

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES
FACULTÉ DE GENIE ÉLECTRIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



THÈSE

Intitulée

**Etude théorique des propriétés optiques des matériaux
semi-conducteurs ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe ;
Application aux multicouches**

Présentée par

M^{me} Zouaouia DERKAOU

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité : Electronique, Option : Physique Electronique

Date de soutenance / ... / 2018 devant le jury :

Mr Redouane MILOUA	MCA Université de Tiaret	Président
Mr Zoubir KEBBAB	Prof. Université de Sidi Bel -Abbés	Rapporteur
Mr Mohamed SAHNOUNE	Prof. Université de Mascara	Examinateur
Melle Attouya BOUZIDI	Prof. Université de Sidi Bel -Abbés	Examinatrice
Mr Mourad MEDLES	MCA Université de Sidi Bel -Abbés	Examinateur
Melle Nadia ILES	MCA École Supérieur en Génie Électrique et Énergétique d'Oran ESGEE.	Examinatrice

Année 2017/2018

À la mémoire de mon cher père

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le présent travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM), à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès.

En premier lieu, je tiens à remercier du fond du coeur mon directeur de thèse, Monsieur KEBBAB Zoubir, Professeur à l'Université Djillali Liabès. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et l'expression de ma plus profonde gratitude.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Redouane Miloua Maître de conférences à l'Université de Tiaret, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Mohamed Sahnoune, Professeur à l'Université de Mascara, Melle Attouya Bouzidi, Professeur à l'Université Djillali Liabès, Monsieur Mourad MEDLES, Maître de conférences à l'Université Djillali Liabès et Melle Nadia ILÈS, Maître de conférences à l'École Préparatoire en Sciences et Technique d'Oran (EPSTO), d'avoir acceptés d'être membres dans mon jury de thèse.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Monsieur Noureddine Benramdane, Professeur à l'Université Djillali Liabès pour ces précieux conseils, Ses qualités humaines font qu'il ne passe pas inaperçu.

Qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui, à un moment ou un autre, m'ont apporté une aide morale ou technique, qui ont montré l'intérêt pour ce travail. Il m'est impossible de citer nommément tous ici. Qu'ils trouvent à travers ces mots simples, l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin, Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux membres de ma famille, à mon mari Missoum et à mes enfants pour leurs infinis soutiens durant toutes ces années.

Tous ceux qui sont sérieusement impliqués dans la science finiront par être convaincus qu'un Esprit se manifeste dans les lois de l'Univers, un Esprit immensément supérieur à celui de l'homme

*Albert Einstein
Prix Nobel de Physique 1921*

« Vis comme si tu devais mourir demain. Apprends comme si tu devais vivre toujours. »

Gandhi

Résumé

Ces dernières années un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semiconducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI. L'attrait pour ces composés binaires provient de leur application potentielle dans les dispositifs optiques modernes. En premier lieu des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) par le code de calcul Wien2K. La seconde partie de notre travail est consacrée à la modélisation et l'optimisation de structures multicouches à base de composés binaires ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe et décrit leurs réponses optiques. Pour cela nous avons eu recours à la méthode des matrices d'Abélès et aux constantes optiques calculées par la méthode FP-LAPW. Nous avons appliqué, par la suite ces outils pour étudier différentes structures multicouches et étudié les paramètres qu'influencent sur les caractéristiques optiques d'une structure multicouche tels que l'épaisseur de la couche, l'angle d'incidence, le nombre de couches et le type de polarisation. Au final, des simulations ont été effectuées pour concevoir un empilement antireflet le plus performant possible dans les longueurs d'onde du visible sur différents substrats.

Mots-clefs : FP-LAPW, propriétés optiques, empilement multicouches, matrices d'Abélès,

In recent years there has been a growing interest in wide bandgap semiconductor materials and especially II-VI compounds. The attraction for these binary compounds stems from their potential application in modern optical devices. First, ab-initio calculations were carried out on the structural, electronic and optical properties of the ZnO, ZnS, CdO, CdS, and CdTe binary compounds using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the densityfunctional theory (DFT) with local density approximation (LDA) by Wien2K. The second part of our work is devoted to the modeling and optimization of multilayer structures based on ZnO binary compounds, ZnS, CdO, CdS, and CdTe and describes their optical responses. For this we used the method of Abeles matrix and optical constants calculated by the FP-LAPW method. We then applied these tools to study different multilayer structures and studied the parameters influencing the optical characteristics of a multilayer structure such as the thickness of the layer, the angle of incidence, the number of layers and the type of polarization. In the end, simulations were carried out to design the best performing anti-reflective stack in the wavelengths of the visible on different substrates.

Keywords : FP-LAPW, Optical properties, Multilayer optical coating, matrix of Abeles

في السنوات الأخيرة كان هناك اهتمام متزايد بمواد أشباه الموصلات واسعة النطاق وخاصة المركبات II-VI. ومصدر جاذبية هذه المركبات الثنائية من إمكانية تطبيقها في الأجهزة البصرية الحديثة. أجريت أول الحسابات ab-initio لدراسة الخواص البنوية، الإلكترونية، والضوئية لـ ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe، أقرص مدمجة، وذلك باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) استنادا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع تقريب كثافة المحلية (LDA) عن طريق البرنامج Wien2K. الجزء الثاني من عملنا هو اعطاء نموذج الأمثل للهياكل متعددة الطبقات القائمة على مركبات ZnS و CdO و CdS و CdTe ويصف مردودهم البصري. لهذا استخدمنا طريقة المصفوفات Abeles والثوابت البصرية المحسوبة بطريقة FP-LAPW. طبقنا بعد ذلك هذه الأدوات لدراسة هياكل متعددة الطبقات المختلفة ودرس العوامل المؤثرة على الخصائص البصرية للهياكل متعدد الطبقات مثل سمك طبقة، وزاوية السقوط، وعدد الطبقات ونوع الاستقطاب. في النهاية، تم تنفيذ عمليات المحاكاة لتصميم أفضل الهياكل متعددة الطبقات مضادة للانعكاسات في المجال المرئي على ركائز مختلفة. **الكلمات المفتاحية :** FP-LAPW، الخواص البصرية، الهياكل متعددة الطبقات، مصفوفات Abeles

Table des Matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1: Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	6
1.1 Problématique.....	7
1.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres.....	8
1.2.1 Approximation adiabatique.....	8
1.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	9
1.2.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	11
1.2.4 L'approche de Kohn et Sham.....	12
1.2.5 Fonctionnelle d'échange – corrélation.....	14
a. Approximation de la densité locale(LDA).....	15
b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	16
c. L'équation de Kohn -Sham (KS) à une particule	17
1.3 La procédure de calcul dans la DFT.....	17
Références.....	19
CHAPITRE 2: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	20
(FP-LAPW).....	
2.1 Introduction.....	21
2.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
2.3 Méthode des ondes plane augmentées linéairement linéairisées LAPW.....	25
2.3.1 Les fonctions de base.....	25
2.4 Le rôle de la linéarisation des énergies.....	26
2.5 Développement en orbitales locales.....	27
2.5.1 La méthode (LAPW+LO).....	27
2.5.2 La méthode (APW+LO).....	28
2.6 Le concept de la méthode (FP-LAPW).....	29
2.7 Code de calculs Wien2k.....	29
2.8 Conclusion.....	32
Références.....	33

CHAPITRE 3 : Optiques des structures en couches minces et en multicouches	34
3.1 Les ondes électromagnétiques	35
3.1.1 Les ondes électromagnétiques dans le vide.....	36
3.1.2 Les ondes électromagnétiques dans un milieu matériel.....	37
3.1.2.1 Milieu isotrope, transparent et homogène.....	37
3.1.2.2 Milieu isotrope, absorbant et homogène	38
3.1.2.3 Le coefficient d'absorption	39
3.2 Optique d'un dioptre plan, relations de Fresnel	40
3.2.1 En polarisation TE (<i>s</i>)	41
3.2.2 En polarisation TM (<i>p</i>).....	42
3.3 Réponse optique des couches minces et des systèmes multicouches.....	44
3.3.1 Formalisme matriciel.....	44
3.3.1.1 Matrice de transfert pour une seule couche.....	45
3.3.1.2 Matrice de transfert pour un système multicouche.....	47
Références	51
CHAPITRE 4 : Application de la méthode FP-LAPW aux matériaux binaires ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO	52
4.1 Introduction	53
4.2 Matériaux et détails de calcul	54
4.3 Propriétés structurales.....	58
4.4 Propriétés électroniques.....	64
4.5 Propriétés optiques	70
4.5.1 Fonction diélectrique	70
4.5.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	75
4.5.3 Coefficient d'absorption	79
4.6 Conclusion.....	80
Références.....	81
CHAPITRE 5 : Etude des structures multicouches à base des composés binaires :ZnO, ZnS, CdO ,CdS, et CdTe	84
5.1 Introduction.....	85

5.2	Optimisation en simulation des monocouches en ZnO ,CdS et ZnS sur un substrat en verre.....	86
5.2.1	Effet de l'épaisseur sur la transmission optique	86
a.	Structure [ZnO/Verre].....	87
b.	Structure [CdS/Verre]	88
c.	Structure [ZnS/Verre].....	90
5.2.2	Effet du nombre de couches sur la transmittance.....	92
5.3	Structures multicouches à deux matériaux [ZnO/CdS/Verre]	92
5.3.1	Effet de l'épaisseur sur la transmittance de [ZnO/CdS].....	93
5.3.2	Effet de la polarisation sur la transmittance de [ZnO/CdS].....	94
5.3.3	Effet de l'angle d'incidence sur la transmittance de [ZnO/CdS].....	95
5.4	Application des films minces à base des composés binaires à la conception d'un système antireflet.....	97
5.4.1	Revêtements anti-réfléchissants	98
5.4.2	Modélisation des multicouches antireflets MCAR sur différents substrats.....	100
5.4.2.1	Configurations possibles sur un substrat transparent en verre	101
a.	Les structures antireflets 2 couches AR2C/Verre	102
b.	Les structures antireflets 3 couches AR3C/Verre.....	103
c.	Les structures antireflets 4 couches AR4C/Verre.....	104
d.	Comparaison des différentes multicouches antireflets déposées sur un substrat en verre.....	105
5.4.2.2	Configurations possibles sur un substrat non transparent en silicium	107
a.	Les structures antireflets 2 couches AR2C/Si	108
b.	Les structures antireflets 3 couches AR3C/Si.....	109
c.	Les structures antireflets 4 couches AR4C/Si.....	110
d.	Comparaison des différentes multicouches antireflets déposées sur un substrat en Silicium.....	111
5.4.2.3	Comparaison des différents substrats.....	113
5.5	Utilisation des couches antireflet dans une cellule solaire en couche mince.....	115
5.6	Conclusion.....	117
	Références	119
	Conclusion générale.....	122
	Publications.....	124

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique). Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

Dans le même temps, toute une ingénierie s'appuyant sur le progrès des techniques de fabrication et les connaissances acquises sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs s'est développée et a acquis en maturité : réalisation des couches minces et multicouches, cristaux photoniques, diodes laser (LD), diodes électroluminescentes (LED), etc.

Les dispositifs optiques modernes nécessitent de plus en plus l'ajout de couches minces permettant une meilleure transmission des ondes électromagnétiques dans un domaine particulier (revêtements antireflets), la transmission ou la réflexion de certaines longueurs d'onde (filtres), ou encore des couches hautement réfléchissantes.

Le calcul général de la réflectivité et de la transmission d'un empilement multicouche est détaillé dans de nombreux ouvrages (voir par exemple Born [1] ou Macleod [2]). Plusieurs approches ont été proposées pour calculer les propriétés optiques d'un empilement de couches minces mais aussi de concevoir un empilement ayant des propriétés optiques déterminées.

Parmi les plus utilisées, on trouve la méthode matricielle et la méthode récursive. La méthode matricielle, basée sur le formalisme introduit par Abélès en 1950 [3] a été présentée en détail par B. Pardo et col. en 1988[4]. Elle s'avère utile pour avoir rapidement une estimation des réflectivités, par exemple pour rechercher les meilleurs matériaux pour une application donnée parmi tout le tableau périodique [5].

En parallèle à ce développement technologique important, les outils de simulation numérique ne cessent de progresser vers une meilleure prise en compte de la complexité des objets traités. Tous ces développements sont nourris de progrès remarquables sur le plan de moyens de calculs mis à disposition de la communauté scientifique. Nous ne pouvons parler d'outils de simulation sans évoquer l'intérêt particulier porté aux méthodes dites *ab initio*. Cet intérêt est motivé par leur particularité à ne dépendre d'aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prenant en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,..) des éléments considérés. Ces codes

s'appuient sur des théories relativement récentes et à la pointe comme celle de la fonctionnelle de la densité.

La validité des calculs *ab initio* actuels est telle que les études expérimentales ne cessent de confirmer des phénomènes n'étant auparavant que des prédictions motivées par un besoin d'optimiser tout en évitant les errements d'une étude systématique et aléatoire. Comme on a pu le souligner auparavant, différents domaines industriels et notamment celui de l'optoélectronique, font état d'un grand besoin de matériaux innovants. Cependant, dans l'état actuel de la connaissance et la maîtrise des matériaux, le passage d'un échantillon de laboratoire à un dispositif remplissant les contraintes et ayant les performances requises au niveau industriel n'est encore que rarement possible. L'élaboration de matériaux, l'évaluation de leurs propriétés et leurs qualifications pour les dispositifs sont donc de première importance. Or les propriétés requises pour un matériau au cœur d'un système varient fortement d'une application à l'autre. C'est dans ce contexte de recherche que s'inscrit le présent travail, dont le but est d'étudier des semi-conducteurs II-IV, à base de : l'Oxyde de Zinc ZnO, le Sulfure de Cadmium CdS, le Sulfure de Zinc ZnS, le Tellure de Cadmium CdTe et l'Oxyde de Cadmium CdO pour des simulations numériques en vue d'application aux systèmes en multicouches.

Les objectifs de ce travail sont doubles : D'une part, nous nous interrogeons sur les valeurs des grandeurs pertinentes des systèmes semi-conducteurs binaires à base de ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO, afin de mettre en évidence les propriétés originales de ces derniers dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une étude approfondie s'impose donc et doit s'appuyer sur une meilleure compréhension des phénomènes à l'échelle atomique. Une étape importante et notamment nécessaire pour déterminer les constantes optiques de ces matériaux.

D'autre part et pour d'une meilleure compréhension des éventuelles applications de ces composés, nous consacrons une attention particulière à l'investigation des propriétés optiques des systèmes en multicouches. Motivé par la possibilité d'optimiser, concevoir, et proposer un empilement multicouche ayant des propriétés optiques performantes et bien déterminées selon leur domaine d'application.

Ce mémoire de thèse se divise en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente la méthode de calcul et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est la base de la méthode du premier principe. Les équations de Kohn et Sham, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre nous présenterons le formalisme permettant la description de la propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu stratifié.

Le quatrième chapitre fera l'objet des résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs binaires (ZnO, CdO ,ZnS , CdS et CdTe) obtenus par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant le code Wien2K. Au cours de cette étude nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

Le cinquième chapitre et dernier chapitre est consacré à l'étude des structures en couches minces et en multicouches à base des composés binaires ZnO, CdO ,ZnS, CdS, CdTe. Dans ce contexte, nous avons développé un programme sous langage MATLAB utilisant les indices complexes de réfraction calculés par la méthode FP-LAPW de chaque matériau composant la structure. Ce programme de conception optique permet de calculer les coefficients de Fresnel de la réflectivité ou de la transmission des ondes électromagnétiques rencontrant le revêtement multicouche. Ces calculs sont fondés sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre d'un formalisme matriciel (matrices d'Abélès).

Enfin, une conception optimale des empilements antireflets sur un substrat transparent en verre ou sur un substrat non transparent en silicium sera réalisée en utilisant les films minces possédant les meilleures propriétés optiques. Nous présenterons également une comparaison entre ces structures optimisées.

La conclusion générale permet de résumer les résultats essentiels de ces travaux ainsi que les perspectives envisagées.

Références

- [1] Born M. and Wolf E., "Principles of Optics", Pergamon Press, New York, 1970.
- [2] H.A. Macleod, "Thin-Film Optical Filters", 2nd ed. Hilger, Bristol (UK), p. 59 (1986)
- [3] F. Abélès, Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces, Ann. de Physique 5 (1950) 596–639.
- [4] B. Pardo, T. Megademini, J.M. André, "X-UV synthetic interference mirrors : theoretical approach", Rev. Phys. Appl. 23, 1579 (1988).
- [5] Saša Bajt, D. G. Stearns, P. A. Kearney, "Investigation of the amorphous-to-cristalline transition in Mo/Si multilayers", J. Appl. Phys., 90, 2001.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

1.1 Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement.

L'état stationnaire d'un solide est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(r_1, \dots, r_n) = E\Psi(r_1, \dots, r_n) \quad (1.1)$$

Ψ : La fonction d'onde.

r_i : Les coordonnées des électrons $r_i : (i=1, \dots, I)$.

r_N : Les coordonnées des noyaux $r_N : (n=1, \dots, N)$.

E : L'énergie

H : L'opérateur Hamiltonien qui se présente sous la forme complexe: l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = (-T_e - T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} + V_K + V_X + V_C) \quad (1.2)$$

Dans cette expression, les paramètres signifient :

- L'énergie cinétique des électrons $\Rightarrow T_e = -\sum_{i=1}^I \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$
- L'énergie cinétique des noyaux $\Rightarrow T_n = -\sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \frac{\partial^2}{\partial r_n^2}$
- L'énergie d'interaction coulombienne entre électron-électron $\Rightarrow V_{ee} = \sum_{i=1}^I \sum_j \frac{e^2}{|r_{ij}|^2}$
- L'énergie d'interaction coulombienne entre électron - noyau $\Rightarrow V_{ne} = \sum_{n=1}^N \sum_i \frac{Z_n e^2}{|r_{ni}|^2}$
- L'énergie d'interaction entre noyau - noyau $\Rightarrow V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^N \frac{Z_n Z_l e^2}{|r_{nl}|^2}$

V_K : L'énergie due au chevauchement des orbitales des électrons

V_C : L'énergie d'interaction de corrélation.

V_X : L'énergie d'interaction d'échange.

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. Nous détaillerons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres

1.2.1 Approximation adiabatique :

Les calculs des états d'énergie du système passent nécessairement par un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [2] où les degrés de liberté des noyaux et des électrons sont découplés à cause de la très grande différence de masse. Les électrons réagissent donc instantanément aux changements de positions des ions et on peut alors résoudre les équations concernant les électrons en considérant que la position des noyaux est fixe. Pour déterminer l'état fondamental de N_e électrons, il faut calculer les énergies propres et les fonctions propres du Hamiltonien à plusieurs corps. La solution de l'équation Ψ est sous forme de produit de deux ondes.

$$\Psi = \psi(n, r_i) \eta(n) \quad (1.3)$$

Avec : $\psi(n, r_i)$: Fonction d'ondes des électrons.

r_i : La position des électrons.

$\eta(n)$: Fonction d'onde des noyaux

n : La position des noyaux.

Ainsi:

$$(-T_e + V_{ee} + V_{ne})\psi(n, r) = E_e(n)\psi(n, r) \quad (1.4)$$

On place l'équation (1.4) dans l'équation du système entier $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$H\Psi = \left\{ -\sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} + E_e(n) + W(n) \right\} \Psi \quad (1.5)$$

$W(n)$: Le potentiel d'interaction noyau-noyau

Et du fait que :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{r}_n^2} = \psi \frac{\partial^2 \eta}{\partial \mathbf{r}_n^2} + 2 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{r}_n} + \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}_n^2} \quad (1.6)$$

Donc (1.1) devient :

$$\hat{H}\Psi = \psi(n, r) \left\{ -\sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} + E_e(n) + W(n) \right\} \eta(n) + \left\{ -2 \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{r}_n} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}_n^2} \right\} \quad (1.7)$$

Le 2^{eme} terme est très petit devant le 1^{ere} terme et par conséquent :

$$\left\{ -\sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} + E_e(n) + W(n) \right\} \eta(n) = E \eta(n) \quad (1.8)$$

Cette dernière est l'équation de Schrödinger pour les noyaux avec le potentiel d'interaction

$$U(r) = E_e(n) + W(n) \quad (1.9)$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

1.2.2 Approximation de Hartree-Fock [3] :

Elle consiste à transformer l'équation à plusieurs électrons à un seul électron, c'est à dire à ramener l'interaction électron - électron à l'action sur un électron du potentiel moyen résultant de la présence des autres électrons. Ce potentiel est self - consistant qu'on appelle le champ moyen.

Dans l'équation de Schrödinger la difficulté réside donc dans la partie d'interaction

électron – électron :

$$V_{ee} = \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_{ij}|} \quad (1.10)$$

Elle est sous forme d'une double somme de l'interaction de tous les électrons sur tous les électrons. La solution de base de Hartree - Fock est de créer une sorte de densité moyenne d'électron dans laquelle chaque électron agit l'un sur l'autre indépendamment donc :

$$V_{ee} = \sum_i V_{i(average)} \quad (1.11)$$

Et l'équation de Schrödinger pour un nombre N d'électrons est réduite à une équation d'une seule fonction d'onde Φ_i d'un électron :

$$\begin{aligned} \sum_i (T_{e,i} + V_{ne,i} + V_{i(av)})\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) &= E\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \Rightarrow (T_{e,i} + V_{ne,i} + V_{i(av)})\Phi_i(x_i) &= F\Phi_i(x_i) = \varepsilon\Phi_i(x_i) \end{aligned} \quad (1.12)$$

F: l'opérateur de Fock.

Ψ : La fonction d'onde totale.

ε_i : Les valeurs propres de l'énergie

Mais le nouveau problème revient à trouver une bonne forme de potentiel moyen $V_{i(av)}$; habituellement on part d'une certaine conjecture (proposé) initiale des fonctions d'ondes, injectée dans l'équation et la résolution mène à une nouvelle fonction d'onde ϕ_i et continuant l'itération jusqu'à ce que la solution converge. Les valeurs propres des énergies ε_i correspondent aux énergies qui ionisent un électron de son orbital. La fonction ψ est écrite sous forme de déterminant de Slater des fonctions d'ondes des électrons :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(r_1) & \dots & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

Mais cette approximation reste limitée à cause de l'énergie de corrélation qui n'est pas prise en considération. L'avènement de la DFT ces dernières années a attiré l'attention des physiciens puisque cette dernière permet de prendre en compte les effets de corrélation. En se basant sur la DFT, la méthode des ondes planes augmentées linéairement à potentiel général (FP-LAPW) est l'une des méthodes de résolution de l'équation de Hartree-Fock) pour obtenir les états électroniques.

1.2.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $\rho_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [4] ainsi que Mermin [5], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [6], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [9] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

1.2.4 Approche de Kohn et Sham:

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [6] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Cette théorie est l'œuvre de Hohenberg, Kohn (HK) [4].

Hohenberg et Kohn ont montré que la connaissance de la densité de charge électronique ρ est suffisante pour la détermination de l'énergie totale du système, et donc de toutes les autres propriétés. Ce qui signifie que la densité de charge ρ peut être traitée comme un paramètre de minimisation.

Par la suite, Kohn et Sham [6] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont défini l'énergie totale comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1.14)$$

Dans cette égalité, les paramètres qui la composent signifient :

- $T_s(\rho)$: l'énergie cinétique de l'électron.
- $E_{ei}(\rho)$: l'énergie d'interaction électron - noyau (de nature coulombienne).
- $E_{ii}(\rho)$: l'énergie d'interaction noyau - noyau.
- $E_H(\rho)$: l'énergie de Hartree $\Rightarrow E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$
- E_{xc} : l'énergie d'échange et de corrélation.

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** (**L**ocal **D**ensity **A**pproximation).

Dans l'approximation LDA $E_{xc}(\rho)$ s'écrit:

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (1.15)$$

avec: $\varepsilon_{xc}(\rho)$: l'énergie d'un gaz d'électron uniforme

❖ Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham (KS) [6] montrent qu'il est possible de remplacer le problème à N électrons par des équations self - consistantes, ou un électron est soumis à un potentiel effectif.

L'énergie total du système et donnés par :

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (1.16)$$

Les équations de Kohn et Sham sont :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.17)$$

$$V_{eff} = V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (1.18)$$

Avec:

$$\rho(r) = -e \sum_{occ} |\phi_i|^2 \quad (1.19)$$

ϕ_i : Les orbitales de la particule.

ε_i : Les valeurs propres correspondantes.

Le potentiel électrostatique du à l'interaction électron - électron est la solution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_H = -4\pi e \rho(r) \quad (1.20)$$

Où:
$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (1.21)$$

Du fait que deux électrons se repoussent, le mouvement d'un électron doit tenir compte de cette interaction, son mouvement est donc corrélé aux autres électrons.

