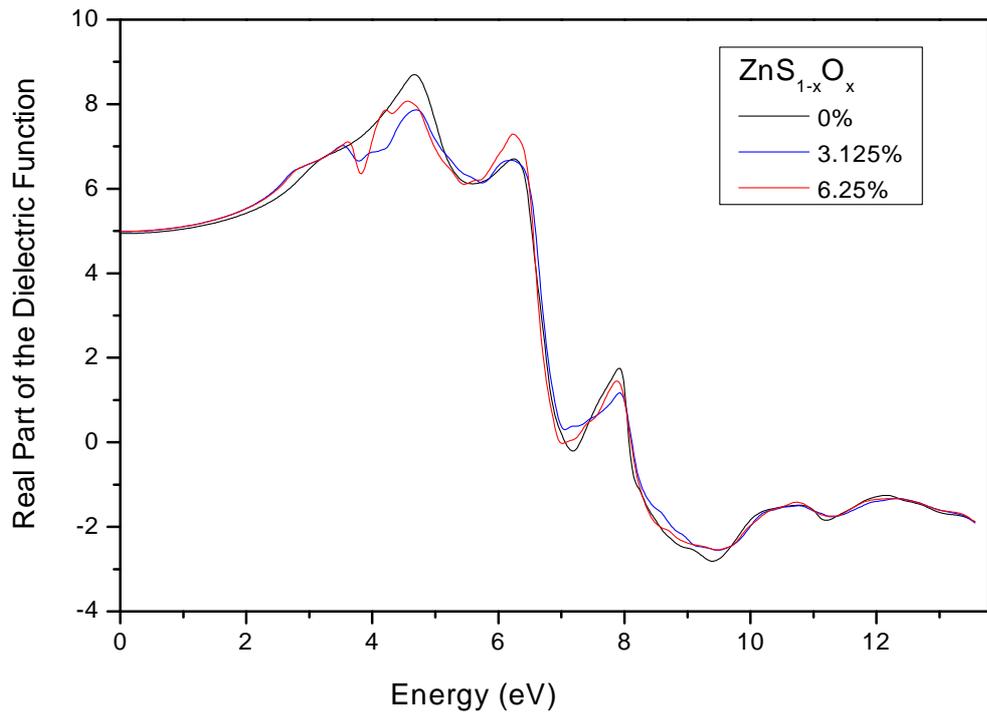


Fig. 3.6. Partie réelle de la fonction diélectrique du $ZnS_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA.

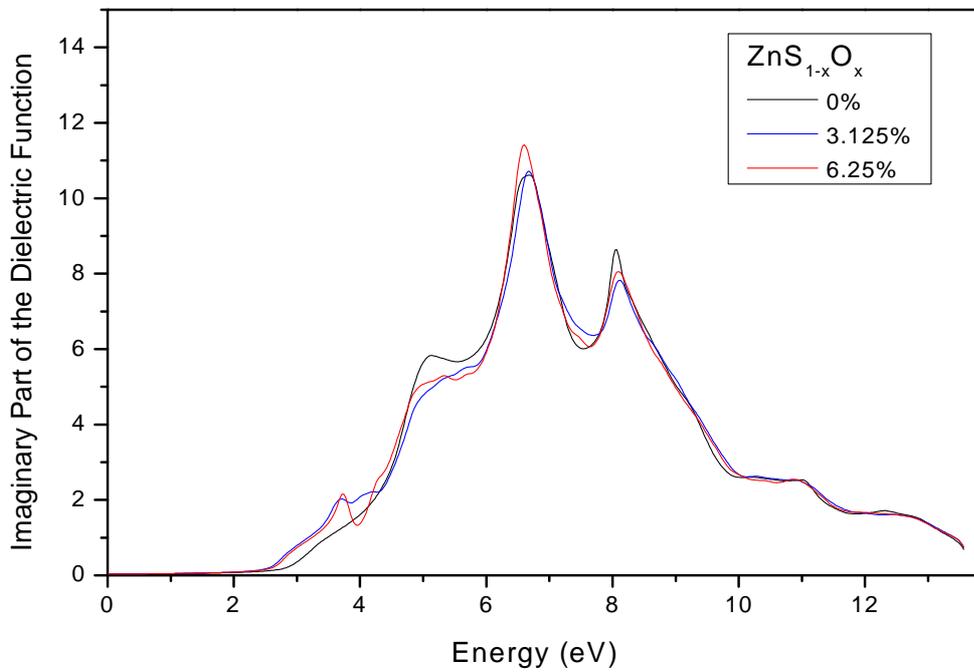


Fig. 3.7. Partie imaginaire de la fonction diélectrique du $ZnS_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA.