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (1.22)$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule V_{eff} avec l'équation (1.18) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (1.17) pour ϕ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (1.19) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel V_{eff} , etc. l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité V_{xc} est inconnue.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

Il est important de noter que l'état fondamental détermine :

- La stabilité structurale.
- Les déformations mécaniques.
- Les phonons.

Et l'état excité détermine :

- Les propriétés électroniques.
- Les bandes d'énergies.
- Les propriétés optiques.

1.2.5 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} peut être écrite sous la forme (équation (1.15)). Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a. Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leurs article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

La LDA stipule que l'énergie d'échange et de corrélation peut être définie de la façon suivante [10] :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} d^3r \quad (1.23)$$

Où ε_{xc} est la densité énergétique d'échange et de corrélation, ε_{xc} à deux contributions l'une d'échange et l'autre de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.24)$$

L'énergie d'échange est donnée par :

$$\varepsilon_x(r_s) = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (1.25)$$

Où r_s : le paramètre d'un gaz d'électrons :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{1/3} \quad (1.26)$$

Le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [11] et ensuite paramétré en différentes formes [12].

$$\begin{cases} \varepsilon_c(r_s) = \frac{-0,1432}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,344r_s} & \text{pour } r_s \geq 1 \\ \varepsilon_c(r_s) = -0,048 + 0,0311\ln r_s - 0,0116r_s + 0,002r_s \ln r_s & \text{pour } r_s < 1 \end{cases} \quad (1.27)$$

Finalement le potentiel d'échange et de corrélation est donnée par :

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \left(\frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s} \right) \quad (1.28)$$

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes ou des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA) (generalized gradient approximation), en apportant une nette amélioration de celle ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $\nabla \rho$ (gradient de la densité).

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

La GGA développe l'expression de l'énergie d'échange (principale source d'erreur en LDA) par rapport au premier ordre du gradient de la fonction de (1.23), soit [13] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r = \int \rho(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) F_{xc}(\rho, \nabla \rho(r)) d^3r \quad (1.29)$$

Où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(r)$.

Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

c. L'équation de Kohn -Sham (KS) à une particule :

Les orbitales de (KS) peuvent être écrites sous la forme :

$$\phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1.30)$$

$\phi_\alpha(r)$: Les fonctions de base.

$C_{i\alpha}$: Les coefficients de développement.

La solution des équations de (KS) a pour but de déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées tout en minimisant l'énergie totale.

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

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}(\rho) + \int d^3r \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (1.31)$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées, ρ , V_H et V_{xc} . Ceci nous donne la forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (1.32)$$

1.3 La procédure de calcul dans la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie totale est vibrationnelle, la densité de charge est obtenue en utilisant l'équation :

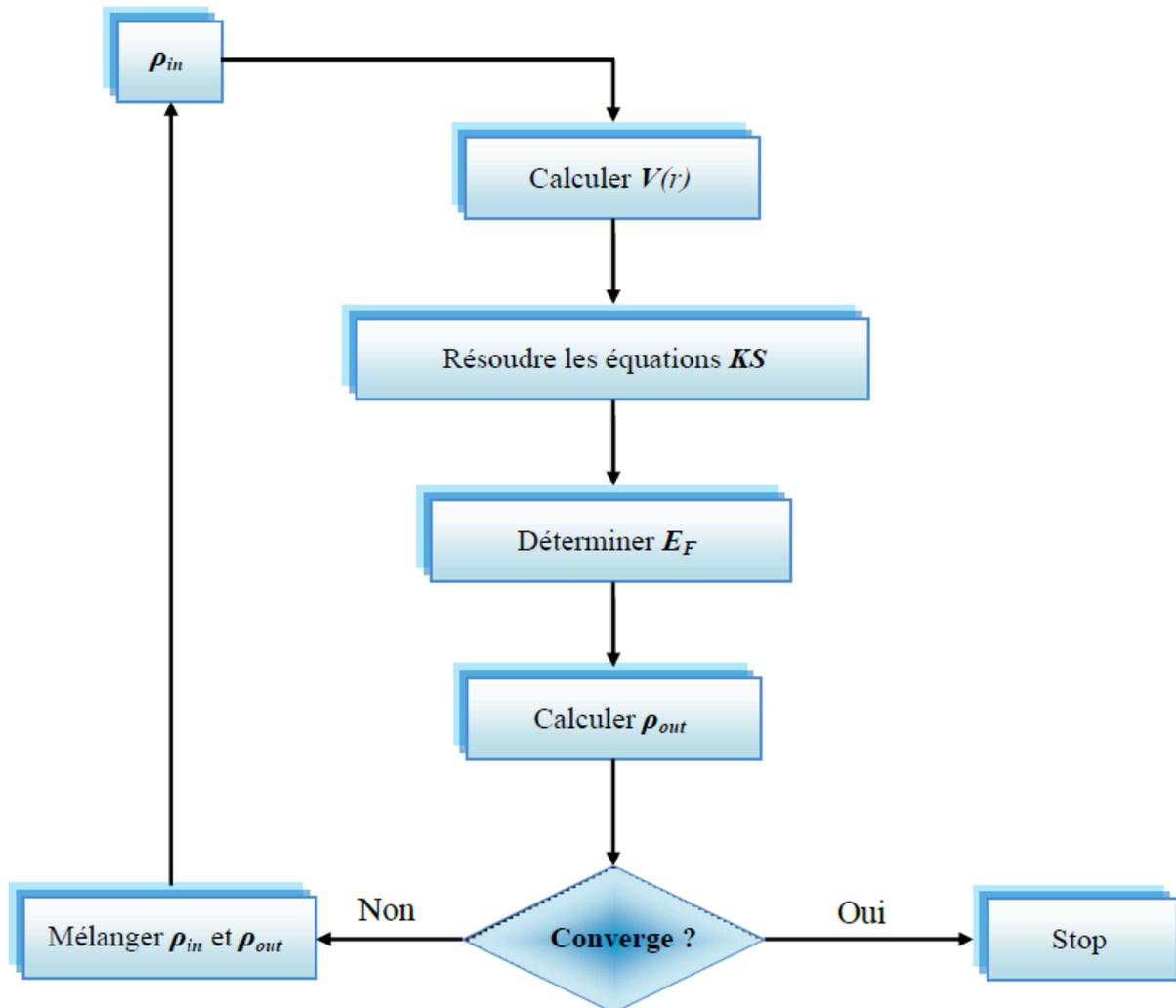
$$\rho(r) = \sum_{occ} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (1.33)$$

Et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme de deux densités de charges :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{ent}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (1.34)$$

- i : Représente la $i^{\text{ème}}$ itération.
- α : Un paramètre de mixage

Plusieurs techniques de calcul ont été mise en œuvre parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden 1965 (**Figure 1.1**), où la procédure itérative est entretenue jusqu'à l'obtention de la convergence.



**Figure 1.1 : Schéma d'un calcul self consistant
Basé sur la fonctionnelle de la densité (DFT).**

Références :

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] I. M. Tsidilovsky, Band structure of semi-conductors, 19, 35 (1982) Sverdlovsk, USSR.
- [4] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B*136:864,1964.
- [5] N. D. Mermin, *Phys. Rev.*137: A1441-1443, 1965.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*140 1133, 1965.
- [7] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542-548, 1927.
- [8] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [9] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81,385 (1951).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981. 1969.
- [13] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.

Chapitre 2

Méthode des ondes planes

augmentées linéarisées

(FP-LAPW)

2.1 Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. **La Figure 2.1** donne un aperçu des différents traitements envisageables [1].

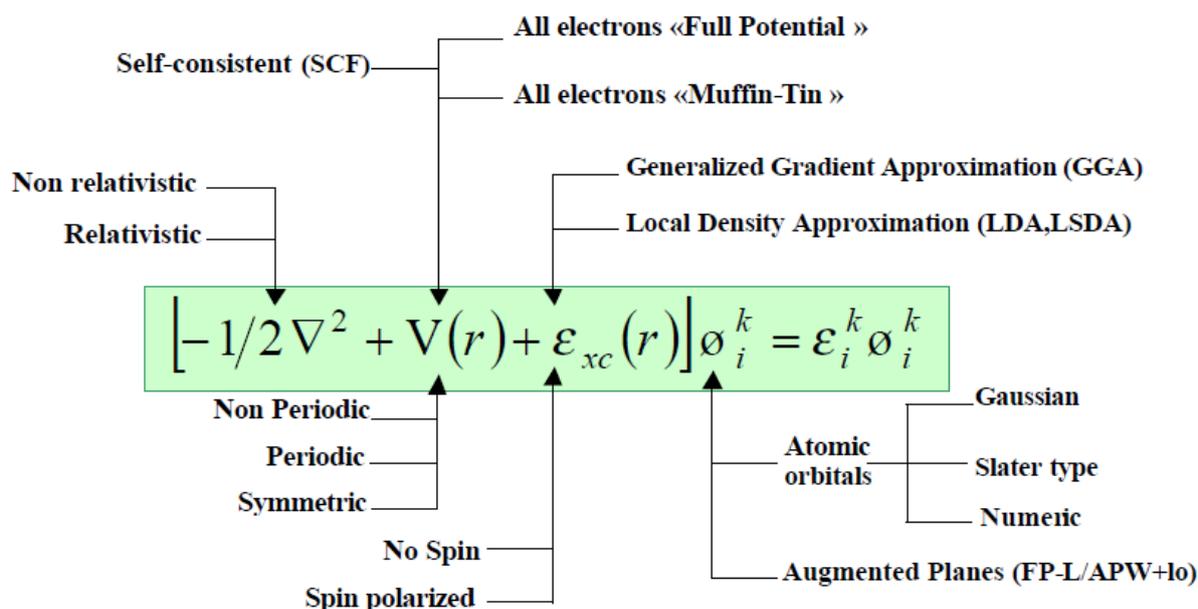


Figure 2.1 : Représentation schématique de diverses méthodes de calculs basées sur la DFT.

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être très réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés.

De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont LMTO, FP-LAPW et PW/PP, le premier sigle signifie que les orbitales de type Muffin tin linéarisées (Linear Muffin type Orbital), le seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (full-potential Linearized Augmented Plane waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves/PseudoPotential).

L'une des méthodes couplant base mixte et le potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW. Dans un premier temps, nous allons présenter ces caractéristiques générales ensuite nous discuterons au quatrième chapitre, les résultats trouvés par cette méthode.

2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937 Slater [2], [3] a considéré qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde ont la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) (**Figure 2.2**). Dans cet espace, le potentiel et les fonctions d'onde présentent une similitude avec ceux d'un atome isolé. A l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_{α} , la symétrie est sphérique. Par contre, entre les atomes (*région interstitielle*), le potentiel et les fonctions d'onde sont considérés comme étant lisses.

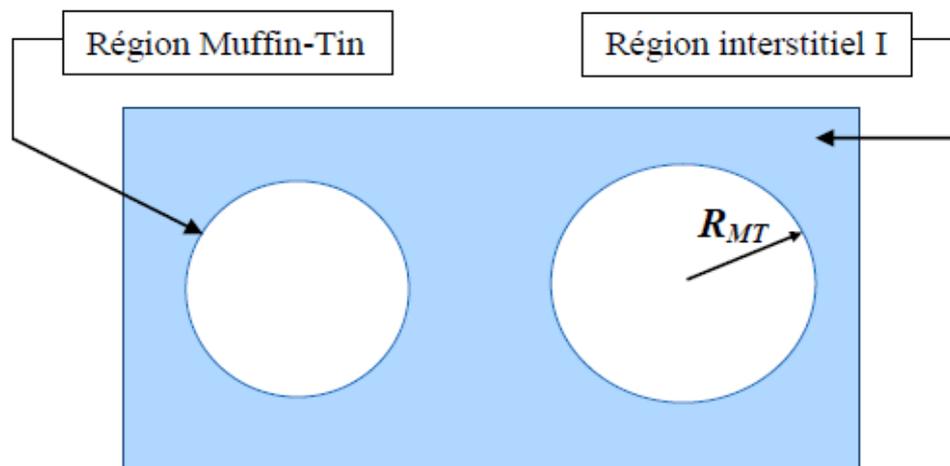


Figure 2.2: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

A l'issue de ces observations, il s'ensuit donc deux régions : à l'intérieur de la sphère *MT*, les fonctions d'onde sont radiales, mais dans la région interstitielle, elles sont des ondes planes. La **Figure 2.3** explique schématiquement ces propos.

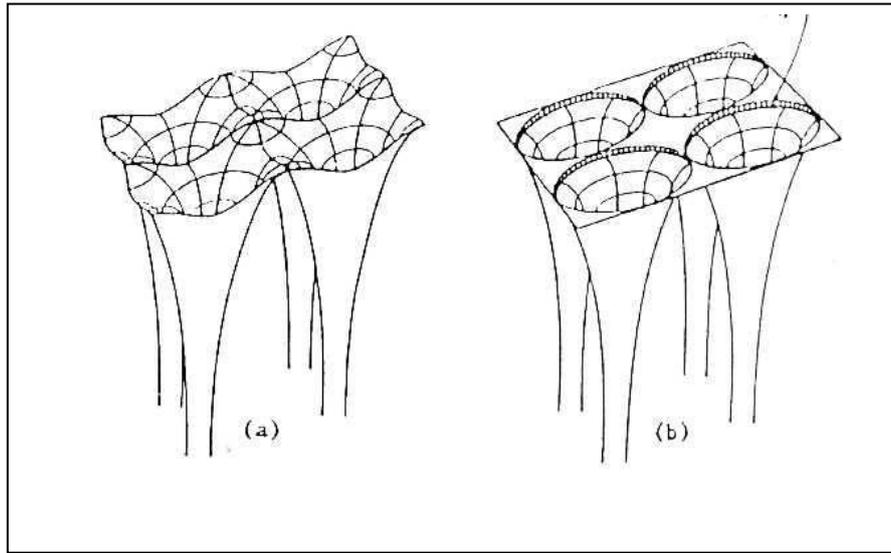


Figure 2.3 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

La fonction d'onde $\phi(r)$ prend la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (2.1)$$

Avec: Ω : Le volume de la cellule.

C_G Et A_{lm} : les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

R_α : Rayon de la sphère (MT).

Y_{lm} : Harmonique sphérique.

$U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dont la forme est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \cdot U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

Où : $V(r)$: Le potentiel *Muffin-Tin* (MT)

E_l : L'énergie de linéarisation.

La fonction radiale définie par (2.2) est orthogonale à chaque état propre du cœur qui disparaît sur la limite de la sphère [18] suivant l'équation:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r U_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.3) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique et lorsque E_l est une valeur propre. Notons que cette approximation est satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle l'est de moins en moins lorsque la symétrie du réseau diminue. Par ailleurs, pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Il a été établi, moyennant quelques calculs algébriques, le résultat suivant :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.4)$$

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

Il s'ensuit donc que les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais exclusivement pour l'énergie E_l . En conséquence, cette énergie doit être prise égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent être obtenues par une simple diagonalisation, et par suite il est impératif de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ laquelle apparaît au dénominateur de l'équation (2.4). En effet, suivant la valeur de E_l , la fonction $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , provoquant une séparation

des fonctions radiales vis-à-vis des fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées. Notamment celles proposées par Andersen [3] et par Koelling [4]. La modification essentielle consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, cette nouvelle procédure donne naissance à la méthode FP-LAPW.

2.3 Méthode des ondes plane augmentées linéairées (LAPW):

En 1975 Anderson [3] a étendu le travail fait par Koelling et Arbman [4] en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continues par adaptation à la fonction radiale. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structure de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (**LAPW**). La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées, à travers des séries de calcul de surface absorbée, faites par plusieurs auteurs (Blaha [5], Hamman [6], Wimmer et Mattheiss [7]), et qui ont pu prouver que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

2.3.1 Les fonctions de base:

Dans la méthode LAPW la dépendance en énergie de chaque fonction d'onde radiale à l'intérieur des sphères atomiques est linéarisé en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales U et de leurs dérivées \dot{U} par rapport à l'énergie.

A l'intérieur de la sphère, les bases sont représentées comme des combinaisons linéaires de fonction radiales $[U_l(r)Y_{lm}(r)]$ et leurs dérivées $[\dot{U}_l(r)\dot{Y}_{lm}(r)]$ par rapport à l'énergie.

Les U_l sont définis exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe. Par contre la dérivé de U_l par rapport à l'énergie doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.5)$$

Et la fonction d'onde s'écrit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{LM} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.6)$$

Avec : B_{lm} : Les coefficients de la dérivée par rapport à l'énergie et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les bases utilisées dans la région interstitielle sont des ondes planes, même cas que dans la (APW), par contre à l'intérieur de la sphère, les bases possèdent une liberté variationnelle plus que dans la (APW).

- Les fonctions radial peuvent être développées au voisinage de l'énergie E_l par :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O[(\varepsilon - E_l)^2] \quad (2.7)$$

Où : $O[(\varepsilon - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique.

Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et l'énergie dans la méthode (LAPW) sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions de base de LAPW ont une plus grande flexibilité que celle de L'APW dans les sphères, car on a deux fonctions à la place d'une, ce qui signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphérique.

2.4 Le rôle de la linéarisation des énergies :

Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à l'énergie de bande ε , la méthode (LAPW) se réduit à la méthode (APW). Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie car les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi que dans les bandes d'énergies sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. Par ailleurs, on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne l'ensemble qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition d'orthogonalité n'étant satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme conséquence, on prend le grand risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (LAPW) sont sensibles au choix de E_l . Le cas le plus critique, est celui qui introduit des faux états du cœur

dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de "*bandes fantômes*". Ces dernières sont facilement identifiables; elles ont une petites dispersion, sont hautement localisées dans la sphère et ont le caractère (l) de l'état du cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

2.5 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode (*LAPW*) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* [17,18] et les métaux de transition [19,20]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en **orbitales locales**.

2.5.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW [21]. Une orbitale locale est définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.8)$$

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

Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

2.5.2 La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_α :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in R_\alpha \end{cases} \quad (2.9)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in R_\alpha \end{cases} \quad (2.10)$$

Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base ($APW+lo$) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode ($LAPW+LO$). On utilise ($APW+lo$) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d , atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

2.6 Le concept de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linéarised Augmented Plane Waves)

L'approximation *muffin-tin* a été utilisée fréquemment en 1970 où elle a donné des résultats raisonnables pour les systèmes métalliques. Cependant, pour les solides à liaison covalente, l'approximation *muffin-tin* est une approximation faible qui conduit à grand désaccord avec l'expérience. Alors dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire. Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développées en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \quad \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \quad \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (2.11)$$

2.7 Code de calculs Wien2k:

Une implémentation réussie de la méthode ($FP-LAPW$) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz* [16]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [12], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [14, 13,11], les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules [15].

Le code *Wien2k* est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure 2.9**) tel que :

- **NN** : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

- **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

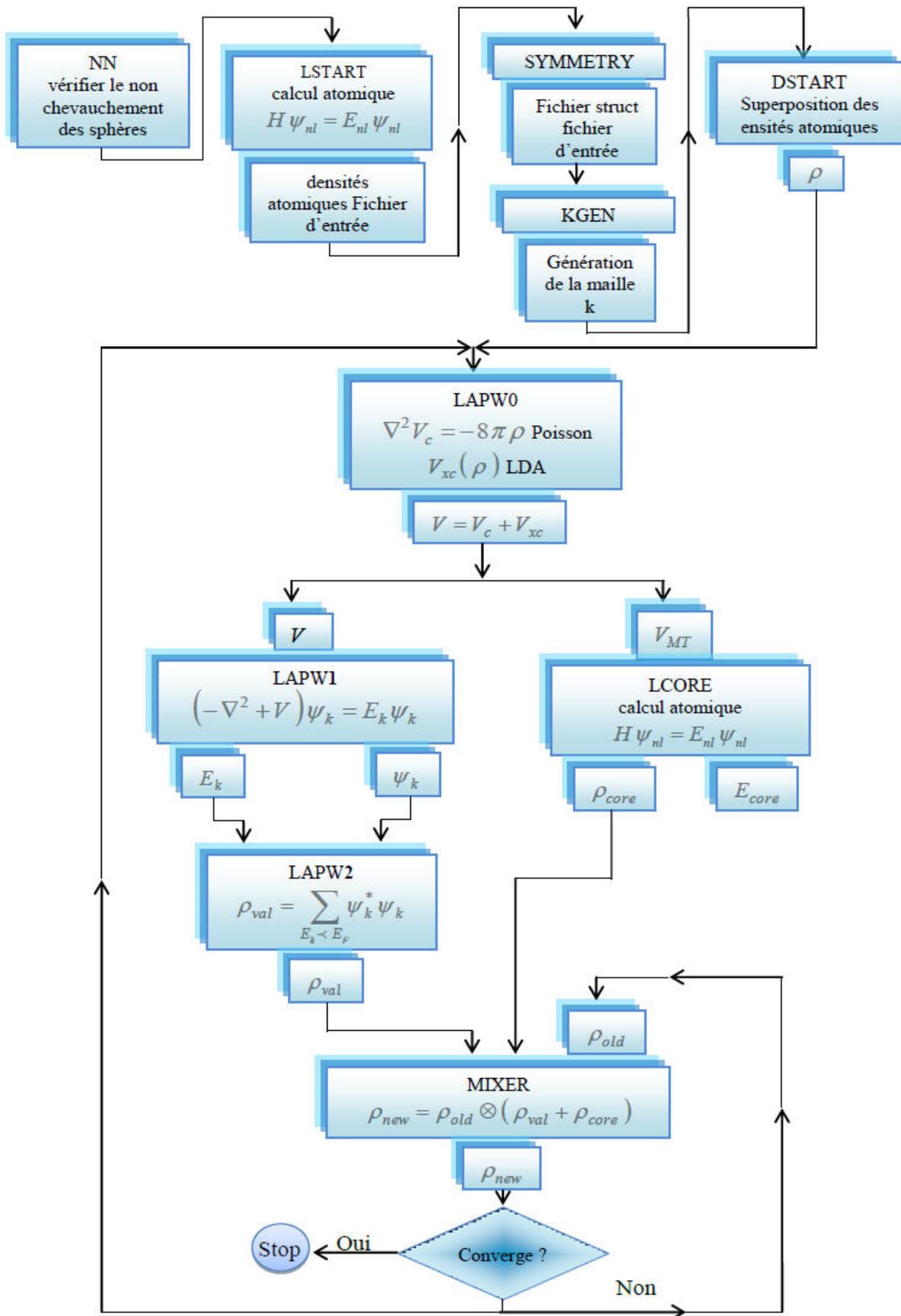


Figure 2.9 : L'organigramme des programmes du code *Wien2k*.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode DFT-LAPW qui l'une des méthodes ab initio les utilisées pour déterminer la structure d'un matériau avec précision, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Cette théorie a été mise en œuvre par le code WIEN pour le calcul des propriétés structurales ceci fait l'objet du chapitre quatre où nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO.

Références :

- [1] M. Mattesini, Proposition et modélisation Ab Initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN, Thèse de Doctorat, université de Bordeaux (2001).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [4] D. D Koelling, G.O. Arbman, J.Phys.F5, 2041(1975).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, Comp. Phys. Comm. 59 (1990) 339.
- [6] D.R Hamann , Phys.Rev.Lett.42,662(1979).
- [7] M .Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [8] D.Singh, *Planes waves, pseudopotentials and the LAPW méthode* (1994).
- [9] D.M.Brink and G.R. Satchler, Angular Moment (Clarendon, Oxford) (1986).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, an 1133 (1965).
- [11] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [13] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [14] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [15] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien 97, Vienna University of Technology, 1997.
[Improved and updated UNIX version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59. 399 (1990).
- [17] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [18] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [19] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [20] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [21] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.

Chapitre 3

Optiques des structures en couches minces et en multicouches

3.1 Les ondes électromagnétiques [1-3]

En 1865, Maxwell formula une grande synthèse de tous les phénomènes électriques et magnétiques, " les équations de Maxwell". En combinant ces équations, il réussit à montrer qu'un champ électrique variable produit un champ électromagnétique variable qui en retour produit un champ électrique variable. Le résultat est une onde qui se déplace à la vitesse de la lumière et qui a toutes les propriétés de la lumière **Figure 3.1.**

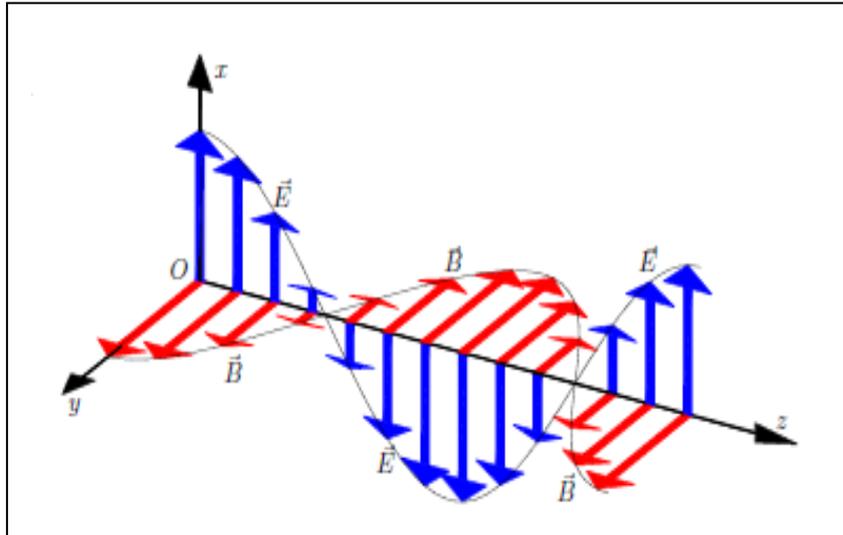


Figure 3.1: Onde électromagnétique

Les équations de *Maxwell* dans le cas le plus général :

$$\overline{\text{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\overline{\text{rot}}(\vec{B}) = \mu(\vec{j} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \quad (3.2)$$

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (3.3)$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0 \quad (3.4)$$

\vec{E} est le Champ électrique, \vec{H} est le champ magnétique. L'induction magnétique est défini par $\vec{B} = \mu\vec{H}$

avec : $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ (3.5)

$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$ (3.6)

où

- ε_0 : permittivité diélectrique du vide

- ε_r : permittivité diélectrique du milieu
- μ_0 : perméabilité magnétique du vide
- μ_r : perméabilité magnétique du milieu

3.1.1 Les ondes électromagnétiques dans le vide

Dans le vide et en absence de charges et de courant électrique ($\varepsilon=\varepsilon_0$, $\mu=\mu_0$, $\rho=0$ et $j=0$) les équations de *Maxwell* deviennent :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.7)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B}) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.8)$$

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0 \quad (3.10)$$

Par élimination du vecteur \vec{B} entre les équations (3.7) et (3.8) et après transformation, l'on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B}) \right) = \overrightarrow{\text{rot}} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E})) = \Delta \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{E})) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

Il s'ensuit :

$$\Delta \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.11)$$

De la même manière, l'élimination de \vec{E} donne :

$$\Delta \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.12)$$

Par analogie avec l'équation de propagation d'une onde classique dont l'expression est donnée par :

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial t^2} = 0 \quad (3.13)$$

Les équations (3.11) et (3.12) sont les équations de propagation de l'onde électromagnétique avec la vitesse $v=(\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$.

Les solutions de ces équations sont :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})} \quad (3.14)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})}$$

avec :

- ω : pulsation de l'onde monochromatique ;
- v : vitesse de propagation ($v=c=(\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}=3.10^8$ m/s dans le vide) ;
- \vec{r} : direction de propagation ;
- $\omega=2\pi/T$: (la période de l'onde) ;
- $k_0=2\pi/\lambda_0=2\pi/cT$: vecteur d'onde dans le vide.

Donc, les équations peuvent être formulées comme il suit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})} \quad (3.15)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})}$$

Dans le cas d'une onde plane se propageant suivant la direction \vec{OZ} nous remarquons que :

$$\text{div}(\vec{E}) = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_z}{\partial t} = 0$$

Donc, E_z est une grandeur indépendante de l'espace et du temps, elle ne se propage pas, donc elle est égale à zéro ($E_z=0$). Pour les mêmes raisons déjà évoquée, $B_z=0$, Donc \vec{E} et \vec{B} sont dans le plan normal à la direction de propagation \vec{OZ} (plan d'onde) et en même temps perpendiculaires entre eux.

3.1.2 Les ondes électromagnétiques dans un milieu matériel :

Dans un milieu matériel, l'onde électromagnétique qui s'y propage garde une forme identique à celle que l'on observe dans le vide. Le seul paramètre sujet au changement est sa vitesse de propagation. De ce fait, on distingue deux catégories de milieu matériel où une onde lumineuse puisse généralement se mouvoir :

- milieu transparent.
- milieu absorbant.

3.1.2.1 Milieu isotrope, transparent et homogène

Un milieu matériel non magnétique est caractérisé par sa permittivité ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$) et par sa perméabilité ($\mu = \mu_0$). Les équations de propagations deviennent :

$$\Delta \vec{E} - \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.16)$$

$$\Delta \vec{B} - \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.17)$$

Le raisonnement de la même façon que dans le vide, donne la vitesse de propagation de l'onde :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.18)$$

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (3.19)$$

$$\left. \begin{array}{l} \omega = k_0 \cdot c \\ \omega = k \cdot v \end{array} \right\} \Rightarrow k = k_0 \frac{c}{v} = k_0 \cdot n, \quad \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (3.20)$$

Donc, l'effet du milieu de propagation sur l'onde électromagnétique se situe sur la longueur d'onde.

3.1.2.2 Milieu absorbant homogène et isotrope :

Chaque milieu matériel est caractérisé par un indice de réfraction. Celui-ci montre la transparence du matériau ainsi que son pouvoir absorbant.

Un faisceau lumineux se propageant dans un milieu absorbant, voit son intensité diminuée. Cette interaction est appelée "Absorption de la lumière par la matière". L'indice de réfraction est défini comme le rapport de la vitesse dans le vide à la vitesse dans un milieu considéré, soit :

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} = n + ik \quad (3.21)$$

Avec

- n : est la partie réelle de l'indice de réfraction.
- k : est le coefficient d'extinction.

Si l'on considère une onde monochromatique se propageant à la vitesse v dans la direction \vec{r} ,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t - \frac{\vec{r}}{v})}$$

à partir de (3.21), de on a : $\frac{1}{v} = \frac{n}{c} + i \frac{k}{c}$

Il s'ensuit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-\omega \frac{k}{c} \vec{r}} \cdot e^{-i\omega(t - \frac{n}{c} \vec{r})} \quad (3.22)$$

Remarquons d'après la relation qui précède que :

- l'indice de réfraction n agit sur la phase de l'onde qui se propage avec une vitesse $v=c/n$;
- le coefficient d'extinction k affecte l'amplitude de l'onde sous forme d'une atténuation exponentielle : $e^{-\frac{k}{c}r}$ (terme d'amortissement).

3.1.2.3 Le coefficient d'absorption

L'intensité I des radiations est reliée au coefficient d'absorption α par la formule de Beer [3]:

$$I = I_0 e^{-\alpha r} \quad (3.23)$$

D'autre part, on sait en outre que l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré du module du champ électrique E , soit :

$$I \propto E_0^2 . e^{-2\frac{k}{c}r} \quad (3.24)$$

Par comparaison des expressions (3.23) et (3.24), l'on obtient :

$$\alpha = 2\omega \frac{k}{c} = 2 \cdot \frac{2\pi}{T} \frac{k}{c} \Rightarrow \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.25)$$

Le milieu est plus transparent si le coefficient d'absorption α est petit.

- Pour un milieu conducteur homogène et isotrope et en tenant compte de la loi d'Ohm ($j = \sigma E$), les équations de Maxwell s'écrivent dans ce cas :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B}) &= \mu_0 \sigma \vec{E} + \epsilon \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \text{div}(\vec{E}) &= 0 \quad (\text{Milieu globalement neutre}) \\ \text{div}(\vec{B}) &= 0 \end{aligned}$$

En tenant compte de l'égalité : $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{E})) - \Delta \vec{E}$, l'on aura :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E})) &= \overrightarrow{\text{rot}}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \\ \Rightarrow -\frac{\partial(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B}))}{\partial t} &= -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \Rightarrow -\epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \quad (3.26)$$

Remplaçant $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})}$ dans l'équation précédente, il s'ensuit :

$$-\omega^2 \vec{E} + \frac{\sigma}{\varepsilon} (-i\omega) \vec{E} = -\frac{1}{\mu_0 \varepsilon} \frac{\omega^2}{v^2} \vec{E}$$

$$\omega + i \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\omega}{\varepsilon_r} \frac{\tilde{n}^2}{\mu_0 \varepsilon_0 c^2} = \frac{\omega}{\varepsilon_r} (n + ik)^2 = \frac{\omega}{\varepsilon_r} [(n^2 - k^2) + 2ink]$$

Donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = \varepsilon_r = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \end{array} \right. \quad (3.27)$$

$$(3.28)$$

La résolution de ce système donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} n = \left(\frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2} \\ k = \left(\frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2} \end{array} \right. \quad (3.29)$$

$$(3.30)$$

Dans le cas d'un milieu non-conducteur ($\sigma = 0$) :

$$\left. \begin{array}{l} n = \sqrt{\varepsilon_r} \\ k = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \tilde{n} = n$$

L'indice du milieu se réduit à l'indice de réfraction réel n . On conclut, que tout matériau conducteur est nécessairement absorbant et ses propriétés optiques sont complètement définies par $\tilde{n} = n + ik$

3.2 Optique d'un dioptre plan, relations de Fresnel : [4-5]

Lorsqu'une onde électromagnétique arrive à la frontière entre deux milieux d'indices différents, il y a réflexion et réfraction. Les relations de Fresnel permettent d'exprimer les champs électriques \vec{E}_r et \vec{E}_t des ondes réfléchies et transmises en fonction du champ électrique de l'onde incidente \vec{E}_i .

$$r = \frac{E_r}{E_i}$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} \quad (3.31)$$

r et t : coefficients de réflexion et de transmission.

Le champ électromagnétique incident prend deux états de polarisation. La polarisation dite TE (ou s) correspond à un champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence (**Figure 3.2**) tandis que la polarisation dite TM (ou p) correspond à un champ magnétique perpendiculaire au plan d'incidence, donc à un champ électrique contenu dans le plan d'incidence **Figure 3.3**.

3.2.1 En polarisation TE (s)

Pour cette polarisation, le champ électrique est normal au plan d'incidence, de sorte que :

$$E_s^x = H_s^y = 0 \quad (3.32)$$

Les composantes tangentielles des champs dans chaque milieu sont données par :

$$E_s^{y,1} = (E_s^i + E_s^r) \quad (3.33)$$

$$H_s^{x,1} = -(E_s^i - E_s^r) n_1 \cos \theta_1 \quad (3.34)$$

$$E_s^{y,2} = E_s^t \quad (3.35)$$

$$H_s^{x,2} = -E_s^t n_2 \cos \theta_2 \quad (3.36)$$

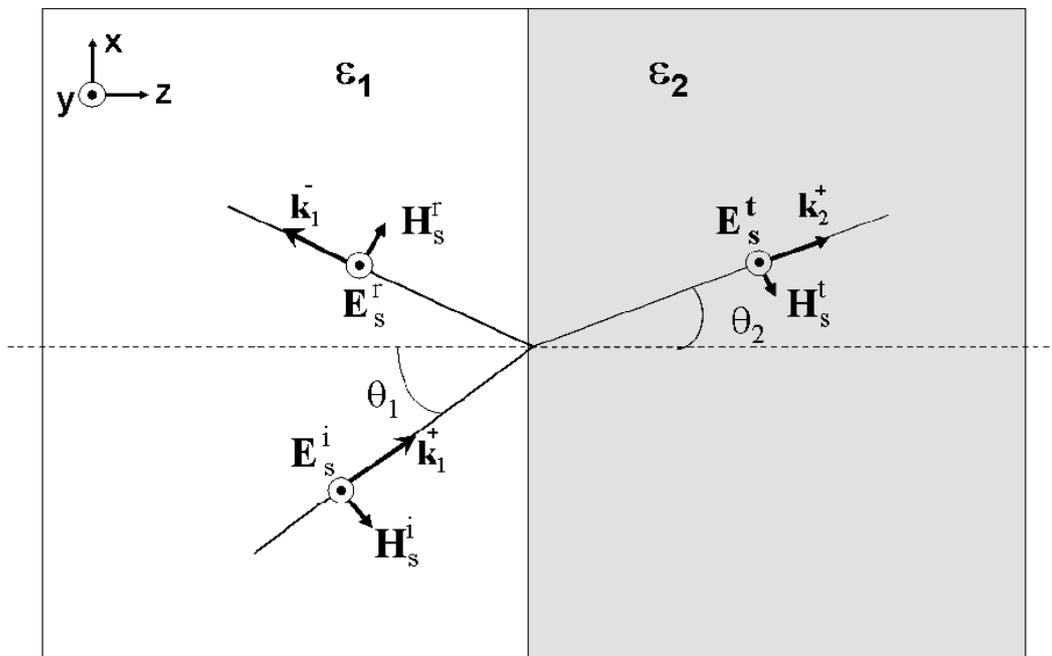


Figure 3.2 : Champ électromagnétique en polarisation s à la traversée d'une interface.

La condition de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à l'interface permet alors d'écrire les équations :

$$E_s^i + E_s^r = E_s^t \quad (3.37)$$

$$H_s^i \cos \theta_1 - H_s^r \cos \theta_1 = H_s^t \cos \theta_2 \quad (3.38)$$

$$H = \frac{n}{\mu c} E, \text{ donc :}$$

$$\begin{aligned} E_s^i + E_s^r &= E_s^t \\ \tilde{n}_1 E_s^i \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 E_s^r \cos \theta_1 &= \tilde{n}_2 E_s^t \cos \theta_2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

En divisant par E_s^i , on aura :

$$1 + r_s = t_s \quad (3.40)$$

$$(1 - r_s) \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_1 = t_s \cdot \tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (3.41)$$

r_{12s} , t_{12s} sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en *mode S*.

Les solutions sont les coefficients de Fresnel:

$$r_{12s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \quad (3.42)$$

$$t_{12s} = \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2 \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_2} = (1 + r_{12s}) \quad (3.43)$$

3.2.2 En polarisation TM (*p*)

Considérons maintenant une onde incidente en polarisation TM, par définition on a alors :

$$E_p^x = H_p^x = 0 \quad (3.44)$$

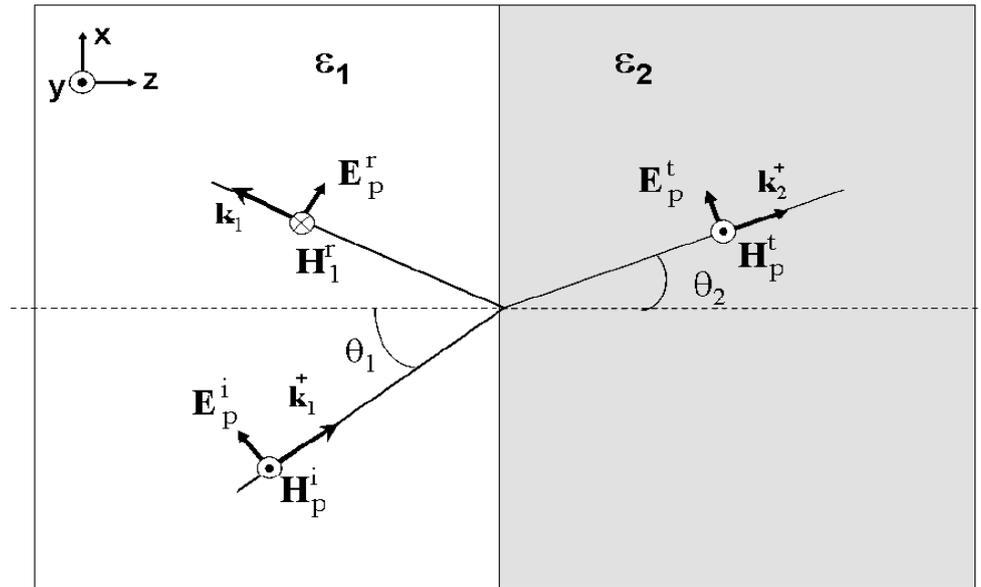


Figure 3.3 : Champ électromagnétique en polarisation p à la traversée d'une interface.

En notant respectivement E_i , E_r et E_t les champs incident, réfléchi et transmis, on obtient les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique :

$$E_p^{x,1} = (E_p^i + E_p^r) \cos \theta_1 \quad (3.45)$$

$$H_p^{y,1} = (E_p^i - E_p^r) n_1 \quad (3.46)$$

$$E_p^{x,2} = E_p^t \cos \theta_2 \quad (3.47)$$

$$H_p^{y,2} = E_p^t n_2 \quad (3.48)$$

La condition de continuité de ces composantes à l'interface permet alors d'écrire les équations suivantes :

$$E_p^{x,1} = E_p^{x,2} \quad (3.49)$$

$$H_p^{y,1} = H_p^{y,2} \quad (3.50)$$

de sorte que, d'après les relations (3.45) à (3.48) :

$$(E_p^i + E_p^r) \cos \theta_1 = E_p^t \cos \theta_2 \quad (3.51)$$

$$(E_p^i - E_p^r) n_1 = E_p^t n_2 \quad (3.52)$$

En considérant le rapport entre ces deux relations :

$$\frac{(E_p^i + E_p^r)}{(E_p^i - E_p^r)} = \frac{n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1} \quad (3.53)$$

ainsi que leur produit :

$$n_1 \cos \theta_1 \left((E_p^i)^2 - (E_p^r)^2 \right) = n_2 \cos \theta_2 (E_p^t)^2 \quad (3.54)$$

on peut alors calculer le rapport du champ réfléchi sur le champ incident :

$$r_{12p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (3.55)$$

De la même manière, le rapport du champ transmis sur le champ incident conduit à :

$$t_{12p} = \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{n_1}{n_2} (1 - r_{12p}) \quad (3.56)$$

r_{12p} , t_{12p} sont les coefficients de Fresnel en réflexion et en transmission de l'interface pour les ondes TM.

3.3 Réponse optique des couches minces et des systèmes multicouches

3.3.1 Formalisme matriciel

Le principe de fonctionnement des systèmes multicouches est basé sur les interférences multiples qu'une onde subit quand elle est réfléchiée par différentes interfaces. Ceci permet à ces systèmes de présenter des propriétés optiques très différentes selon le type d'empilement [9].

Le calcul des propriétés optiques d'un milieu stratifié peut s'effectuer aisément en utilisant un formalisme matriciel initialement introduit par Abélès [6,8]. Cette méthode progressive décrit l'évolution du champ couche après couche en prenant en compte les conditions aux interfaces. Pratiquement le calcul du spectre d'un empilement de couches se résume à de simples multiplications de matrices 2×2 , à raison d'une par couche optique considérée [10].

Dans ce qui suit, nous allons décrire le formalisme permettant de calculer les propriétés optiques d'une structure donnée. Ces calculs sont fondés sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre d'un formalisme matriciel. Ce formalisme est utilisé dans un programme de calcul numérique développé durant ce travail.

3.3.1.1 Matrice de transfert pour une seule couche

L'usage du formalisme de matrice de Transfert permet de déterminer les propriétés optiques de n'importe quelle structure isotrope (une structure peut être une couche mince ou un empilement de couches) [6-11]. Cette méthode repose sur l'étude de la propagation du champ électromagnétique au sein de la structure.

Dans le cas d'un film mince d'indice n_l déposé sur un substrat d'indice n_s . Les deux interfaces présentes vont donner naissance à plusieurs faisceaux réfléchis et transmis. Ces faisceaux vont se recombiner et former des interférences. L'amplitude de l'onde réfléchie est la somme de toutes les ondes créées par réflexions successives en tenant compte du déphasage de l'onde à travers la couche.

Sur la **Figure 3.5**, k_i représente le vecteur d'onde dans la i -ème couche (deux directions du vecteur d'onde sont possibles dans chaque couche : celle avec k_z négatif désignée par le signe «-» et celle avec k_z positif désignée par le signe «+»). Les coordonnées x et y sont fixées et on se place suivant z à travers la structure en couches afin d'énumérer tous les champs rentrant dans le calcul.

E_{i0} est le champ électrique de l'onde incidente (qui se propage avec k_0^-) près de l'interface 0-1. (c-à-d. qui s'éloigne de l'interface) : il s'agit d'une somme de toutes les contributions possibles provenant des réflexions sur toutes les interfaces de la structure.

Ainsi E_{i1} est le champ électrique total avec le vecteur d'onde k_1^- dans le milieu 1 au voisinage de l'interface (0-1) ; E_{i1} est le champ électrique total avec le vecteur d'onde k_1^- dans le milieu 1 au voisinage de l'interface (1-2).

On peut continuer pour les interfaces suivantes et définir le champ de cette façon pour n'importe quel nombre de couches. On introduit la même notation également pour le champ magnétique H .

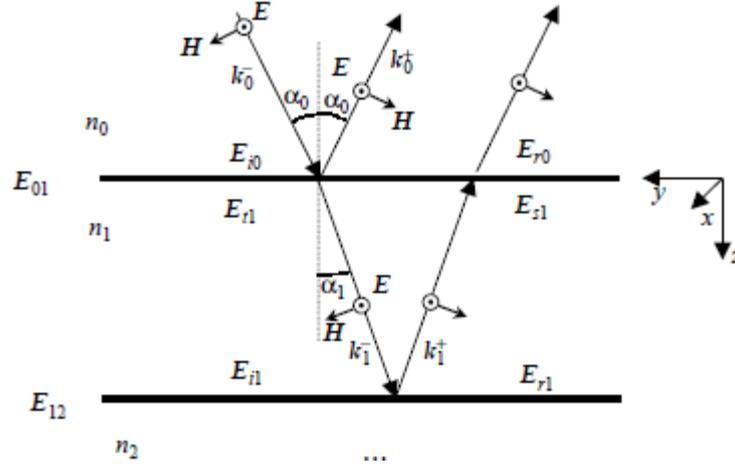


Figure 3.5 : Réflexion de la lumière sur un film mince sur substrat.

Les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique sont continues sur toutes les interfaces mais par contre elles varient à travers les couches. On désigne par E_{01} , E_{02} , ..., (H_{01} , H_{02}) les composantes tangentielles du champ électrique (magnétique) aux interfaces. On cherche une équation qui relie les champs sur les deux interfaces d'une même couche : par exemple, pour la couche 1 :

$$\begin{aligned} E_{01} &= E_{t1} + E_{s1} & E_{12} &= E_{i1} + E_{r1} \\ \eta_0 H_{01} &= (E_{t1} - E_{s1})\gamma & \eta_0 H_{12} &= (E_{i1} - E_{r1})\gamma \end{aligned} \quad (3.81)$$

avec η_0 est l'admittance du vide et

$$\gamma = n_1 \cos \alpha_1 \quad (3.82)$$

Or E_{i1} diffère de E_{t1} uniquement par une différence de phase suite à la propagation à travers la couche :

$$E_{i1} = E_{t1} e^{-i\delta} \quad (3.82)$$

Le déphasage est donné par :

$$\delta = d_1 k_{z1} = d_1 k_z \cos \alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \alpha_1 \quad (3.83)$$

La comparaison est faite sur les champs qui sont susceptibles d'interférer ensemble (c.-à-d). Les champs avec les mes cordonnées x et y), d'où la contribution à la différence de phase du vecteur d'onde effectif suivant $k_{z1} = k \cos \alpha_1$. De la même façon :

$$E_{s1} = E_{r1} e^{+i\delta} \quad (3.84)$$

Cela mène au système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} E_{01} &= E_{t1} + E_{s1} & E_{12} &= E_{i1} + E_{r1} \\ \eta_0 H_{01} &= (E_{t1} - E_{s1})\gamma & \eta_0 H_{12} &= (E_{i1} - E_{r1})\gamma \end{aligned} \quad (3.85)$$

On obtient après élimination de E_{t1} et E_{s1} :

$$\begin{aligned} E_{01} &= \cos \delta E_{12} + \frac{i \sin \delta}{\gamma} (\eta_0 E_{12}) \\ \eta_0 H_{01} &= i \gamma \sin \delta E_{12} + \cos \delta (\eta_0 H_{12}) \end{aligned} \quad (3.86)$$

Les champs E et H aux interfaces (0-1) et (1-2) sont reliés par la matrice d'Abélés :

$$\begin{pmatrix} E_{01} \\ \eta_{01} H_{01} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & \frac{i \sin \delta}{\gamma} \\ i \gamma \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{12} \\ \eta_{01} H_{12} \end{pmatrix} \quad (3.87)$$

Si l'on considère le substrat comme semi-infini, on a $\eta_s = \frac{E_{12}}{H_{12}}$ où η_s est l'admittance du substrat. On peut définir les paramètres B et C de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & \frac{i \sin \delta}{\gamma} \\ i \gamma \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_s \end{pmatrix} \quad (3.88)$$

L'admittance du système « couche-substrat » est donnée par : $Y = \frac{C}{B}$; si l'on connaît cette admittance , le problème est équivalent à celui d'une interface simple.