3.4.3. Indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction d'un matériau est souvent d'un grand intérêt dans la conception des dispositifs optoélectroniques [1]. Cet indice de réfraction peut être obtenu facilement du fait qu'il est intimement lié à la fonction diélectrique. Pour notre matériau, nos calculs donnent les valeurs de 2.47, 2.48 et 2.474 respectivement pour une composition x de 0, 3.125 et 6.25%.

La dépendance spectrale $n(E)$ est montrée sur la Fig.3.8. On note, pour chaque composition d'oxygène, la présence de pics résultant des transitions excitoniques. Les pics les plus intenses dans le spectre $n(E)$ sont principalement reliés aux transitions excitoniques 2-D [20,21].

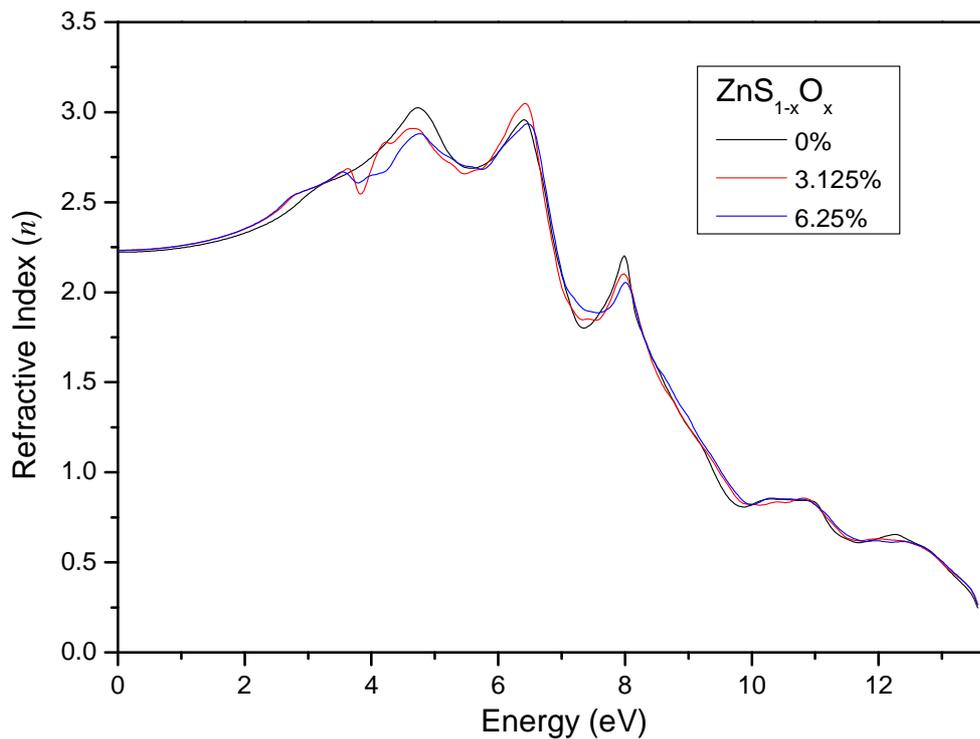


Fig. 3.8. Spectre de l'indice de réfraction du $ZnS_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA.

3.4.4. Réflectivité

Ayant connu les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, on est passé à la détermination de la réflectivité (coefficient de réflexion) de notre matériau. Dans la Fig. 3.9, on a tracé cette réflectivité comme une fonction de l'énergie des photons incidents. D'une manière pratiquement générale, les pics ont tendance à diminuer d'intensité à mesure que la composition x augmente. D'autre part, la largeur des pics peut être reliée à la dispersion phononique qui amortirait les vibrations du réseau [20].