3.3.1.2 Matrice de transfert pour un système multicouche

A partir de la matrice d'Abélés définie précédemment, nous pouvons calculer les propriétés optiques d'un système quelconque constitué de couches d'indices et d'épaisseurs connus. Considérons un empilement quelconque de N couches de matériaux homogènes et

isotropes à face planes et parallèles (**Figure 3.6**), chaque couche homogène est paramétrée par un indice de réfraction et une épaisseur.

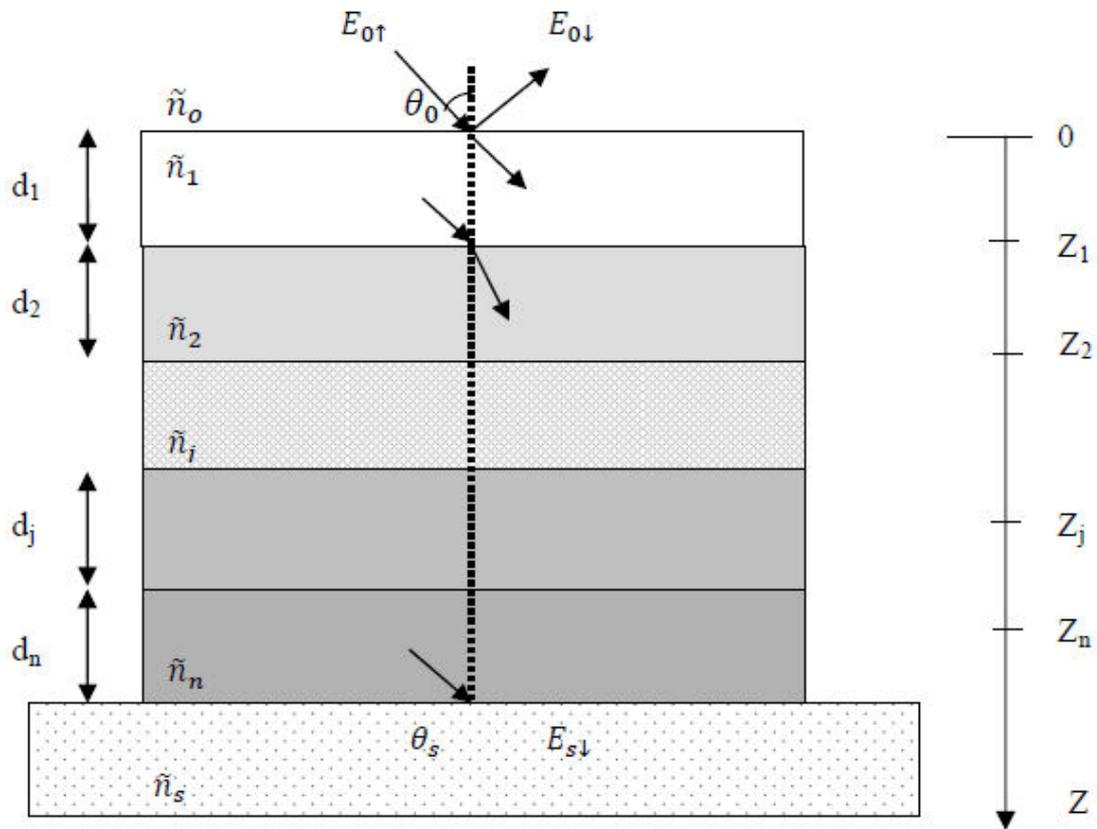


Figure 3.6 : Schéma d'une structure composée de N couches déposée sur un substrat.

Dans cette description, on indiquera par (j), la j^{ième} couche à partir de la surface. Le substrat est considéré comme un milieu semi-infini dont l'indice est connu et noté n_s . Dans ces conditions, deux paramètres sont suffisants pour définir les propriétés optiques d'une couche : son indice complexe de réfraction \tilde{n}_j (donné par l'équation 3.21) et son épaisseur d_j . Quand les matériaux sont dispersifs et absorbants, \tilde{n}_j dépend de la longueur d'onde λ . Cette dépendance devra être prise en compte dans le calcul des propriétés optiques de la structure multicouche

La matrice 2x2 est appelée matrice de transfert de la couche, elle dépend de l'indice de réfraction (n_j), de l'épaisseur (d_j) et de l'angle (α_j). Elle s'écrit aussi :

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_j & \frac{i \sin \delta_j}{\gamma_j} \\ i \gamma_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \quad (3.89)$$

Chaque couche aura sa propre matrice de transfert individuelle M_1, M_2, \dots, M_N :

$$\begin{pmatrix} E_{0i} \\ \eta_{0i} H_{0i} \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_N \begin{pmatrix} E_{N,N+1} \\ \eta_0 H_{N,N+1} \end{pmatrix} \quad (3.90)$$

La matrice de transfert totale de la structure est donnée par le produit de toutes les matrices individuelles des couches. Elle relie les composantes tangentielles du champ électromagnétique de la première interface à celles de la dernière interface. Or les champs à la première interface s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_{0i} &= E_{i0} + E_{r0} \\ \eta_0 H_{0i} &= (E_{i0} - E_{r0}) \gamma_0 \end{aligned} \quad (3.91)$$

Comme la structure est illuminée uniquement d'en haut (par la première interface), le champ près de la dernière interface ne contiendra que la composante transmise par toute la structure E_t :

$$\begin{aligned} E_{N,N+1} &= E_{t,N+1} \equiv E_t \\ \eta_0 H_{N,N+1} &= \gamma_{N+1} E_{t,N+1} \equiv \gamma_t E_t \end{aligned} \quad (3.92)$$

L'équation (3.90) s'écrit ensuite :

$$\begin{pmatrix} E_{i0} + E_{r0} \\ (E_{i0} - E_{r0}) \gamma_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ \gamma_t E_t \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

En respectant l'ordre de la traversée du rayonnement. Les coefficients de transmission $t(\lambda ; \alpha)$ et de réflexion $r(\lambda ; \theta)$ en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence sont alors définis à partir des amplitudes des champs entrant et sortant ou de manière équivalente, à partir des composantes de la matrice de transfert M_N :

$$r = \frac{E_{r0}}{E_{i0}} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_t}{E_{i0}} \quad (3.94)$$

donc,

$$\begin{aligned} r &= \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_t m_{12} - m_{21} - \gamma_t m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_t m_{12} + m_{21} + \gamma_t m_{22}} \\ r &= \frac{2 \gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_t m_{12} + m_{21} + \gamma_t m_{22}} \end{aligned} \quad (3.95)$$

En posant ;

$$B = m_{11} + \gamma_t m_{12} \quad (3.96)$$

$$C = m_{21} + \gamma_t m_{22} \quad (3.97)$$

On aura :

$$r = \frac{\gamma_0 B - C}{\gamma_0 B + C} \quad (3.98)$$

$$t = \frac{2 \gamma_0}{\gamma_0 B + C} \quad (3.99)$$

Finalement d'après les équations (3.73) et (3.78), la transmittance et la réflectivité sont :

$$T = \Re\left(\frac{\gamma_t}{\gamma_0}\right) \cdot t \cdot t^* = \frac{4 \gamma_0 \Re(\gamma_t)}{(\gamma_0 B + C)(\gamma_0 B + C)^*} \quad (3.100)$$

$$R = r \cdot r^* = \left(\frac{\gamma_0 B - C}{\gamma_0 B + C}\right) \left(\frac{\gamma_0 B - C}{\gamma_0 B + C}\right)^* \quad (3.101)$$

Cette équation permet d'évaluer les propriétés de transmission et de réflexion de n'importe quel empilement de couches isotropes sur un substrat.

A noter que :

Polarisation TE : $\gamma_j = n_j \cos \alpha_j$ *et* $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \alpha_j$

Polarisation TM : $\gamma_j = n_j / \cos \alpha_j$ *et* $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \alpha_j$

Incidence normale : $\gamma_j = n_j$ *et* $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j$

Références

- [1] M. Alonso, E. J. Finn, Physique Générale, Champs et Ondes (Tome II), InterEditions, Paris 1977.
- [2] J. Roig, Optique Physique, Propagation – Cohérence - Interférences (Tome I), Masson et C^{ie} 1967.
- [3] J. P. Mathieu, Optique, Optique quantique (Tome II), S.E.D.E.S 1965.
- [4] A. Vapaille, R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Physique et technologie, Dunod Paris 1990
- [5] A. F. Benhabib, A. Hadjadj, Optique physique, cours et problèmes résolus (Tome II), O.P.U 1993.
- [6] Abélès. F. Recherche sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces. *Annales de physique* 1950, Vol.5, p596- 706.
- [7] F. Abelès, Optical properties of solids, North-Holland Publishing Company 1972.
- [8] Born M. and Wolf E., “Principles of Optics”, Pergamon Press, New York, 1970.
- [9] Macleod, H.A. Thin film optical filters, *second edition, Bristol : Adam Hilger Ltd,1986, 513p*
- [10] Dobrowolski J.A. ”Optical properties of films and coatings”, in M. Bass (ed.), *Handbook of Optics*, McGraw-Hill Inc., New York, 1995, vol. 1, § 42.
- [11] Malzac J.P., “Modélisation des systèmes optiques multicouches : application aux filtres accordables et aux miroirs de Bragg”, *Thèse de Doctorat, Université Montpellier II* (1996).

Chapitre 4

**Application de la méthode
FP-LAPW aux matériaux
binaires ZnO, ZnS, CdO,
CdS et CdTe**

4.1 Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV. Tandis que les semiconducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [1]. La **Figure 4.1** présente des valeurs du gap en fonction du paramètre de réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires.

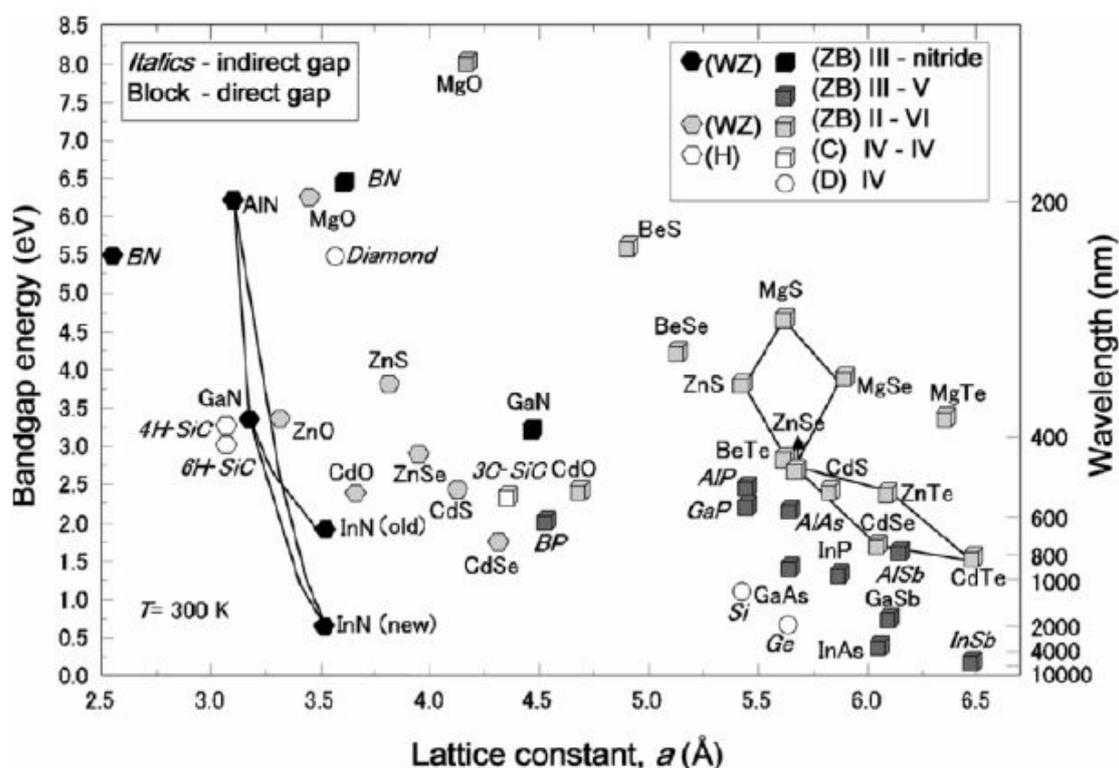


Figure. 4.1 : Energie des gaps, nature du gap (direct ou indirect), et la structure cristalline de semiconducteurs à grand gap, à T=300 K [1].

Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales, électroniques et optiques des composés II-IV, telles que l'Oxyde de Zinc ZnO, le Sulfure de Cadmium CdS, le Sulfure de Zinc (ZnS), le Tellure de Cadmium CdTe et l'Oxyde de Cadmium CdO.

Dans un premier temps nous présentons l'ensemble de nos résultats en les comparant à ceux obtenus par d'autres auteurs et aux valeurs expérimentales. Ce calcul a été effectué par le code Wien 2K basé sur la théorie DFT-FPLAPW dans l'approximation de la densité locale LDA.

4.2 Matériaux et détails de calcul :

Les matériaux que nous avons utilisés pour réaliser nos structures binaires font partie de la famille des II-VI dont le représentant principal est le ZnO, CdO, CdS, ZnS et CdO. Ces matériaux sont restés longtemps marginaux dans le domaine des semiconducteurs à cause de leur large bande gap ainsi la difficulté de maîtrise leurs dopages.

Le ZnO et CdS cristallisent en maille wurtzite de groupe d'espace $P63mc$ [1-2]. Dans cette phase, la cellule unité est un hexagonal qui contient 4 positions atomiques en $(1/3, 2/3, 0)a$ et $(2/3, 1/3, 1/2)a$ pour les atomes du 1^{ère} type et $(1/3, 2/3, \eta u)a$ et $(2/3, 1/3, \eta(u+0.5))a$ pour les atomes du 2^{ème} type, avec $\eta=c/a$; u : le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation (**Figure 4.2.a**). Le réseau réciproque de la structure wurtzite est un réseau hexagonal (**Figure 4.3.b**).

Le ZnS et CdTe cristallisent dans la structure Zinc Blende (ZB) (Sphalérite), dans cette phase, la cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la **Figure (4.2.b)**. Les atomes du type II sont situés en $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$; de groupe d'espace $F43m$. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La **Figure(4.3.a)** représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende.

L'oxyde de cadmium CdO cristallise dans la structure Rock Salt (NaCl noté par B₁) (**Figure 4.2.c**), elle est formé à partir de couple d'atomes : l'un des deux est de type métallique (il perd un ou des électrons lors de la formation du solide, c'est le cas de fait Cd), alors que l'autre est très avides de d'électrons « très électronégatif » 'antimétalique' c'est le cas de l'oxygène.

Le nombre d'ions Cd⁺ est égal au nombre d'ions O⁻. Dans la structure Rock Salt, chaque ions Cd⁺ est entouré de 6 ions O⁻ disposés en octaèdre. De même autour de chaque ions O⁻, on trouve 6 ions Cd⁺. Cette disposition répétée des millions de fois, conduit à un cristal de

forme cubique. Les ions Cd^+ occupent les sommets et les centres des faces d'un cube. Il en est de même pour les ions O^- , la cellule unité est un cubique qui contient 2 positions atomiques en $(0,0,0)a$ et $(1/2,1/2,1/2)a$.

Nous avons effectué des calculs non relativistes en utilisant la méthode FP-LAPW [3]. Une application réussie de cette méthode est représentée par le code Wien2k [4] (utilisé dans ce travail). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale de (LDA), paramétrée par Perdew et Wang [5]. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin-tin, le développement radial en (l) du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à $K_{\max} = 7 / R_{\text{mt}}$ (ou R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin).

Pour ZnO, ZnS, CdS et CdTe nous avons pris les valeurs des rayons muffin-tin 2, 1.6, 2.4, 2.0 et 2.6 Bohr pour le Zn, O, Cd, S et Te, respectivement.

Pour les quatre composés ZnO et CdS 24 points spéciaux ont été utilisés dans la zone irréductible de Brillouin pour les phases wurtzite, zinc blende et rocksalt. Avec un choix d'une énergie de séparation entre électrons de cœur et de valence de -7 Ry, il résulte une configuration électronique pour chacun des atomes en présence conforme à celle donnée dans le **Tableau 4.4**.

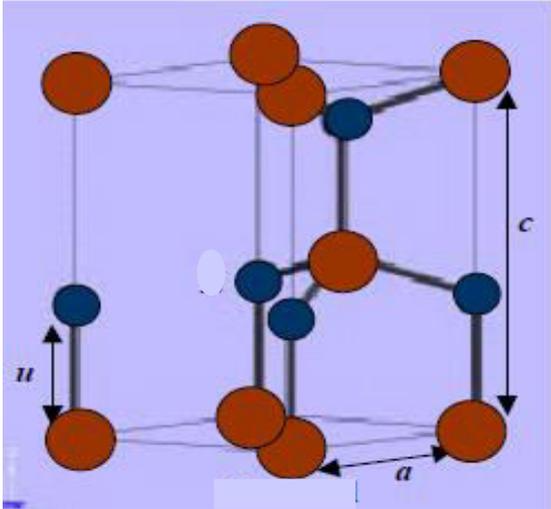


Fig. 4.2.a : Structure cristalline Wurtzite

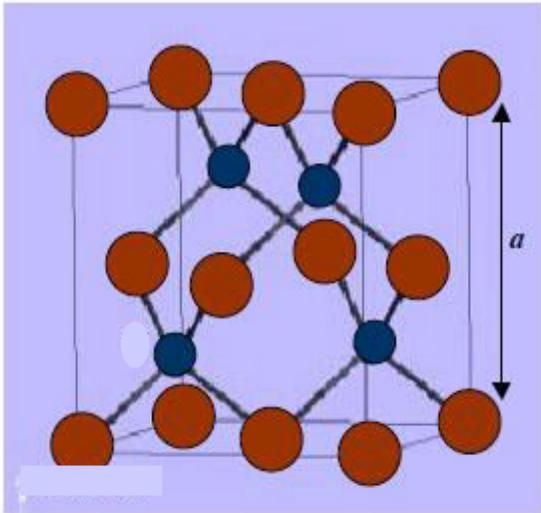


Fig. 4.2.b : Structure cristalline Zinc blende

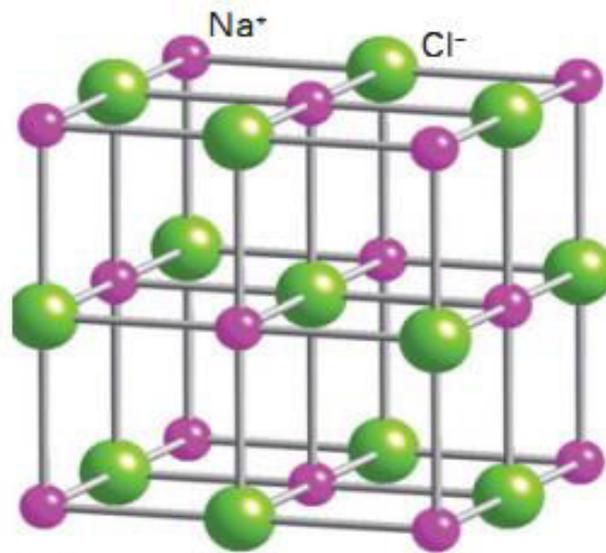


Fig. 4.2.c : Structure cristalline Rocksalt

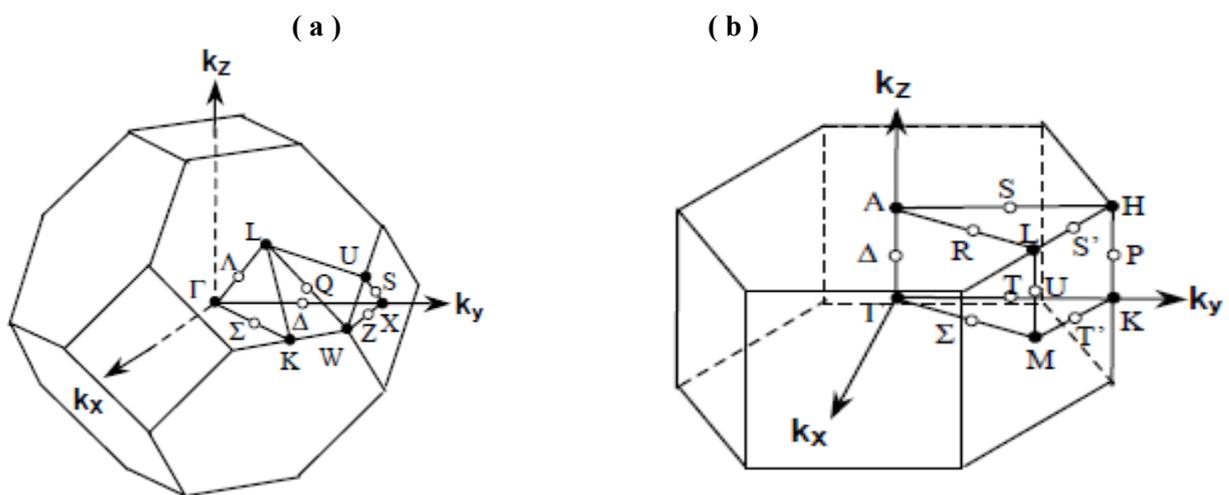


Figure 4.3: Première zone de Brillouin: (a) des structures cubiques, (b) des structures hexagonales

L'optimisation structurale de nos matériaux en phase wurtzite s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V . Dans premier temps on procède la détermination de paramètre interne u à l'équilibre pour un volume et un rapport c/a . Une fois u calculé, on optimise le rapport c/a pour obtenir c/a à l'équilibre, l'optimisation du volume se fait une fois u et c/a optimisés. Par contre pour la structure rocksalt et zinc blende on optimise que le paramètre du réseau a pour trouver le volume d'équilibre.

Dans nos calculs, l'optimisation des paramètres structuraux nécessite la détermination de l'état fondamental, ainsi le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge au moins de $1mRyd$. Dans nos calculs, en moyenne 7 itérations sont nécessaires pour atteindre la convergence.

4.3 Propriétés structurales :

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [6] :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1}{B' - 1} \right] + cste \quad (4.1)$$

V_0 : Le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(a^3)$, par l'équation :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (4.2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.3)$$

Et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (4.4)$$

Dans l'équation précédente, les paramètres qui la composent signifient :

- V : volume de la maille à une énergie donnée E .
- V_0 : volume de l'équilibre correspondant à celui de l'état fondamental.
- E_0 : énergie minimale correspondant au volume de l'équilibre V_0 .
- B : module de compressibilité.
- B' : dérivé du module de compressibilité.

Le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant la LDA. Pour la structure wurtzite, l'optimisation s'effectue en trois étapes :

- On calcule le paramètre interne en fonction du volume, après ajustement en utilisant une équation polynomial (degré 2) on remarque que ce dernier, est en bon accord par rapport aux résultats expérimentaux et d'autres calculs théoriques [9,10].
- Ensuite on injecte ce paramètre interne et on trace la courbe énergie en fonction du rapport c/a à volume constant. après ajustement on peut déterminer le rapport c/a correspondant au minimum d'énergie.
- on trace la courbe d'énergie en fonction du volume. L'ajustage du type Murnaghan permet d'avoir le volume optimal V_0 pour les deux matériaux ZnO et CdS (**Figures 4.4 et 4.5**, respectivement).

L'optimisation structurale des matériaux ZnS et CdTe dans la phase zinc blende et CdO dans la phase rocksalt est simple, car on n'a que le paramètre du réseau (a) à optimiser. Cette optimisation s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V pour les trois matériaux ZnS, CdTe et CdO (**Figures 4.6, 4.7 et 4.8**, respectivement).

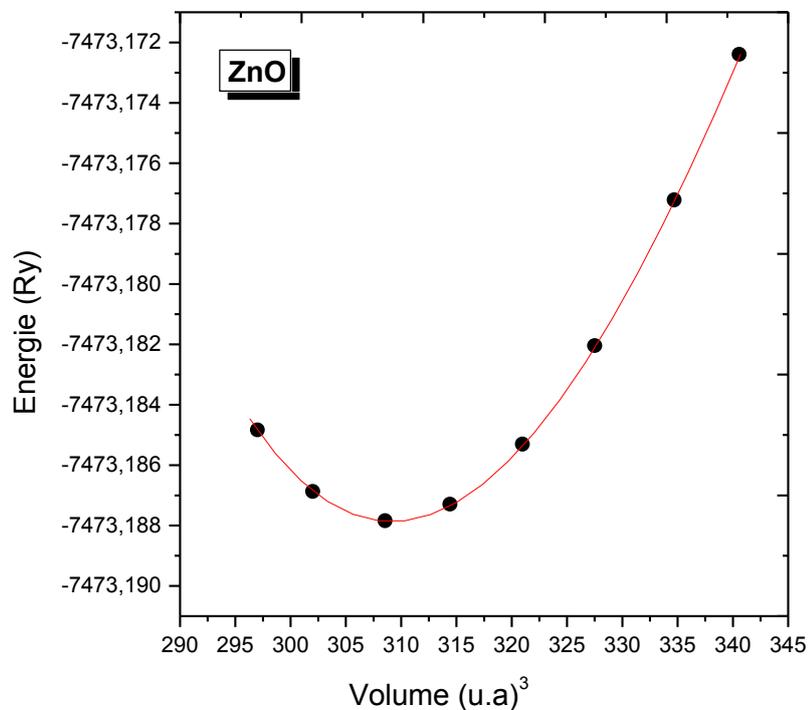


Figure 4.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnO.

On a reporté les valeurs calculées des paramètres structurales, la constante du réseau à l'équilibre a , le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B , ainsi que sa dérivé B' pour ZnO et CdS (**Tableau 4.1**) dans la structure wurtzite, ZnS et CdTe dans la structure zinc blende (**Tableau 4.2**), et CdO dans la structure rocksalt (**Tableau 4.3**), comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Pour les deux composés ZnO et CdS dans la structure wurtzite, ZnS et CdTe dans la structure zinc blende et CdO dans la structure rocksalt.

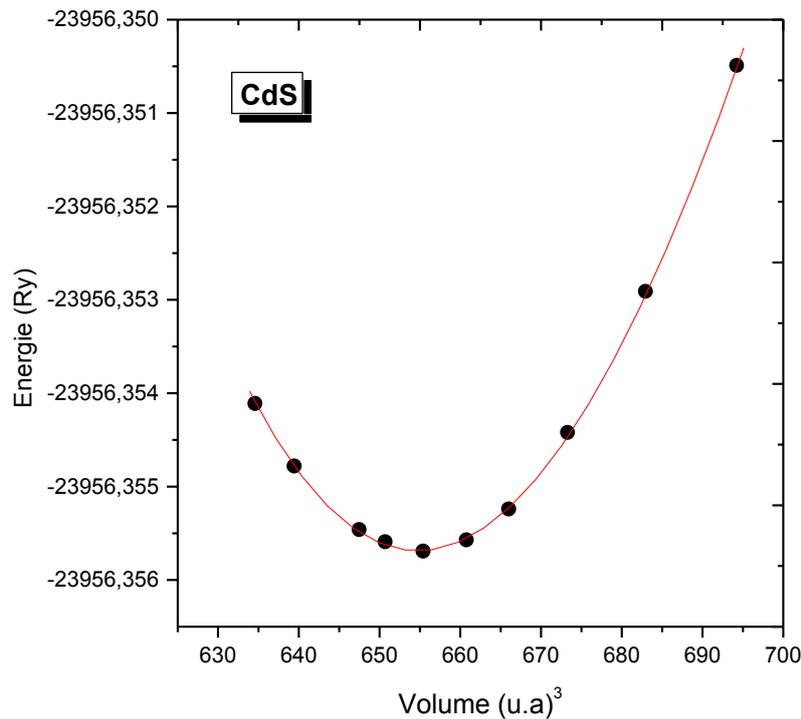


Figure 4.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdS.

Tableau 4.1 : Les paramètres du réseau a , $c(A^\circ)$, le rapport c/a , les paramètres internes u , les modules de compressibilité $B(GPa)$, leurs dérivées B' , du ZnO et CdS dans la structure wurtzite. Les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

Matériau	Référence	a	c	c/a	u	B(GPa)	B'
ZnO	Présent	3.196	5.160	1.614	0.3784	166	4.341
	Exp.	3.249 ^a	5.206 ^a	1.602 ^a	0.383 ^a	142 ^a	3.6 ^a
		3.250 ^b	5.204 ^b	1.6018 ^b	0.385 ^b	183 ^b	4 ^b
	Théorie	3.199 ^c	5.159 ^c	1.613 ^c	0.379 ^c	162.3 ^c	4.05 ^c
		3.25 ^d	5.2 ^d	1.61 ^d	0.38 ^d	165.92 ^d	4.74 ^d
	3.249 ^e	5.2 ^e	1.602 ^e	0.345 ^e	125 ^e	4.6 ^e	
CdS	Présent	4.108	6.679	1.626	0.378	72.17	4.10397
	Exp	4.142 ^f	6.721 ^f	1.623 ^f	-	-	-
		4.130 ^g	6.726 ^g	1.623 ^g	-	-	-
	Théorie	4.075 ^h	6.614 ^h	-	-	72.4 ^h	-
		4.13 ⁱ	6.74 ⁱ	-	-	-	-

^a Ref [7], ^b Ref [8], ^c Ref [9], ^d Ref [10], ^e Ref [11],

^f Ref [12], ^g Ref [13], ^h Ref [2], ⁱ Ref [14],

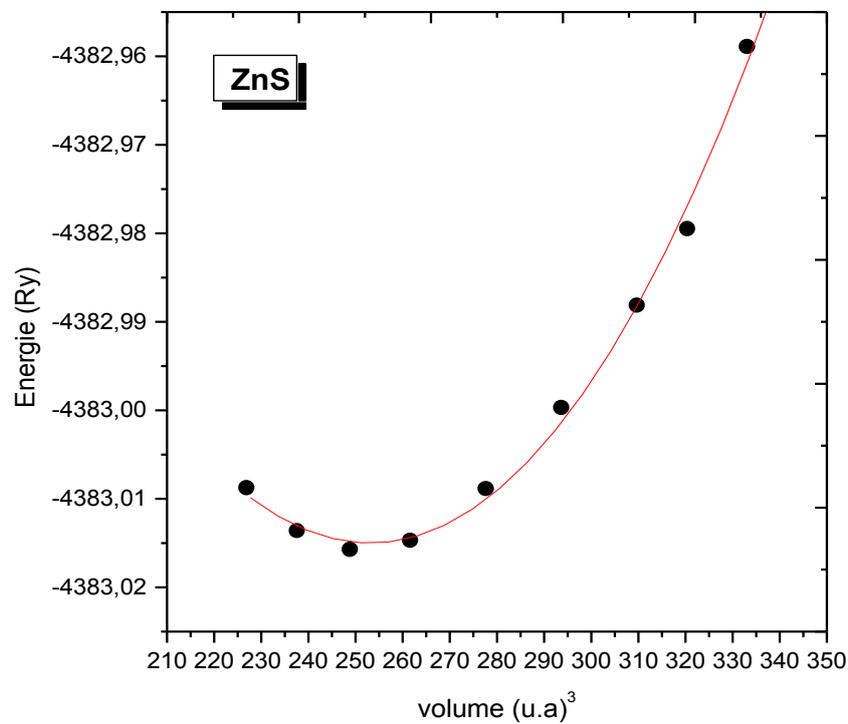


Figure 4.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnS.

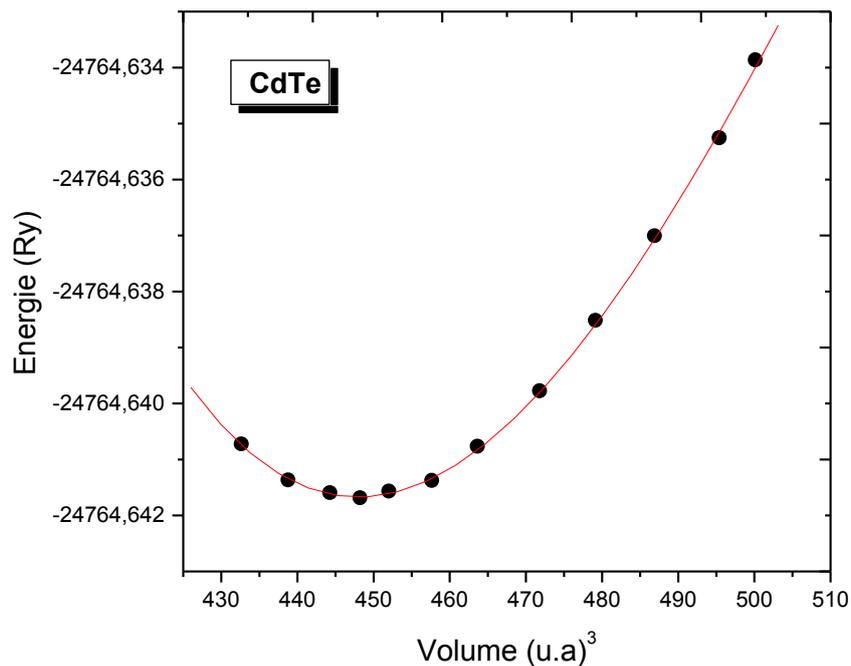


Figure 4.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdTe.

Tableau 4.2 : Les paramètres du réseau $a(\text{Å})$, les modules de compressibilité $B(\text{GPa})$, leurs dérivées B' , du ZnS et CdTe dans la structure zinc blende, Les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

Matériau	Référence	a	$B(\text{GPa})$	B'
ZnS	Présent	5.31	81.2	4.45
	Exp.	5.41 ^a	78.0 ^a	4.63 ^a
	Théorie	5.39 ^b	82.0 ^b	4.2 ^b
		5.417 ^c	81.8 ^c	3.6 ^c
		5.339 ^d	93.12 ^d	4.63 ^d
CdTe	Présent	6.443	46.3	4.5
	Exp.	6.481 ^a	44.5 ^a	6.4 ^a
	Théorie	6.48 ^e	48.94 ^e	4.47 ^e
		6.421 ^f	46.179 ^f	4.6 ^f
		6.44 ^g	46.6 ^g	4.9 ^g

^a Ref [14], ^b Ref [15], ^c Ref [16], ^d Ref [17], ^e Ref [18], ^f Ref [19], ^g Ref [20].

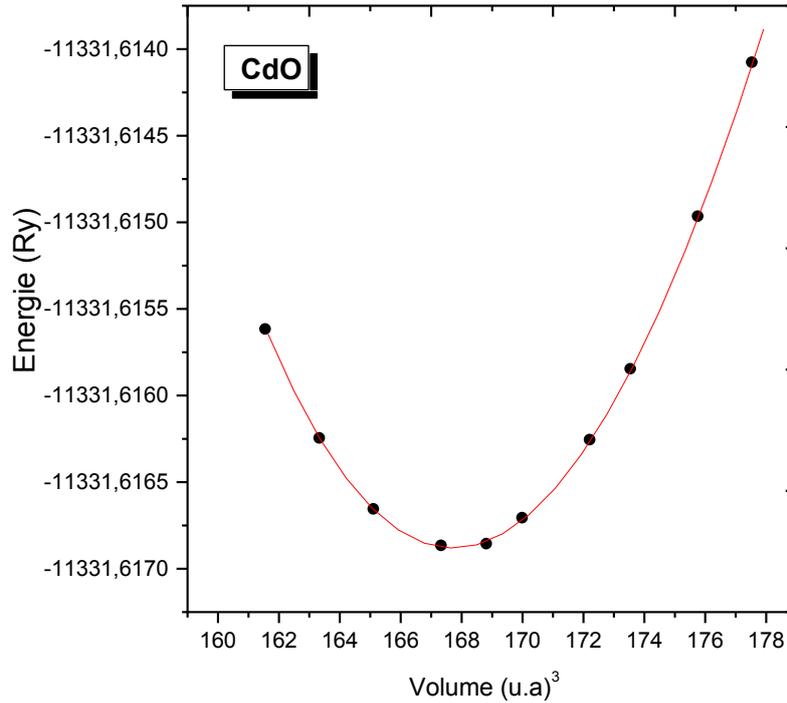


Figure 4.8: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdO.

Tableau 4.3 : Constante de réseau $a(A^\circ)$, , module de compressibilité B , ainsi que sa dérivée B' par rapport à la pression pour CdO.

Matériau	Référence	a	$B(GPa)$	B'
CdO	Présent	4.653	163	4.89
	Exp.	4.77 ^a	150 ^a	4.13 ^a
		4.695 ^b	-	-
		Théorie	4.77 ^c	130 ^c
		4.65 ^d	172 ^d	-
		4.78 ^d	152 ^d	-

^a Ref [21], ^b Ref [22], ^c Ref [23], ^d Ref [24],

D'après les **Tableaux (4.1, 4.2 et 4.3)**, on remarque que les paramètres du réseau de nos composés binaires sont sous estimés par rapport aux données expérimentales, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du

paramètre de maille. Au contraire, l'approximation GGA surestime le paramètre de réseau de 0.4% et ils sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques.

Les calculs du module de compressibilité des composés étudiés sont surestimés par rapport aux données expérimentales et théoriques et ils restent toutefois en bon accord avec d'autres résultats obtenus par la LDA (voir les **Tableaux 4.1-4.3**).

4.4 Propriétés électroniques

4.4.1 Structure de bandes :

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus dans l'étape précédente. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Les **Figures 4.9- 4.11**, représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associées aux structures wurtzite, zinc blende et rocksalt respectivement pour nos composés binaires.

Nous avons calculé la structure de bande en utilisant la LDA. On a traité les orbitales $2s$, $2p$ de l'oxygène, les orbitales $3s, 3p$ du Soufre et les orbitales $3d, 4s$ et $4p$ du Zinc, $4d$ et $5s$ du cadmium, les orbitales $4d, 5s, 5p$ du tellure comme des états de valence et tout le reste comme des états du cœur, comme l'illustre le **Tableau 4.4**.

Atomes	Electrons de cœur	Electrons de valence
O	[He]	$3s^2, 3p^4$
S	[Ne]	$3s^2, 3p^4$
Zn	[Ar]	$3d^{10}, 4s^2$
Cd	[Kr]	$4d^{10}, 5s^2$
Te	[Kr]	$4d^{10}, 5s^2, 5p^4$

Tableau 4.4 : Configuration électronique des atomes.

Récemment Lee et al.[25], ont constatés que pour les semiconducteurs II-VI, le traitement des électrons d comme des états de valence modifie les propriétés des ces systèmes près du maximum de la bande de valence, ces effets impliquent les résultats suivant :

- Une réduction dans l'énergie de gap et l'énergie cohésive ;
- Une augmentation des paramètres du réseau d'équilibre ;
- Une modification de la distribution de charge des systèmes II-VI.

Dans le **Tableau 4.5** on donne les valeurs calculées des bandes interdites $E_g(eV)$, pour ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO ; les résultats sont comparés aux données expérimentales ainsi qu'à ceux obtenus par d'autres approches numériques.

Référence	ZnO	CdS	ZnS	CdTe	CdO
	Wurtzite	Wurtzite	Zinc Blende	Zinc Blende	Rocksalt
	E_g	E_g	E_g	E_g	E_g
Présent	0.90	1.1	2.0	0.53	0.43
Exp.	3.30 ^a	2.93 ^g , 2.42 ^{g'}	3.80 ^k	1.50 ^q , 1.60 ⁿ	0.84 ^t , 1.09 ^t
	3.44 ^b	2.44 ^h , 2.48 ^{h'}	3.78 ⁱ	1.48 ^o	0.55 ^u , 2.45 ^{z'}
Théorie	0.93 ^c	1.12 ^v	2.30 ^l	0.56 ^p	0.47 ^v
	0.91 ^d	2.50 ^j	2.16 ^m	0.48 ^q , 0.68 ^q	0.50 ^w , 0.63 ^z
	3.34 ^e , 3.44 ^f			1.50 ^r , 1.88 ^s	-0.6 ^x , 2.86 ^z 2.0 ^x

Tableau 4.5 : Les valeurs calculées des bandes interdites $E_g(eV)$

^a Ref [8], ^b Ref [26], ^c Ref [27], ^d Ref [2], ^e Ref [28], ^f Ref [29],

^gRef [30], ^{g'}Ref [68], ^h Ref [31], ^{h'}Ref [55], ⁱRef [14], ^jRef [32], ^kRef [33], ^lRef [17],

^mRef [34], ⁿRef [35], ^o Ref [36], ^p Ref [19], ^qRef [37], ^rRef [38], ^sRef [18],

^tRef [39], ^uRef [40], ^vRef [41], ^wRef [23], ^xRef [24], ^y[49], ^z[50], ^{z'}[51],

Les **Figures (4.9) (4.10) et (4.11)** montrent les structures de bandes calculées ont été mené le long d'un parcours des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour nos composées binaires ZnO et CdS (**Figures 4.10**) dans la structure wurtzite, ZnS et CdTe (**Figures 4.11**) dans la structure zinc blende et CdO (**Figure 4.9**) dans la structure rocksalt.

Une première comparaison entre les structures de bandes pour l'ensemble des cinq semi-conducteurs étudiés et Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction.

On constate sur les **Figures (4.10) et (4.11)** au point Γ où $k=0$ de l'espace réciproque, un minimum d'énergie de la bande de conduction et un maximum d'énergie de la bande de valence, ce qui fait que les quatre matériaux ZnO, CdS, CdTe et ZnS sont des semiconducteurs à bande interdite direct d'une énergie d'environ: 0.90, 1.1, 2.0, 053 eV pour

ZnO, CdS, ZnS et CdTe respectivement, la taille du gap a souvent été associée à la présence des états d dans ces matériaux.

Nos résultats théoriques sont généralement en bon accord avec ceux obtenus auparavant par d'autres auteurs (**Tableau 4.5**). Cependant, les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, cette différence qui est attribuée à la forme simple de l'approximation LDA et quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisée dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [47]. Afin de surmonter cet inconvénient Fleszar et Hanke ont utilisé l'approche ab initio GW (quasi-particule) [48] dans laquelle le système est décrit par la fonction de Green déduite de l'équation de Dyson. L'énergie propre (self-energy) correspondante à celle de l'échange-corrélation est quant à elle, non-locale et dépendante de l'énergie. Cette approche permet une nette amélioration des résultats

Pour le composé CdO, dans la structure rocksalt où les cations sont placés dans des sites interstitiels octaédrique, la structure de bande calculées semblable à d'autre calculs théoriques [11,21] dans cette structures la bande interdite est indirect avec le maximum de la bande de valence au point L, et le maximum de la bande de conduction au point Γ , les états $4d$ du cadmium pousse les états $2p$ d'oxygène vers le haut ce qui signifie une réduction d'énergie de gap qui est égale 0.43 eV, il est en accord avec des valeurs expérimentales et théoriques [39,38,41,23] respectivement. La **Figure 4.9** montre aussi, l'existence d'un second gap direct, localisé au point Γ , présente une valeur de 2.46 eV. Cette valeur est proche de celle obtenue par la méthode pseudo-potentiel avec échange écranté (Screened Exchange) et la valeur expérimentale [50,51], respectivement.

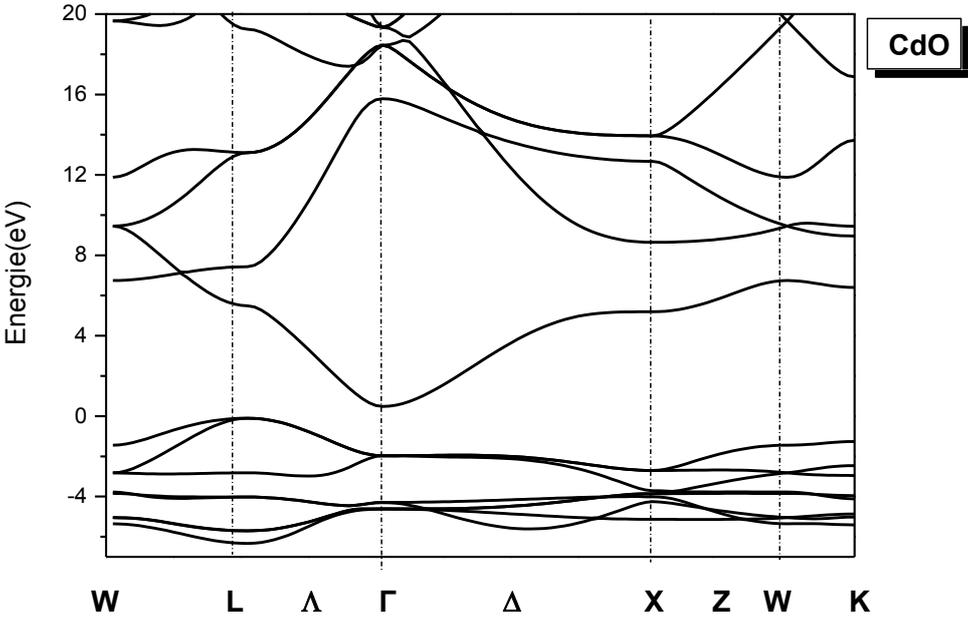


Figure 4.9 : Structure de bandes de CdO.

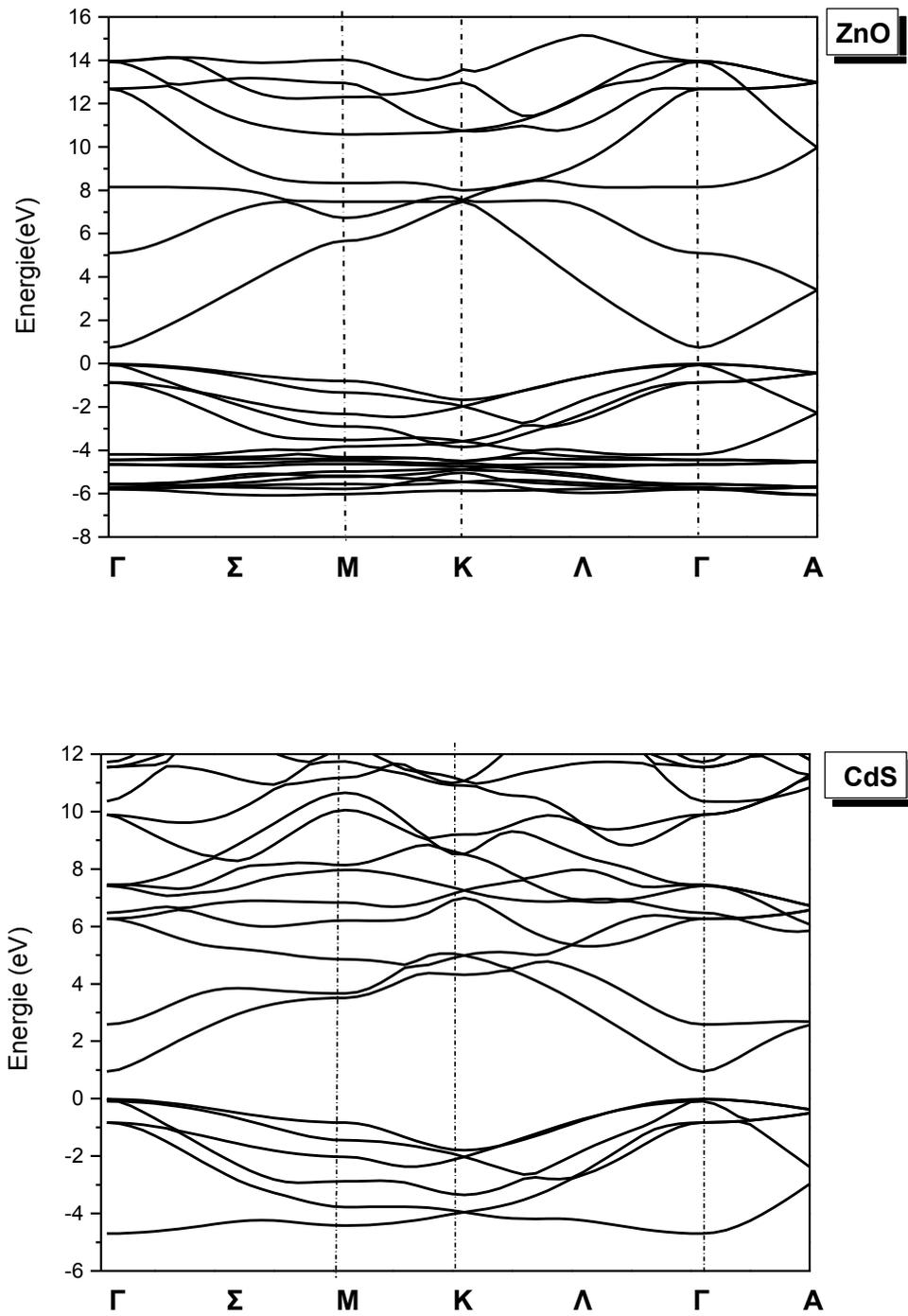


Figure 4.10: Les Structures de bandes de ZnO et CdS.