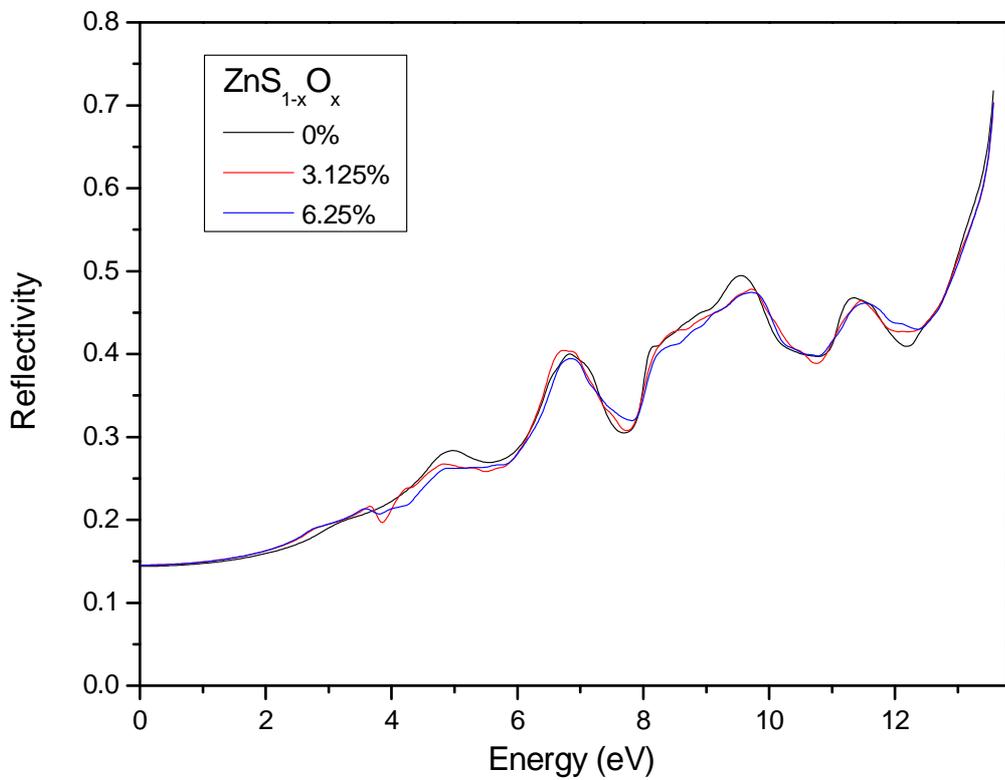


Fig. 3.9. Spectre de la réflectivité du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes compositions x en utilisant l'approximation EV-GGA.

3.5. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire dilué $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$, dans la phase zinc-blende, ont été déterminées pour des compositions x dans l'intervalle 0-6.25%. Les calculs ont été menés dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA pour les propriétés structurales et GGA et EVGGA pour les propriétés électroniques et optiques. L'accord entre nos résultats pour le ZnS et ceux expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature est généralement bon. Pour les alliages $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$, Nos résultats sont donc des prédictions et peuvent servir de référence vu l'absence, à notre connaissance, de données se rapportant au matériau sous investigation.

REFERENCES

- [1] M. Quillec, Materials for optoelectronics, Boston, MA/ Kluwer 1996.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [4] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1994) 5564.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by Karlheinz Schwarz (Techn. Universitat, Wien, austria, 2001).
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [7] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [8] A. Gueddim, N. Bouarissa. A. Villesuzanne, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 124, Issue 17 (2013)2670.
- [9] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Europ. Phys. J. B 57 (2007) 9
- [10] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [11] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [12] H.Okuyama, Y.Kishita, A.Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [13] F. El Haj Hassan, B.Amrani, F.Bahsoun, MPhysica B 391 (2007) 363.
- [14] R.A.Casali, N.E.Christensen, Solid State Commun. 108 (1998) 793.
- [15] S.G.Lee,K.J.Chang, Phys. Rev. B52 (1995) 1918.