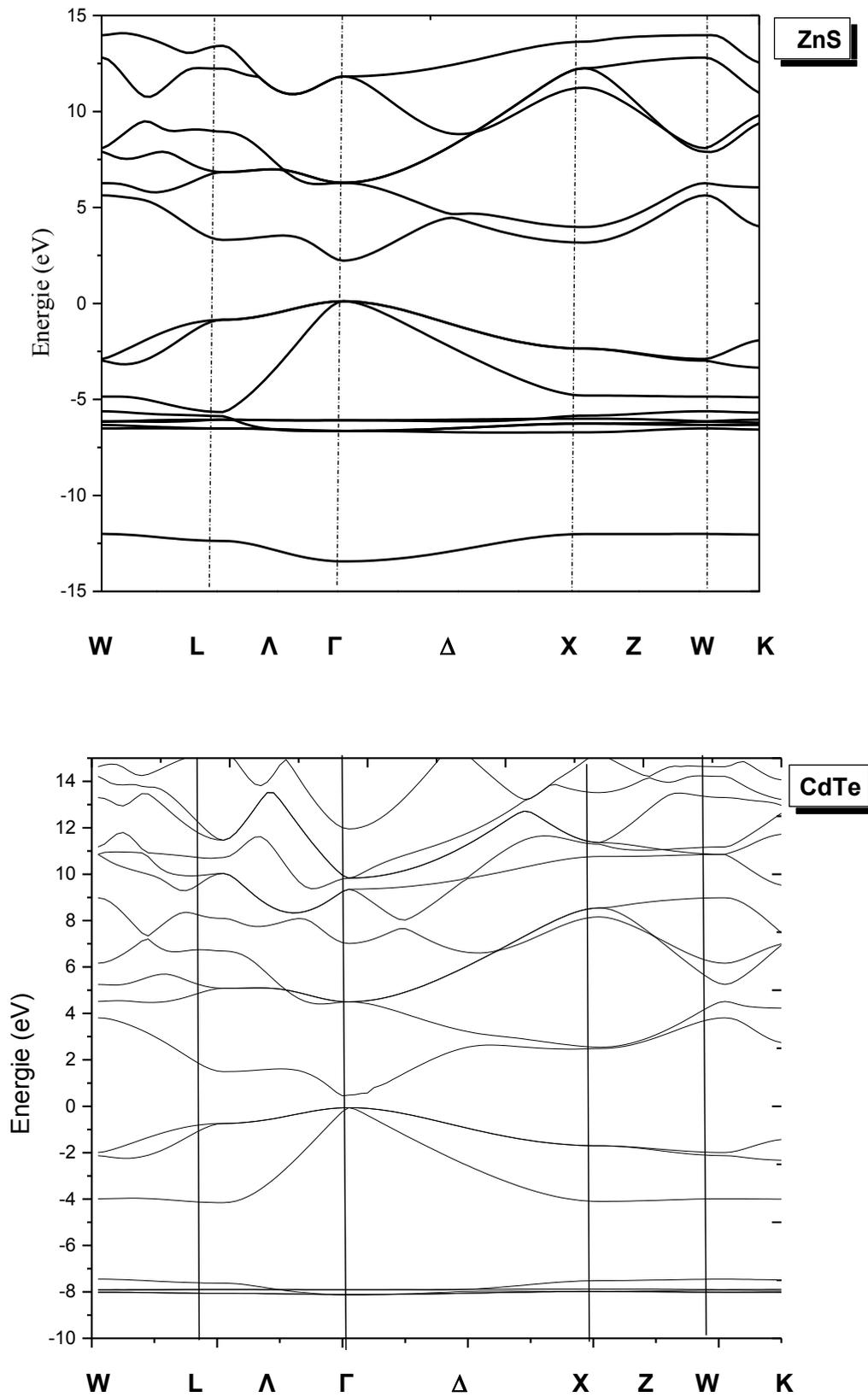


Figure 4.11: Les Structures de bandes de ZnS et CdTe.

4.5 Propriétés optiques :

4.5.1 Fonction diélectrique :

Beaucoup des propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont liées à la structure de bande des solides cristallins. La plupart d'entre elles peuvent être dérivées de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ par une relation appropriée.

Une connaissance des indices de réfraction et des coefficients d'absorption des matériaux semiconducteurs II-VI tel que (ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO) est importante pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore dans les fenêtres électrochromiques.

Le calcul de la fonction diélectrique d'un matériau à partir des fonctions d'ondes et des énergies correspondantes est généralement comme suit : [42, 43]

- Calcul de la probabilité de transition entre la bande de valence et la bande de conduction.
- Calcul de la densité d'états conjointe. Rappelons que ce paramètre mesure la densité des états pleins et des états vides qui se caractérisent par une différence d'énergie identique.
- Calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 .
- Calcul de la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 par application de la relation de dispersion de Kramers-Kronig sur le paramètre ε_2 .

Connaissant les deux parties de la fonction diélectrique, on est finalement en mesure de remonter à toutes les constantes optiques du matériau. La partie imaginaire qui est la première grandeur optique calculable de la fonction diélectrique est donnée par [44,45] :

$$\varepsilon_2^j(\omega) = \frac{e^2}{m^2 \omega \pi} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3 K \left| \langle vK | -i\hbar \partial_j | cK \rangle \right|^2 f_v^k (1 - f_c^k) \delta(E_V^K - E_c^k - \hbar\omega) \quad (4.1)$$

Avec :

E_c, E_V : L'énergie propre de conduction et de valence.

$f_v = 1, f_c = 0$: Les nombres d'occupations à la température ambiante.

La partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ est déterminé à partir de $\varepsilon_2(\omega)$, elles sont liées par la relation de Kronig –Kramers [46] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.2)$$

La fonction $\varepsilon(\omega)$ a été calculé jusqu'à 14eV. L'indice de réfraction complexe et donné par :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4.3)$$

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (4.4)$$

avec $\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (4.5)$

et $\varepsilon_2(\omega) = 2 n(\omega) k(\omega) \quad (4.6)$

Dans le cas général, la fonction diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.7)$$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ sont des tenseurs $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ et $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$. Pour une structure cubique on a :

$$\varepsilon_{xx}(\omega) = \varepsilon_{yy}(\omega) = \varepsilon_{zz}(\omega) \quad (4.8)$$

Comme cité précédemment la LDA dans le schéma de la DFT est toute indiquée pour le calcul des propriétés structurales. Elle s'avère toutefois moins indiquée pour le calcul des propriétés électroniques puisqu'elle sous estime le gap de l'ordre de 50% (des corrections doivent être établie pour pallier à cette carence) et ceci a également une incidence direct sur le calcul des propriétés optiques et en particulier les transitions d'interbandes.

Les calculs des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été réalisés en utilisant 24 points spéciaux dans la zone de Brillouin, sont présentés dans les **Figures (4.12), (4.13) et (4.14)** pour les cinq composés binaires.

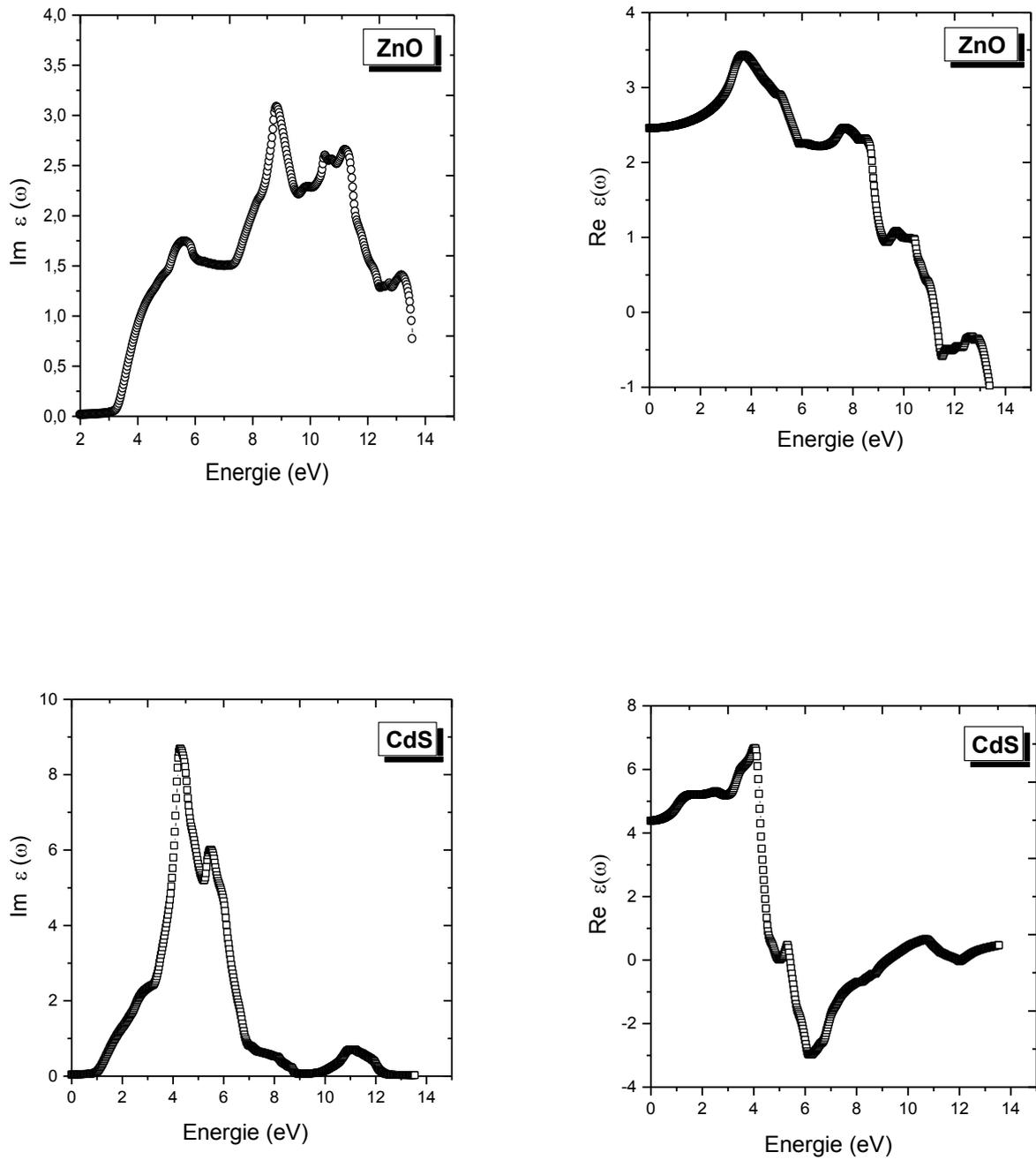


Figure 4.12 : La fonction diélectrique des matériaux ZnO et CdS.

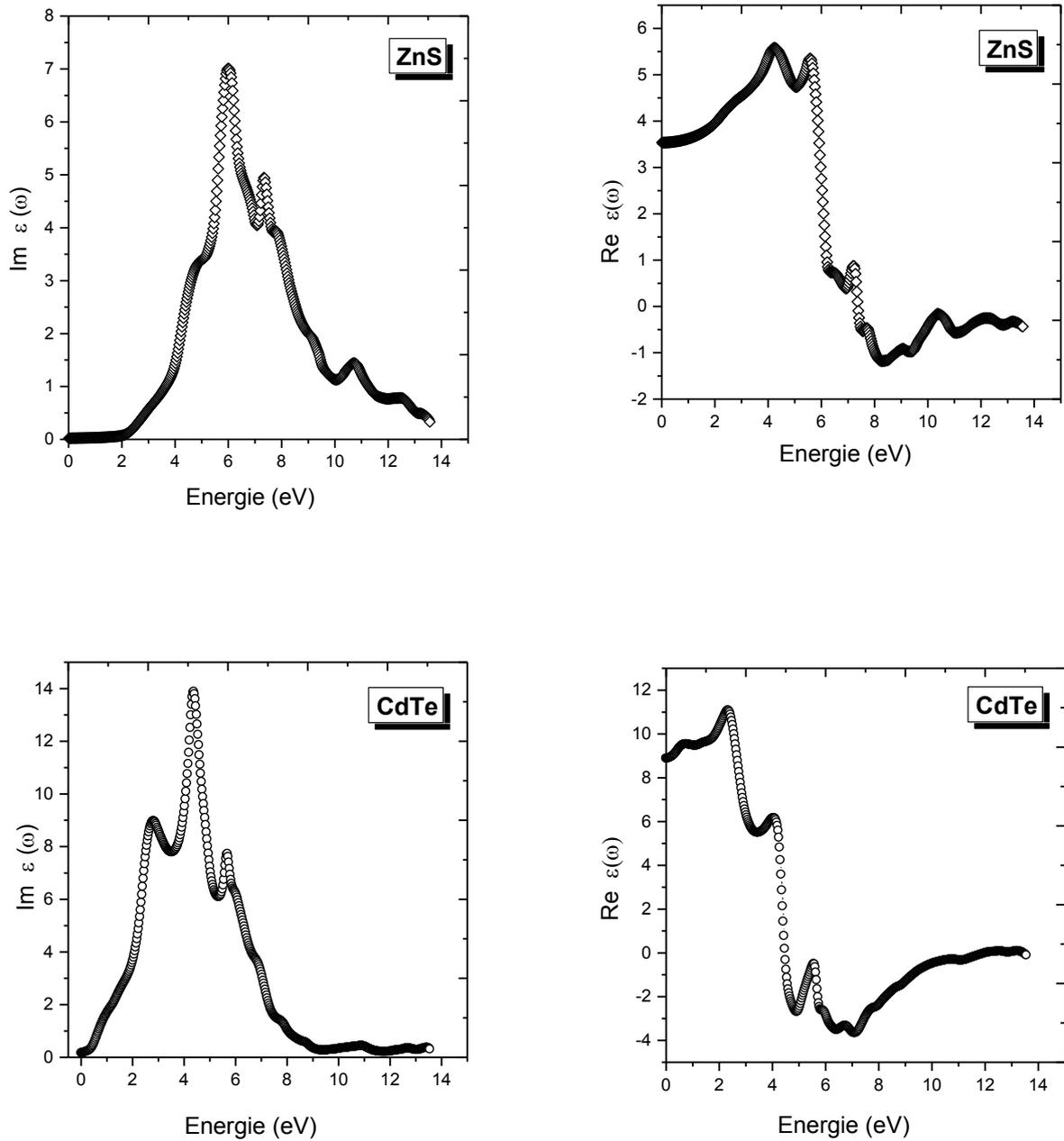


Figure 4.13 : La fonction diélectrique des matériaux ZnS et CdTe.

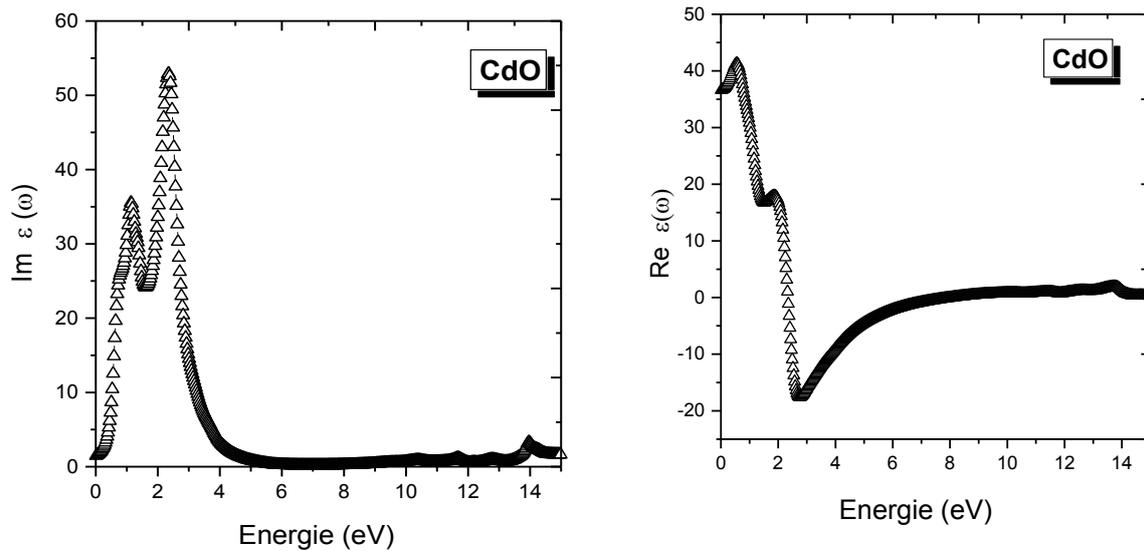


Figure 4.14: La fonction diélectrique du CdO.

Nous pouvons noter que la forme générale des courbes pour les cinq composés est différente, indiquant des régions de fréquence où les fonctions diélectriques sont augmentées ou diminuées dans une polarisation par rapport à l'autre, ceci est dû aux différences en leurs structures de bande.

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ due aux transitions interbandes est montrée dans les **Figures (4.12), (4.13) et (4.14)**. Nous remarquons que ces spectres présentent un pic d'absorption apparaît 3.30, 1.4, 2.3, 0.58eV à pour le ZnO, CdS, ZnS et CdTe respectivement, Ce seuil correspond à la première transition inter-bande (transition fondamentale $\Gamma_v - \Gamma_c$). Dans ce cas, l'absorption d'un photon d'énergie suffisante, permet à un électron de franchir la bande interdite et d'accéder à la BC, c'est-à-dire que le passage du maximum de la BV au minimum de la BC se fait avec conservation du vecteur d'onde k , sans nécessiter l'assistance d'un phonon.

$\epsilon_1(0)$ est la valeur la plus importante est celle prise à la fréquence zéro, qui est la composante électronique de la constante diélectrique statique. Cette quantité est liée à l'indice de réfraction mesuré à la fréquence au-dessus des fréquences des vibrations du réseau. Les constants diélectriques statiques calculés et les indices de réfractons sont énumérés dans les **Tableau 4.6**.

4.5.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction :

Les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs peuvent être décrites en termes des constantes optiques qui traduisent la façon dont le semiconducteur considéré peut réfléchir, transmettre ou encore absorber la lumière.

Nous nous sommes intéressés à la détermination des indices de réfraction de nos matériaux binaires car ce sont des paramètres importants pour la conception dans les applications en optique. L'indice de réfraction réel n et le coefficient d'extinction k peuvent être évalués par les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, $\varepsilon(\omega)$, en utilisant les relations suivantes :

$$n = \left[\frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

$$k = \left[\frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

L'indice de réfraction $n(\lambda)$ et le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ des composés étudiés sont donnés, respectivement, dans les Figures (4.15), (4.16), (4.17), (4.18) et (4.19).

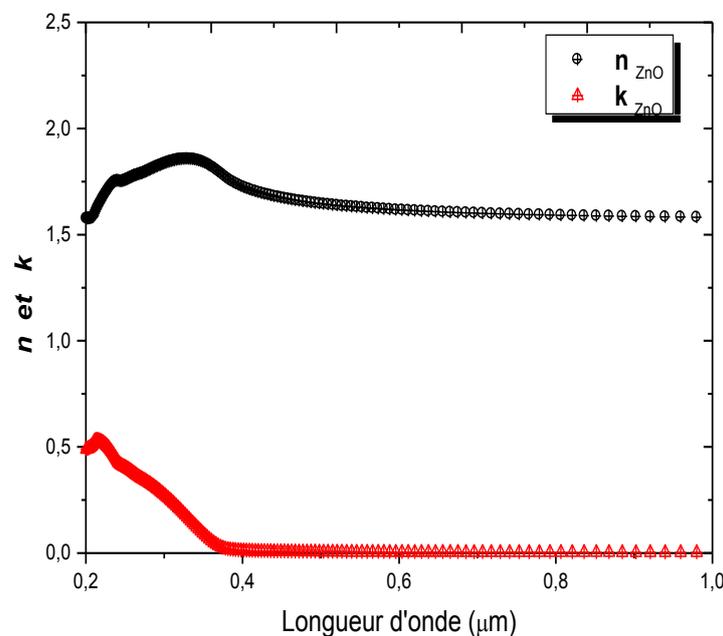


Figure 4.15: L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du ZnO.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du ZnO sont donnés sur la **Figure 4.15**. Nous remarquons que ces paramètres dépendent de la longueur d'onde. L'indice de réfraction prend la valeur de 1.86 pour $\lambda = 329$ nm puis diminue pour les grandes longueurs d'ondes pour atteindre la valeur de 1.58 vers 700 nm. La variation du coefficient d'extinction met en évidence une absorption vers les courtes longueurs d'ondes correspondant aux UV. Cette absorption diminue rapidement aux alentours du seuil ($\lambda_g = 396$ nm) puis tend vers zéro pour les grandes valeurs de longueur d'onde.

Matériau	Référence	$\epsilon_1(0)$	n
ZnO	Exp.	2.78 ^a	1.67 ^a
	Autre calc	4.26 ^b , 8.62 ^c	2.063 ^b , 2.93 ^c
	Nos calculs	2.4482	1.5646
CdS	Exp.	-	2.25 ^f ($\lambda=1000$ nm)
	Autre calc.	5.25 ^e	2.24 ^d at ($\lambda=800$ nm), 2.291 ^e
	Nos calculs	4.3642	2.089
ZnS	Exp.	5.2 ^b	2.30 ⁱ
	Autre calc	6.18 ^g , 5.71 ^b , 5.63 ^h	2.25 ^j , 2.34 ^k , 1.73 ^l , 2.14 ^m
	Nos calculs	3.62	2.20
CdTe	Exp.	7.5	3.01 ^r
	Autre calc	7.52 ⁿ , 9.02 ^p , 8.24 ^q , 9.11 ^r	2.74 ⁿ , 3.00 ^p , 2.87 ^q , 2.69 ^o
	Nos calculs	8.8639	2.97734
CdO	Exp.	21.9 ^v	1.5($\lambda=700$ nm) ^s
	Autre calc	-	2.49 ^t , 2.36 ^u
	Nos calculs	36.63	4.80 ($\lambda=700$ nm)

Tableau 4.6 : La fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction n .

^a Ref [52], ^b Ref [53], ^c Ref [54], ^d Ref [30], ^e Ref [55], ^f Ref [56],
^g Ref [34], ^h Ref [57], ⁱ Ref [58], ^j Ref [17], ^k Ref [59], ^l Ref [60],
^m Ref [61], ⁿ Ref [38], ^o Ref [63], ^p Ref [62], ^q Ref [64], ^r Ref [65],
^s Ref [66], ^t Ref [67], ^u Ref [51], ^v Ref [68],

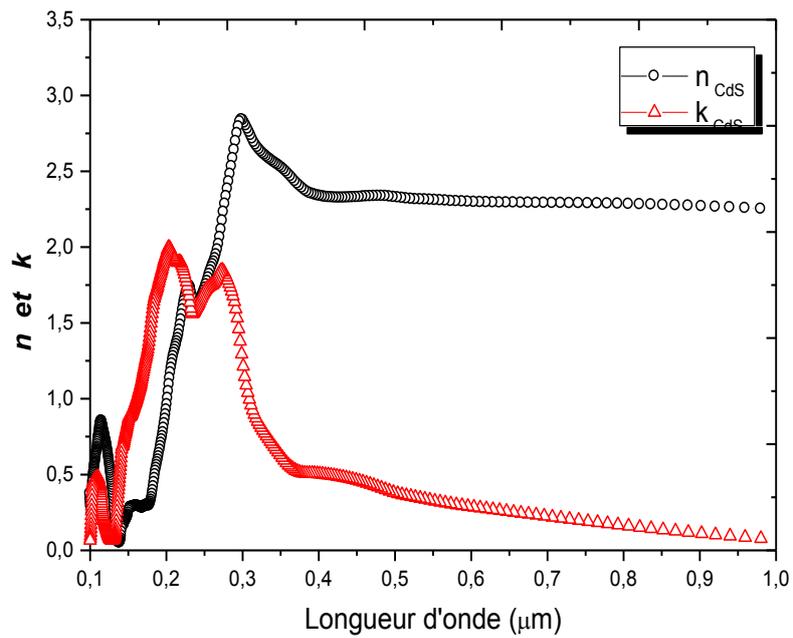


Figure 4.16 : L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du CdS.

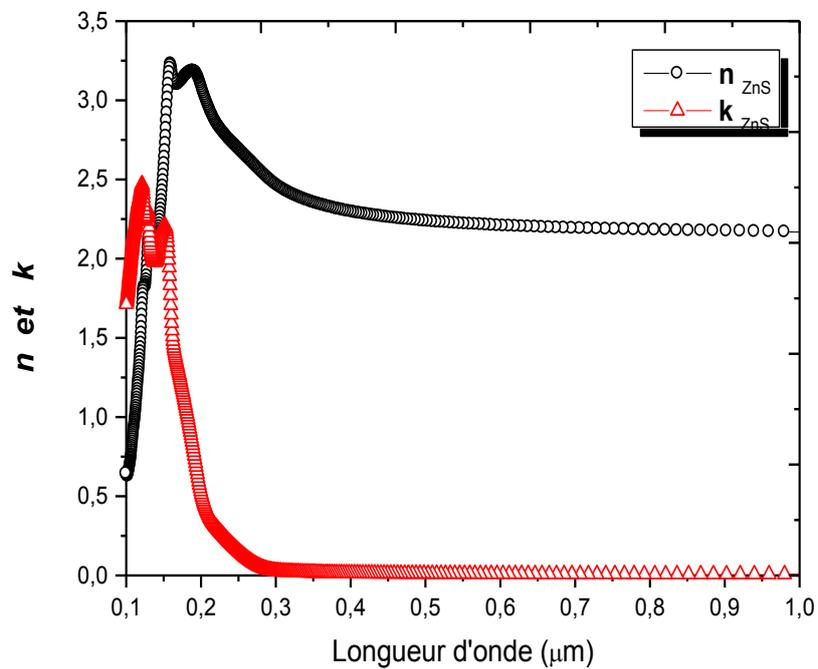


Figure 4.17 : L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du ZnS.

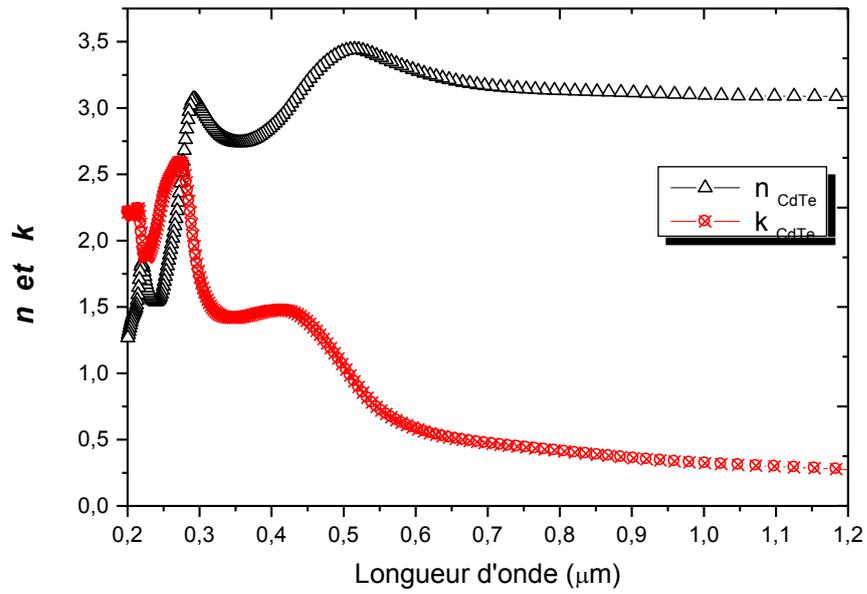


Figure 4.18 : L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du CdTe.

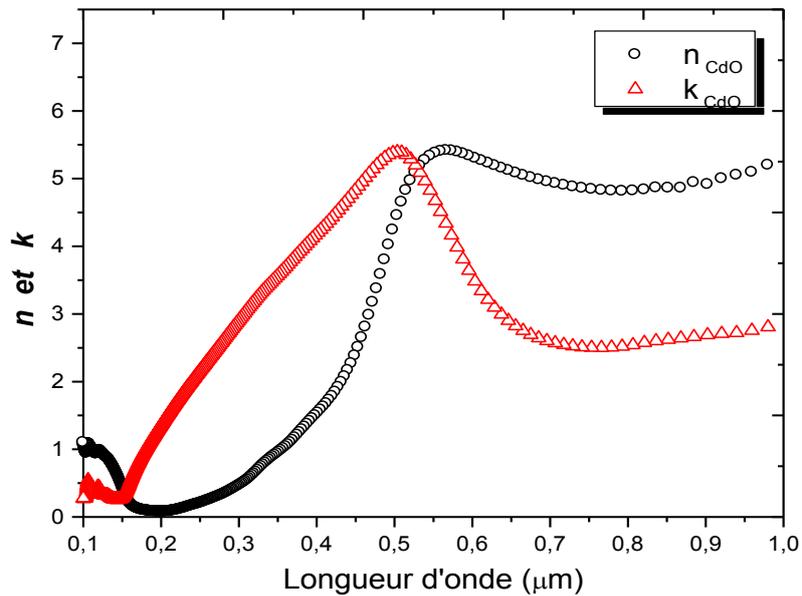


Figure 4.19 : L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du CdO.

La Figure 4.19 montre l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de CdO en fonction de la longueur d'onde. Notons que l'indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k) varient rapidement pour les courtes longueurs d'ondes pour atteindre des maximums vers

566nm et 503nm, pour n et k respectivement. La variation du coefficient d'extinction met en évidence une forte absorption vers les courtes longueurs d'ondes correspondant aux UV.

4.5.3 Coefficient d'absorption :

La détermination du coefficient d'absorption, nous a permis d'étudier les différentes transitions qui peuvent exister dans le matériau. Ces transitions sont dues soit à l'interaction électron-photon ou à l'interaction électron-phonon-photon, le premier est lié à la transition directe (permise ou interdite) et l'autre à la transition indirecte (permise ou interdite).

Le coefficient d'absorption a été calculé à partir des équations suivantes :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (4.12)$$

Ou encore

$$\alpha(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) / n(\omega) c \quad (4.13)$$

Les calculs des coefficients d'absorption optique sont rapportés dans la **Figure 4.20**.

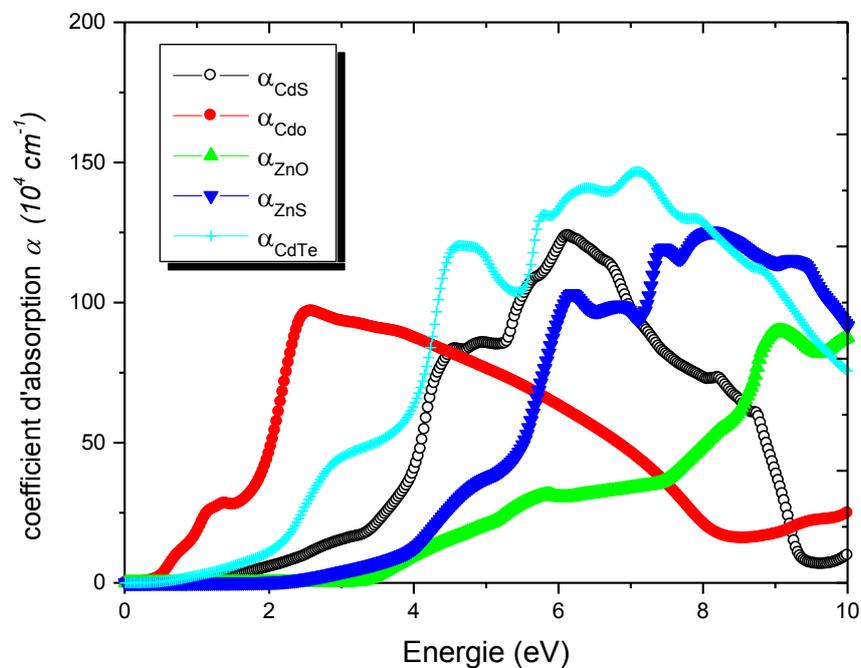


Figure 4.20: coefficient d'absorption pour les composés binaires étudiés.

D'après la **Figure 4.20**, On remarque que ces spectres présentent trois régions :

- la région avant le seuil d'absorption où le coefficient d'absorption tend vers zéro pour les faibles énergies, signe de l'absence d'absorption dans cette plage d'énergie ;
- Région où le matériau absorbe la lumière au voisinage du seuil d'absorption. Ceci étant traduit par une augmentation de la courbe d'absorption ;
- Région où le matériau absorbe la lumière vers les hautes énergies (UV), dans ce cas l'électron a une énergie suffisante pour être considéré comme libre.

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires : l'Oxyde de Zinc ZnO, le Sulfure de Cadmium CdS, le Sulfure de Zinc (ZnS), le Tellure de Cadmium CdTe et l'Oxyde de Cadmium CdO. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que les cinq matériaux ZnO, CdS, CdO, CdTe et ZnS sont des semiconducteurs à bande interdite directe, en revanche, le CdO possède aussi un autre gap indirecte. Les valeurs calculées des gaps de ces composés concordent bien avec les données théoriques, cependant la FPLAPW sous-estime le gap expérimentale.

Le plus intéressant pour un semi-conducteur c'est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres calculs théoriques.

Il faut souligner que tous les calculs théoriques et outils de conception présentés dans le cinquième chapitre nécessitent une connaissance précise des indices optiques des matériaux en couches minces utilisés dans les empilements.

References

- [1] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [2] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, *Physica B* 403 (2008) 1824–1830
- [3] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvanicka, J. Luitz, 2001 WIN2K, An Augmented plane wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria. ISBN: 3-9501031-1-1-2.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [7] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14102..
- [8] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425.
- [9] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1660
- [10] Y. Azzaz, S. Kacimi, A. Zaoui, B. Bouhafs, *Physica B* (2008),
- [11] Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4335.
- [12] F. Atay, S. Kose, ÖV. Bilgin, I. Akyuz, *Materials Letters* 57 (2003) 3461–3472.
- [13] K. Ravichandran, P. Philominathan, *Solar Energy* xxx (2008) xxx–xxx.
- [14] O. Madelung (Ed.), , vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Part a, 1987, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin.
- [15] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilk, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74,1387 (1995).
- [16] Sun–Ghil Lee and K.J. Chang, *Phys. Rev. B* 52, N3 (1995) 1918.
- [17] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, *Materials Science and Engineering B* 100 (2003) 163-171.
- [18] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B* 373 (2006) 124–130
- [19] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 333–339
- [20] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5404.
- [21] Haozhe Liu, Ho-Kwang Mao, Maddury Somayazulu, Yang Ding, Yue Meng, Daniel Hausermann, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 94114.
- [22] H.P. Hingh, B. Dayal, *Solid State Commun.* 7 (1969) 725.
- [23] R.J. Guerrero-Moreno, Noboru Takeuchi, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 205205.
- [24] D. Vogel, P. Krüger, Johannes Pollmann, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5495.

- [25] Gun-Do Lee, M.H. Lee, and Jisoon Ihm, *Phys. Rev B* 3, 1459 (1995).
- [26] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid State Commun.* 94(1995) 251.
- [27] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Phys. Rev B* 52 (1995) R16977.
- [28] A. Ohomo, M. Kawaski, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 890.
- [29] W.J. Fana, A.P. Abiyasa, S.T. Tana, S.F. Yu, X.W. Suna, J.B. Xia, Y.C. Yeo, M.F. Li, T.C. Chong, *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 28–33
- [30] Virendra Singh, Beer Pal Singh, T.P. Sharma, R.C. Tyagi, *Optical Materials* 20 (2002) 171–175.
- [31] J.N. Ximello-Quebras, G. Contreras-Puente, G. Rueda-Morales, O. Vigil, G. Santana-Rodriguez, A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 727–732.
- [32] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 28, 935 (1983).
- [33] R.A. Pollak, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J. Chadi, L.M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1973) 1103. W.D. Gorbman, D.E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1508.
- [34] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Computational Materials Science* 38 (2006) 29–38
- [35] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev.* 50 (1994) 10780.
- [36] S. Sirohi, V. Kumar, T.P. Sharma, *Opt. Mater.* 12 (1999) 121.
- [37] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindranb, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, / *Physica B* 387 (2007) 227–238
- [38] S.M. Hosseini, *Physica B* (2007),
- [39] F.P. Koffyberg, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4470.
- [40] H. Kohler, *Solid State Commun.* 11 (1972) 1687.
- [41] H. Rozale, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Superlattices and Microstructures* 42(2007)165–171.
- [42] P. Kiréev, *la physique des semiconducteurs*, 2^{ème} édition, Editions Mir Moscou 1975.
- [43] B. O. Sepharin, , *New developments*, North-Holland Publishing Company 1976.
- [44] Tran F et P 2009 *Blaha Phys. Rev. Lett.* 102. 226. 401
- [45] G. Harbeke, North-Holland Publishing Company 1972.
- [46] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P.M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan. *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 405–407
- [47] M. S. Hyversten, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter,

- L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. 35: 4170, 1987.
- [48] L. Hedin and S. Lundqvist, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1; A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 56, 10228 (1997)
- [49] L. C. Lew Yan Voon, M. Willatzen, M. Cardona, Phys. Rev. B 53, 10703, 1996.
- [50] Y. Dou, R. G. Egdell, D. S. L. Law, N. M. Harrison, B. G. Searle, J. Phys. Cond. Mater 10, 8447 (1998).
- [51] T.K. Subramanyam, G. Mohan Rao, S. Uthann, Materials Chemistry and Physics 69 (2001) 133–142
- [52] Ebru Senadım, Sıtkı Eker, Hamide Kavak, Ramazan Esen. Solid State Communications 139 (2006) 479–484.
- [53] F. Kootstra, P.L. de Boeij, J.C. Snijders, Phys. Rev. B 62 (2000) 7071.
- [54] Y. N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 48, 4335(1993).
- [55] S. Ninomiya, S. Adachi, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1183.
- [56] K. Senthil, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, Sadao Adachi, : Materials Science and Engineering B78 (2000) 53–58.
- [57] M.Z. Huang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 47 (1993) 9449.
- [58] S.M.A. Durrani, A.M. Al-Shukri, A. Job, E.E. Khawaja, Thin Solid Films 379 (2000) 199-202
- [59] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. B 63 (1950) 167.
- [60] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b)93 (1979) K155.
- [61] P. Herve', L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994)609.
- [62] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, , Phys. Rev. B 47 (1993) 9449.
- [63] P. Lautenschlager, S. Logothetidis, L. Vina, M. Cardona, Phys. Rev. B 32 (1985) 3811.
- [64] R.B. Bylisma, W.M. Becker, J. Kossut, U. Debska, D. Yoder-Short, Phys. Rev. B 33 (1986) 8207.
- [65] R. Dahmani, L. Salamanca-Riba, N.V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, B.T. Jonker, J. Appl. Phys. 76 (1994) 514.
- [66] A. J. Varkey, A. F. Fort, Thin Solid Films 239, 211 (1994).
- [67] R.F. Shinde, S.K. Date, Mater. Chem. Phys. 24 (1989)71.
- [68] S. Adachi (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1999.

Chapitre 5

Etude des structures multicouches à base des composés binaires : ZnO, ZnS, CdO ,CdS, et CdTe.

5.1 Introduction

En 1950, la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés interpelle [1, 2]. Construits à partir de l'alternance de couches de constante diélectrique différente, ces milieux présentent une répétition dans une seule direction, perpendiculaire à la direction d'empilement des couches. Les multicouches furent l'objet d'études plus systématiques vers la fin des années 70 [3-6] en travaillant par analogie à la physique de l'état solide. Sans ne plus y prêter attention, leurs débouchés ont envahi notre quotidien.

Les systèmes multicouches peuvent présenter des propriétés optiques très différentes selon la nature et les propriétés des matériaux empilés et également selon le type d'empilement [7]. Ces empilements multicouches permettent de réaliser des fonctions optiques très variées : revêtement antireflet [8–12], miroir [13–16], filtre [17–19], polariseur [20–22].

Toutes ces applications ne furent pas envisageables sans le développement de la croissance des films. L'attrait de ces multicouches relève de leur relative facilité de fabrication. Les milieux stratifiés croissent artificiellement en utilisant des techniques variées comme l'épithaxie, la déposition chimique ou l'évaporation sous haut-vide. La maîtrise de ces techniques permet d'ajuster avec grande précision l'épaisseur des couches déposées.

Dans cette section, nous sommes intéressés à l'application des composés binaires ZnO, CdO, ZnS, CdS, CdTe aux dispositifs optiques, ces derniers nécessitent de plus en plus l'ajout de couches minces permettant une meilleure transmission des ondes électromagnétiques dans un domaine particulier (revêtements antireflets), la transmission ou la réflexion de certaines longueurs d'onde (filtres), ou encore des couches hautement réfléchissantes.

Dans ce qui suit, nous introduisons le formalisme matriciel pour calculer les propriétés optiques d'un empilement et nous étudions les paramètres influençant sur les performances optiques tels que : épaisseur de la couche, type de polarisation, angle d'incidence et nombre de couches. Enfin nous faisons une modélisation des multicouches antireflets MCAR sur différents substrats.

5.2 Optimisation en simulation des monocouches en ZnO ,CdS et ZnS sur un substrat en verre :

5.2.1 Effet de l'épaisseur sur la transmission optique :

Les recherches théoriques et expérimentales sur les multicouches sont nombreuses [1-5]. Des modèles théoriques permettant le calcul de la réflexion d'un multicouche ont été développés en s'appuyant sur des résultats expérimentaux. Dans notre cas, nous avons proposé d'utiliser un modèle théorique qui permet de simuler la réponse optique d'une structure multicouche **en s'appuyant sur des résultats théoriques d'indice de réfraction complexe de chaque couche.**

A partir du formalisme matriciel énoncé dans le chapitre précédent [1], nous pouvons calculer la réflectivité et la transmission d'un système quelconque constitué de couches d'indices et d'épaisseurs connus. Pour cela, nous avons développé un programme sous langage MATLAB [23] en utilisant les matrices d'Abélès.

Dans ce calcul, les données initiales sont l'épaisseur d de chaque couche, l'indice du milieu d'entrée (air) et du substrat ainsi que le type de polarisation, l'angle d'incidence et les indices complexes de réfraction \tilde{n} des matériaux II-V : ZnO, CdS, ZnS, CdTe et CdO calculés par la méthode FP-LAPW dans le chapitre 4.

Dans notre situation théorique, le modèle multicouche se réduit à une couche mince d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air **Figure 5.1**. En premier lieu nous avons simulé l'influence de l'épaisseur des couches de ZnO et CdS respectivement, déposées sur un substrat en verre d'indice de réfraction de 1.50 sous incidence normale, cet indice correspond à une transmittance moyenne de l'ordre de 88.1 % et 89.6 %.

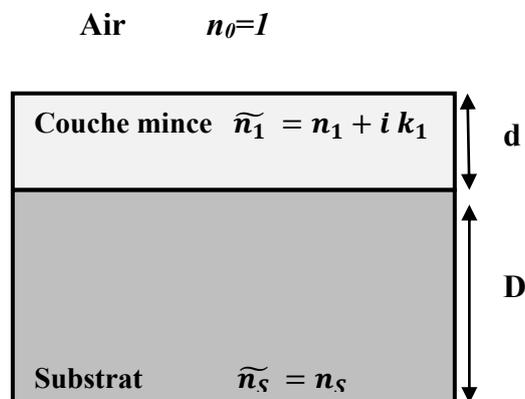


Figure 5.1: Schéma d'une structure d'un film mince déposé sur un substrat.

▪ Structure [ZnO/Verre] :

La **Figure 5.2** montre les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur un substrat en verre, simulés pour différentes valeurs de l'épaisseur: 320, 440, 520 et 880nm respectivement.

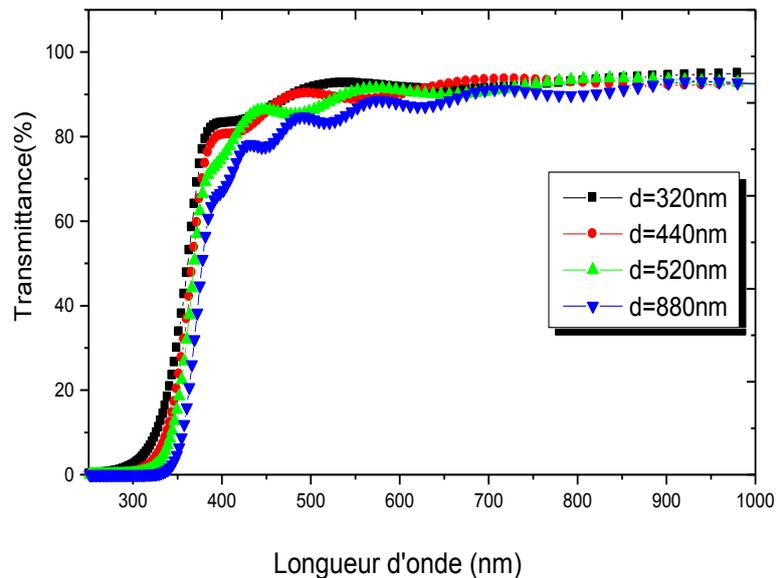


Figure 5.2 : L'effet de l'épaisseur d'une couche mince de ZnO sur la transmittance.

D'après la **Figure 5.2** on constate que :

- Le ZnO est transparent sur une large gamme du spectre couvrant le proche infrarouge et le visible,
- La transmittance moyenne y est de l'ordre de 80 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm, Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature [25, 26].
- La transmission diminuée progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce comportement qui apparait clairement dans les travaux de S. Mridha [24], M. Bouderbala et al [25], M. Suche et al. [26] (voir **Figure 5.3**).
- Une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 370 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce matériau absorbe la lumière pour des énergies supérieures ou égales au gap $E_g = 3.30$ eV.

- La courbe de transmittance comporte des ondulations (franges) à partir de 400 nm. ces interférences indiquent que plus l'épaisseur est grande plus les franges se resserrent.
- Le nombre d'oscillations augmente au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci est dûes essentiellement à des réflexions multiples à la surface de la couche et à l'interface couche/substrat.

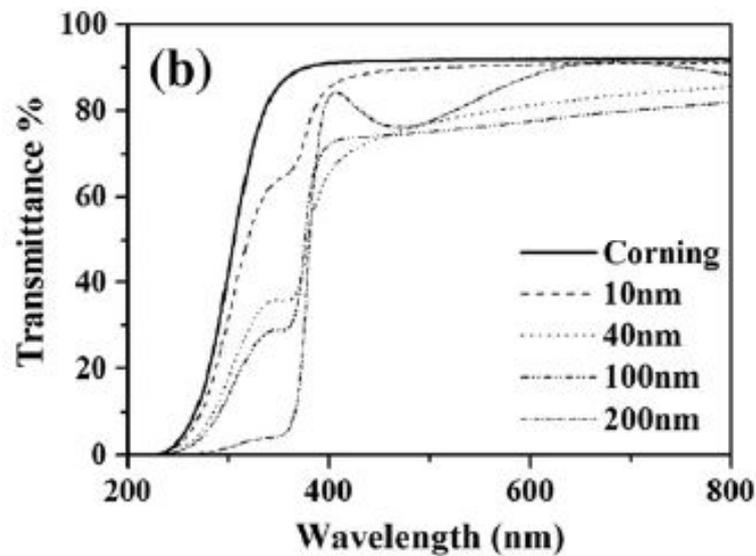


Figure 5.3 : Spectres de transmission du ZnO pour différentes épaisseurs [26].

En pratique, si le matériau est transparent dans le domaine du visible et pour une couche suffisamment épaisse contient des franges d'interférences, on peut appliquer la méthode dite "Méthode de l'enveloppe " qui a été proposée par Manifacier [27] et Swanepol [28] pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince élaborée.

▪ Structure [CdS/Verre] :

La Figure 5.4 présente les résultats de simulation de la transmittance pour différentes épaisseurs du CdS déposée sur un substrat en verre.

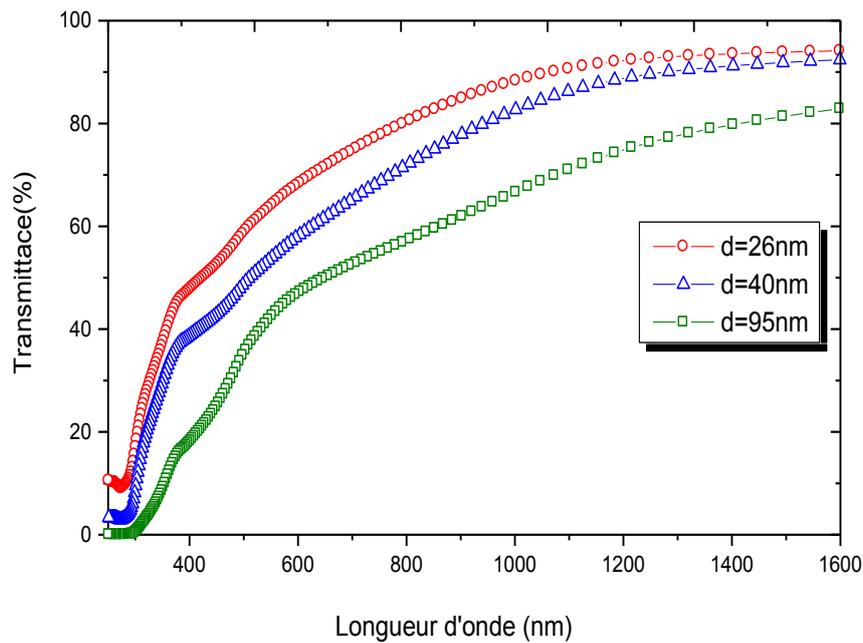


Fig. 5.4 : L'effet de l'épaisseur d'une couche mince de CdS sur la transmittance.