- [16] S.Ves, U.Schwarz, N.E.Christensen, K.Syassen, M.Cardona, Phys Rev. B 42 (1990) 9113.
- [17] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 490.
- [18] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Mater. Chem.Phys. 18 (2009) 427, and references cited therein.
- [19] M.Begga, Etude du premier principe des propriétés structurales et optoélectroniques du $ZnS_{1-x}O_x$, Mémoire de Master en Physique des Matériaux, Université de Djelfa, 2014.
- [20] A. Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, Materials Science. B 2627 (2015) 95.
- [21] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 155.

CONCLUSION

Les cellules solaires à bande intermédiaire présentant des rendements de conversion très élevés mettent en application le concept d'absorption dit multiphoton. Ce type de cellules fait appel à une classe de matériaux spéciale regroupant principalement les nitrures dilués et les oxydes dilués comme le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, le $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ et le $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$. L'objectif principal du présent travail est de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires dilués $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zincblende (B3) pour des compositions d'oxygène dans l'intervalle 0-6.25%. Le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression et la dérivée par rapport à la pression du module de compression, ainsi que les différents gaps d'énergie direct et indirects et les spectres de la fonction diélectriques, de l'indice de réfraction et de la réflectivité ont tous été déterminés moyennant des calculs du premier principe dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] en utilisant seule l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les propriétés structurales et l'approximation EV-GGA (approximation du gradient généralisé de Engel-Vosko) pour les propriétés électroniques et optiques.

Les principaux résultats obtenus au terme de cette étude peuvent s'énoncer comme suit :

Propriétés structurales

- Le paramètre de maille à l'équilibre a été calculé en utilisant l'approximation GGA. Comme on pouvait le prévoir, ce paramètre est surestimé comparé à la valeur expérimentale.

Le paramètre de maille de l'alliage suit la loi de Vegard contrairement ce qu'on a trouvé pour l'alliage conventionnel $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$. Un fit de notre paramètre de maille pour la composition x variant de 0 à 0.0625 est donné par : $a (\text{Å}) = 5.46 - 0.64x$

- La diminution du paramètre de maille du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ lorsque la composition x augmente de 0 à 1 suggère la diminution de la longueur des liaisons

chimiques. Ceci résulterait en l'augmentation du module de compression B_0 exprimant une augmentation de la dureté de notre matériau. Un fit quadratique de B_0 donne : B_0 (GPa) = $-721.92x^2 + 98.08x + 68.76$

- Le paramètre de courbure de B_0 est ici négatif contrairement au cas de l'alliage conventionnel $ZnS_{1-x}O_x$

Propriétés optoélectroniques

Gaps d'énergie

- Les gaps direct E_{Γ}^{Γ} , indirect E_{Γ}^X diminuent lorsque la composition x augmente de 0 à 0.0625. Pour l'alliage $ZnS_{1-x}O_x$ conventionnel, E_{Γ}^{Γ} diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente de 0 à 1 alors que E_{Γ}^X augmente. La différence entre les plages de compositions x considérés pourrait être à l'origine de ce comportement.
- Pour le ZnS, E_{Γ}^{Γ} est de 2.76 eV inférieur à la valeur expérimentale 3.68 eV [3], en bon accord avec la valeur calculée 2.82 eV [4] et mieux que la valeur théorique 2.37 eV [5].
- Notre matériau $ZnS_{1-x}O_x$ demeure à gap direct quelque soit la composition x dans l'intervalle 0-0.0625.

Fonction diélectrique

- L'on note pour chaque concentration x , la présence d'un pic principal. Ce pic est situé respectivement aux alentours de 4.66, 4.69 et 4.59 eV pour des compositions respectives de 0, 3.125 et 6.25 %. Pris dans le même ordre, ces pics ont été déterminés comme étant égaux à 8.69, 7.81 et 8.10. Nos résultats pour le ZnS sont en excellent accord avec ceux rapportés dans la Réf. [19,20].
- La constante diélectrique statique ϵ_0 par nos calculs est respectivement de 4.94, 4.97 et 4.99 pour $x=0$, 3.125 et 6.25%. Encore une fois ϵ_0 calculée pour le ZnS est en très bon accord avec la Réf. [6,7].
- Le constant diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} a été déterminé comme étant égale à 6.11, 6.13 et 6.12 pour les compositions 0, 3.125 et 6.25% respectivement. Une fois de plus, ϵ_{∞} (ZnS) est en excellent accord avec le résultat rapporté dans [6,7].

- La forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique serait celle d'un oscillateur harmonique ayant une fréquence de résonance correspondant à 9.4, 9.47 et 9.49 eV pour les compositions respectives de 0, 3.125 et 6.25%.

Indice de réfraction

- Le spectre de l'indice de réfraction a été calculé. Nos calculs donnent les valeurs de 2.47, 2.48 et 2.474 respectivement pour une composition x de 0, 3.125 et 6.25%.

Réfectivité

- D'une manière pratiquement générale, les pics ont tendance à diminuer d'intensité à mesure que la composition x augmente. D'autre part, la largeur des pics peut être reliée à la dispersion phononique qui amortirait les vibrations du réseau [7].

Généralement, un bon accord est généralement observé entre nos résultats concernant le ZnS dans la phase zinc-blende et ceux, théoriques et/ou expérimentaux, d'autres auteurs. Quant au système $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$, nos sont donc des prédictions et peuvent servir de référence vu le manque de rapports sur ce système.

REFERENCES

- [1] M. Quillec, Materials for optoelectronics, Boston, MA/ Kluwer 1996.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] H.Okuyama, Y.Kishita, A.Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [4] F. El Haj Hassan, B.Amrani, F.Bahsoun, MPhysica B 391 (2007) 363.
- [5] R.A.Casali, N.E.Christensen, Solid State Commun. 108 (1998) 793.
- [6] M.Begga, Etude du premier principe des propriétés structurales et optoélectroniques du $ZnS_{1-x}O_x$, Mémoire de Master en Physique des Matériaux, Université de Djelfa, 2014.
- [7] A. Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, Materials Science. B 2627 (2015) 95

Abstract

We present first principles calculations of structural, electronic and optical properties of $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ in the zinc-blende phase. We employ the full potential linearized augmented plane wave method within the density functional theory in the generalized gradient approximation and Engel–Vosko generalized gradient approximation. Features such as the lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative are reported. The agreement between our calculated results and available experimental and theoretical data is generally good. Direct and indirect energy band gaps as a function of the oxygen composition in the material of interest are presented and discussed. The material under investigation is found to remain a direct band gap semiconductor over all the alloy composition range (0–0.0625). Furthermore, the optical properties such as the dielectric function, the refractive index and the reflectivity have also been reported and analysed.

Résumé

Nous présentons les résultats de calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zinc-blende. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé et celle du gradient généralisée d'Engel-Vosko. Le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression sont rapportés. L'accord entre nos résultats calculés et les données expérimentales et théoriques disponibles est généralement bon. Les gaps direct et indirect du matériau sous investigation ont été présentés et discutés en fonction de la composition d'oxygène. Le matériau étudié reste à gap direct sur toute la gamme de composition (0–0.0625). En outre, les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité ont été également rapportées et analysées.

خلاصة البحث

نقدم في هذا البحث نتائج حسابات المبدأ الأول للخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لـ $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$ في طور زنك بلند. استعملنا طريقة الأمواج المزيدة الخطية FP-LAPW في إطار نظرية دالية الكثافة مع تقريبي التدرج المعمم GGA و EVGGA. وقد تمت دراسة و تحديد ثابت الشبكة و معامل الانضغاط الحجمي و مشتقه بالنسبة للضغط. وقد لاحظنا أن نتائجنا المتعلقة بالخصائص البنية على توافق جيد مع النتائج العملية النظرية و العملية المتوفرة. كما تناولنا بالبحث والتحليل مختلف الفواصل الطاقوية تبعاً لتركيز الأوكسجين، ووجدنا أن المادة المدروسة تبقى ذات فاصل طاقي مباشر على طول مجال التركيز (0–0.0625). وعلاوة على هذا فحصنا الخصائص الضوئية مثل تابع العزل، وقرينة الانكسار، و معامل الانعكاس وحللنا كل ذلك.