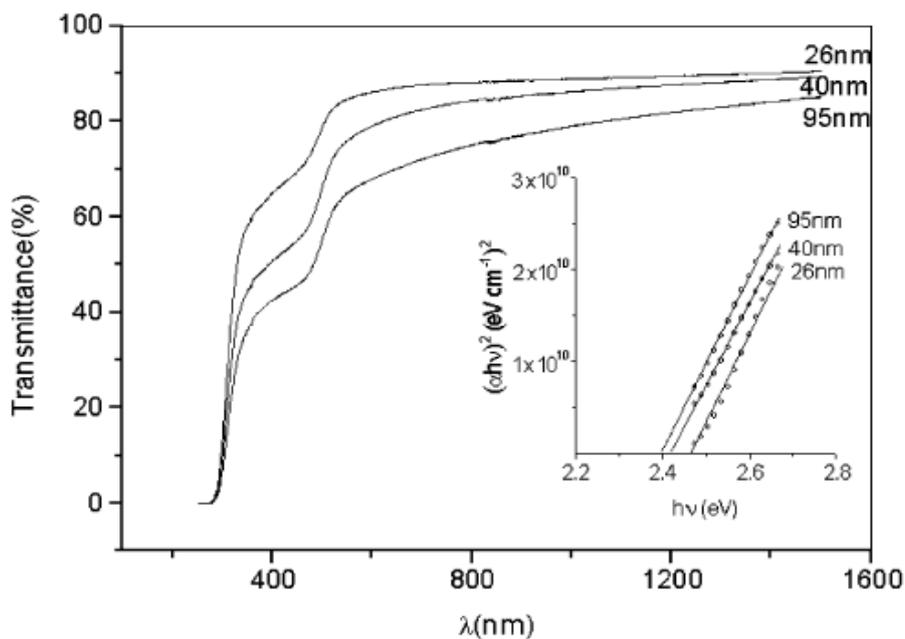


Figure 5.5 : Spectres de transmission du CdS pour différentes épaisseurs [29].

Nous pouvons remarquer que le CdS est transparent sur une large gamme du spectre couvrant le proche infrarouge et le visible, la transmittance y est de l'ordre de 90 % pour une épaisseur de 26nm et varie faiblement en fonction de la longueur d'onde. Cette tendance

change pour des valeurs de $\lambda < 400$ nm où l'on remarque une diminution rapide de la transmittance. Ceci est corrélé au seuil énergétique d'absorption relatif aux transitions optiques des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Notons aussi que La transmittance diminuée avec l'accroissement de l'épaisseur de 26 à 95nm, cette tendance a été confirmé par Joel Pantoja Enríquez et Xavier Mathew [29] (voir **Figure 5.5**).

▪ **Structure [ZnS/Verre] :**

La **Figure 5.6** représente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnS, en fonction de la longueur d'onde et pour différentes valeurs de l'épaisseur.

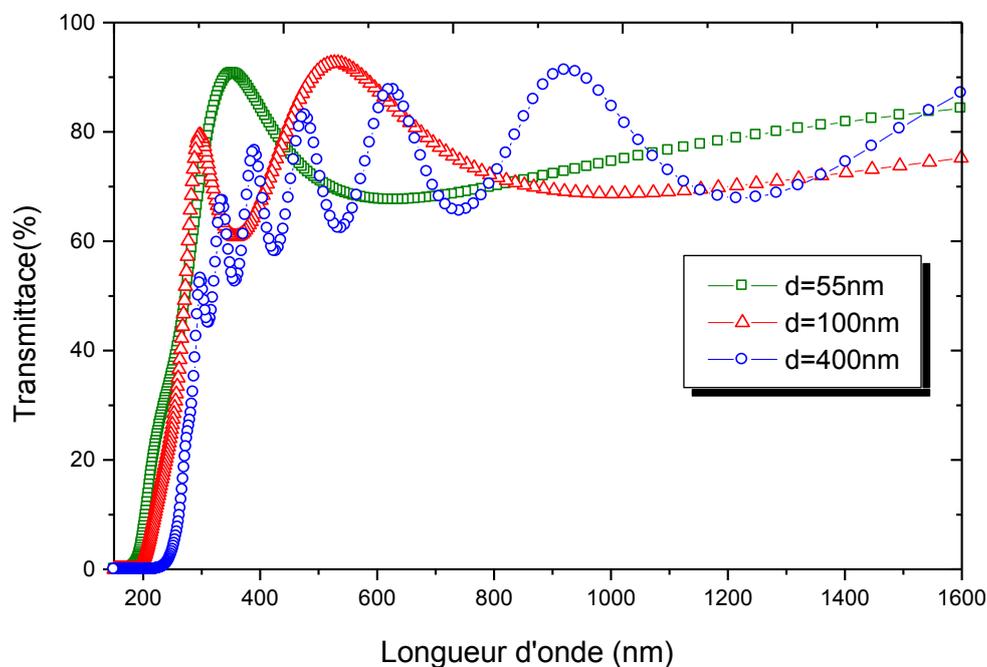


Figure 5.6: L'effet de l'épaisseur d'une couche mince de ZnS sur la transmittance.

Nous pouvons remarquer que le ZnS est transparent dans la gamme du visible. Leurs courbes de transmittance comportent des franges d'interférence dues aux réflexions multiples que subi le faisceau incident au sein de la couche. Pour les faibles longueurs d'onde on remarque une brusque diminution de la transmittance à cause du seuil d'absorption du matériau. Une diminution progressive de la transmittance avec l'accroissement de l'épaisseur.

Enfin, d'après les données trouvées nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur entraîne un déplacement du seuil d'absorption vers les faibles énergies, donc une diminution

de l'énergie de la bande interdite. Ce comportement est en accord avec les résultats cités dans le **Tableau 5.1**. En effet, cette diminution peut être due soit à une *diffusion*, soit à une *absorption* de photons. Il est évident qu'une couche plus épaisse contient davantage de centres de diffusion et d'absorption par unité de volume, ce qui conduit à une absorption et à une diffusion plus importante que dans une couche plus mince, et par conséquent, à une diminution de la transmission.

Nous avons reporté dans le **Tableau 5.1**, les valeurs du gap optique obtenues pour différentes épaisseurs des couches de ZnO ,CdS et ZnS d'après les travaux M. Bouderbala, et al. [25] , Joel Pantoja [29] et respectivement.

Épaisseurs (nm)	E _g (eV)	Transmittance (%) [400-1500]nm	Références
ZnO			
723	3.37	85-93%	[25]
743	3.32		
CdS			
26	2.46	87-90%	[29]
95	2.40		
ZnS			
100	3.84	60-99%	[30]
400	3.51		

Tableau 5.1 : Evolution du gap optique avec l'épaisseur des couches minces de ZnO, CdS et ZnS.

Le **Tableau 5.1** montre que le gap optique des films de ZnO, CdS et ZnS diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution du gap est due à l'influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence des impuretés, le décalage de la stoechiométrie du film et la diminution de la contrainte du réseau [26, 31,32]. En outre, on peut observer que tous les films présentent de transmissions élevées et que le gap est dépendant de l'épaisseur.

5.2.2 Effet du nombre de couches sur la transmittance

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence du nombre de couches sur la transmission de la structure standard ZnO/Verre, en incidence normale, l'épaisseur du film de ZnO est fixée à 300nm. L'optimisation de la transmittance en fonction du nombre de couches de ZnO est donnée sur la **Figure 5.7**.

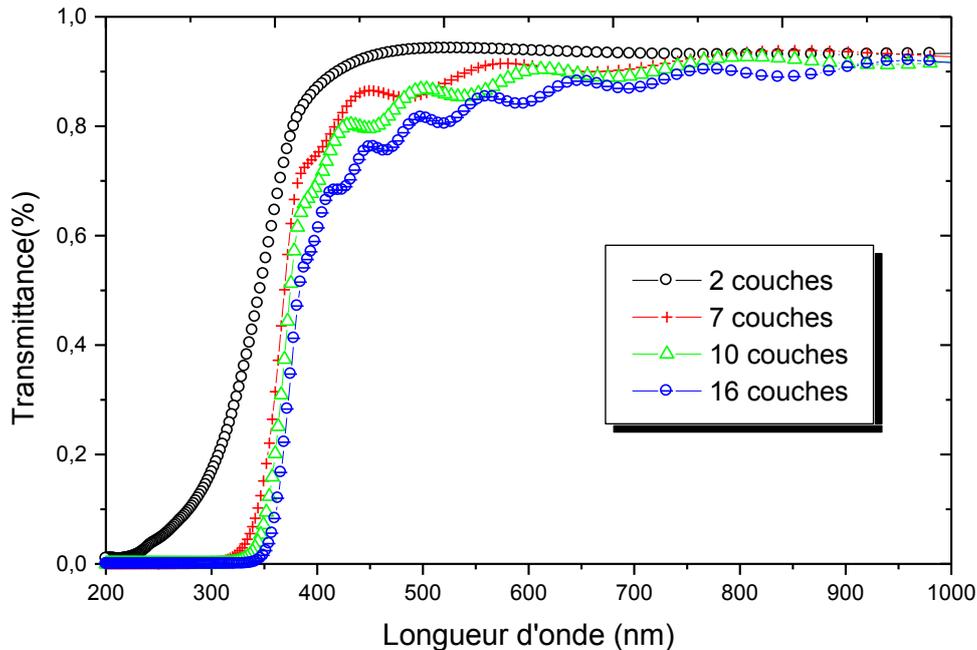


Figure 5.7 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO en fonction du nombre de couches.

On remarque que toutes les couches présentent une bonne transparence optique dans le visible avec une valeur de transmission autour de 90%. L'augmentation du nombre de couches révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'onde comme rapportée d'ailleurs par d'autres auteurs [33].

5.3 Structures multicouches à deux matériaux [ZnO/CdS/Verre]

Le taux de transmission d'un système en multicouche dépend de plusieurs paramètres dont il faut connaître leurs influences afin d'obtenir une transmittance optimale.

Pour simuler l'effet des différents paramètres, nous avons tout d'abord défini une structure en multicouches de type (ZnO/CdS/substrat(en verre)), avec un ensemble des

paramètres fixés, puis nous avons fait varier les paramètres un par un (les autres restant fixes) afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques optiques de la structure précédente.

5.3.1 Effet de l'épaisseur sur la transmittance de [ZnO/CdS] :

Considérons un ensemble constitué de deux couches planes, parallèles, homogènes et isotropes, caractérisées par un indice de réfraction complexe \tilde{n}_i et d'épaisseur d_i , déposée sur un substrat en verre d'indice n_s . Nous allons chercher à calculer le coefficient de transmission de la structure bicouches (ZnO/CdS) sur toute la gamme spectrale considérée.

Au début, nous avons simulé l'influence de l'épaisseur des couches de CdS, afin de fixé l'épaisseur d'oxyde de zinc à 300nm. Sur la **Figure 5.8**, sont représentées des courbes de transmissions calculées grâce au formalisme matriciel décrit précédemment.

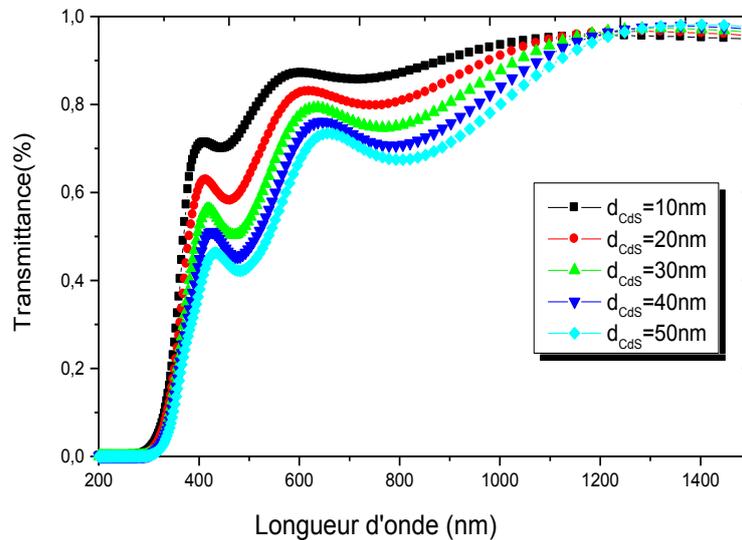


Figure 5.8 Simulation de $T(\lambda)$ pour un système de deux couches ZnO /CdS avec ($d_{ZnO}=300nm$) et pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de CdS.

Les épaisseurs du film de CdS étudiées sont: 10, 20, 30, 40, et 50 nm. Le choix de ces épaisseurs a été dicté par le fait que le comportement des propriétés optiques est très dépendant de l'épaisseur des couches, en particulier, dans la région des petites épaisseurs (d'après les résultats obtenus dans le paragraphe précédent).

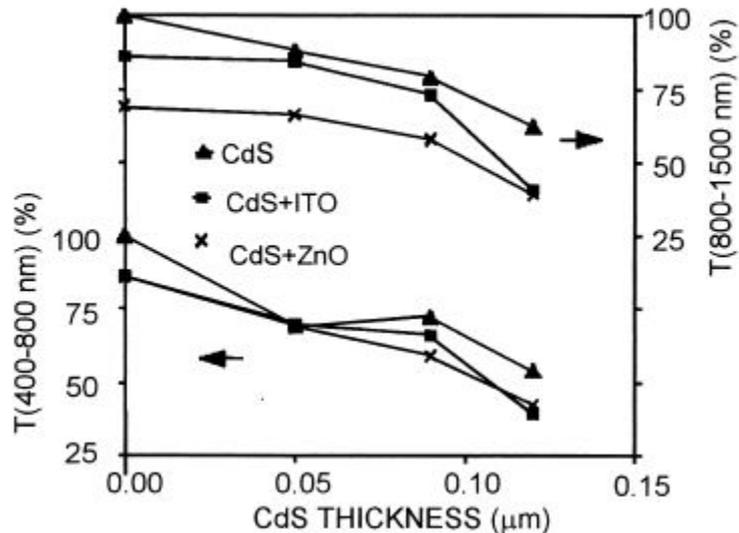


Figure 5.9 : Les spectres de transmission de CdS en fonction de son épaisseur [35].

Parmi les travaux effectués sur la bicouche ZnO/CdS, M.A. Martinez et al. [35] ont montré qu'il était possible d'atteindre des transmittances bien au-delà de 70% en incidence normale dans le domaine du visible et proche infrarouge en optimisant les épaisseurs des couches déposées.

D'après les deux **Figures 5.8 et 5.9**, On constate qu'il existe deux intervalles différents selon la variation de la transmission optique en fonction de l'épaisseur des couches de CdS ou ZnO dans chaque région.

- Dans l'intervalle [400-800nm], la transmittance dépende de l'épaisseur des films minces de CdS, elle diminuée avec l'augmentation de celle ci, en raison de forte absorption des couches de CdS pour $\lambda < 500\text{nm}$. Ceci est corrélé au seuil énergétique d'absorption relatif aux transitions optiques des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette tendance a été confirmée par J. Herrero et al [34-35].
- Dans l'intervalle [800-1500nm], le comportement de la transmittance due à l'influence de l'épaisseur de ZnO.
- Cependant, la courbe montre aussi qu'il existe un déplacement de seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

5.3.2 Effet de la polarisation sur la transmittance de [ZnO/CdS]

Le champ électromagnétique incident prend deux états de polarisation. La polarisation dite TE (ou *s*) et la polarisation dite TM (ou *p*). Pour étudier l'influence de chaque type sur les caractéristiques optiques d'un système en multicouches, nous avons pris la structure

précédente et nous avons fait varier le mode de polarisation puis on simule la transmission optique de la bicouche (ZnO/CdS) en incidence normale, connaissant les coefficients de dispersion et d'absorption des deux matériaux ainsi que leurs épaisseurs optimales.

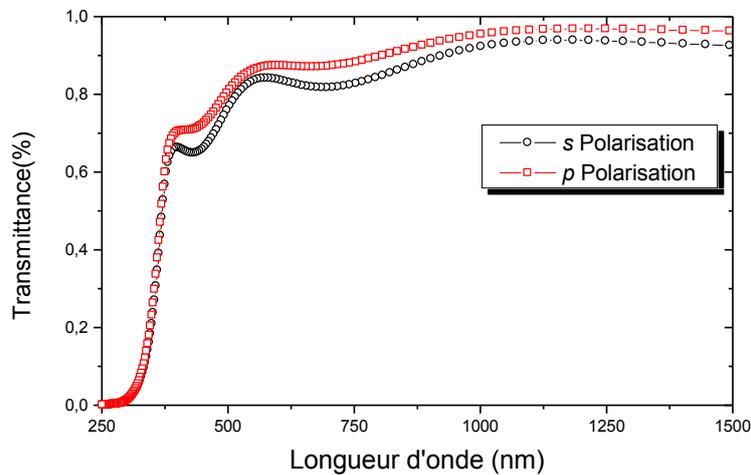


Figure 5.10: Simulation de $T(\lambda)$ pour un système de deux couches ZnO /CdS avec polarisation S et P .

Sur la **Figure 5.10** nous avons représenté les spectres de transmissions correspondant à la structure bicouche ZnO/CdS optimisée. Cette figure montre que l'évolution de la transmittance est liée au mode de polarisation. Nous pouvons voir la différence entre les deux polarisations, dans domaine du visible :

- Pour le mode TE (S), la Transmittance est d'environ 81% ;
- pour le mode TM (P), la Transmittance est d'environ 88% .

Dans le domaine du proche infrarouge, les spectres de transmissions ont la même tendance pour les deux modes de polarisation TE et TM.

5.3.3 Effet de l'angle d'incidence de la lumière sur la transmittance de [ZnO/CdS]

L'étude de l'effet de l'angle d'incidence sur la transmission optique de la structure (ZnO/CdS), est faite avec la structure précédente, l'épaisseur du film de ZnO est fixée à 300nm et l'épaisseur du film de CdS à 20nm, l'angle d'incidence est varié de 0° jusqu'à 70°. La **Figure 5.11**, montre l'évolution des courbes de transmittance calculées en fonction de la longueur d'onde pour différents angles d'incidence.

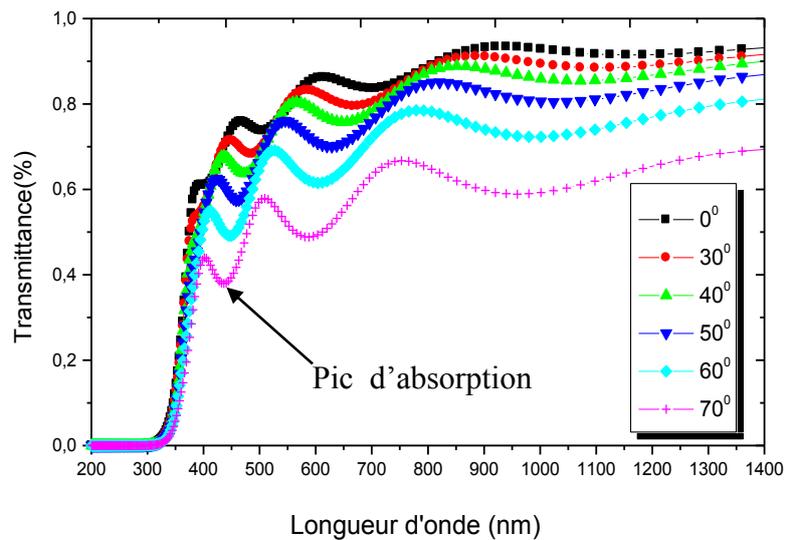


Figure 5.11 : Simulation de $T(\lambda)$ pour un système de deux couches ZnO(300nm) /CdS(20nm) pour différents angle d'incidence.

En comparant les spectres de transmission obtenus, nous remarquons que la transmittance diminuée avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Cette tendance a été remarquée pour d'autres matériaux utilisés comme couche anti-reflet [36,37]. En effet, les courbes de transmittance comportent des ondulations à partir de 400 nm. Ces franges s'atténuent au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. Ceci est essentiellement dû aux réflexions multiples que subit le faisceau de lumière au niveau des interfaces. Par ailleurs, la figure précédente montre qu'il y a un décalage du seuil d'absorption vers les énergies inférieures quand l'angle d'incidence augmente. Cette tendance change pour les pics d'absorption où l'on remarque un déplacement de ces pics vers les hautes énergies. Ces pics ou franges correspondent à la réflexion associée à l'épaisseur totale de l'empilement. Une autre propriété s'avère intéressante : la couleur du système optique stratifié change avec l'angle d'incidence quand celui-ci parcourt un intervalle allant de l'incidence normale à l'incidence oblique.

5.4 Application des films minces à base des composés binaires à la conception d'un système antireflet

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Le premier élément pour obtenir le rendement maximum d'une cellule photovoltaïque est le choix d'un matériau adapté au rayonnement incident. A partir du spectre solaire, le maximum d'énergie solaire se situe entre 500 et 700 nm (entre 2.5 et 1.5 eV) (**Figure 5.12**). Il faut donc utiliser un semi-conducteur possédant un gap d'énergie proche de cette gamme d'énergie. On rappelle que les semi conducteurs peuvent absorber une partie de l'énergie au dessus de leur gap.

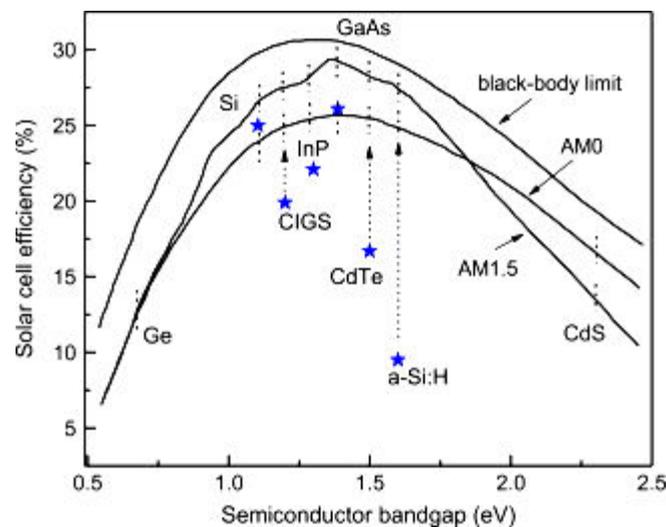


Figure 5.12 : Rendement théorique maximum en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbeur.

Les matériaux utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques ont un indice de réfraction élevé, ce qui cause de fortes pertes par réflexion (30% environ), l'utilisation de couches fenêtres doit permettre à la fois de transmettre un maximum d'énergie lumineuse au matériau absorbant, et aussi de collecter le courant produit au niveau de la jonction. Le rendement de ce type de cellules se trouve fortement influencé par les caractéristiques électriques et optiques (conductivité, transmittance) de **ces couches fenêtres**. Les pertes optiques et électriques doivent être minimisées par un bon choix des paramètres liés à la

technique de dépôt utilisée, au dopage, à l'épaisseur et à la morphologie de surface, aux mécanismes de transport et aux contacts

Les couches minces (CdS ,ZnO, CdO et ZnS) qui constituent les couches tampon et la fenêtre de cette cellule ont des indices plus faibles. Ils sont donc naturellement adaptés à des applications antireflets. Le choix de leurs épaisseurs respectives permettra de minimiser les pertes par réflexion. Nous commencerons auparavant par rappeler quelques notions sur les revêtements antireflets.

5.4.1 Revêtements anti-réfléchissants :

Par définition, un revêtement antireflet est un traitement de surface permettant de diminuer la part de lumière réfléchi. La plupart de ces traitements consistent à déposer une ou plusieurs couches minces transparentes sur la surface de l'objet pour diminuer le coefficient de réflexion sur un spectre de longueur d'onde donnée.

Un tel antireflet se base sur la nature ondulatoire de la lumière. Son principe est de créer des interférences destructives entre les ondes réfléchies aux deux interfaces (air-couche puis couche-substrat **Figure 5.13**).

Pour annuler la réflexion, il faut que l'onde réfléchi à l'interface air-couche soit en opposition de phase et de même amplitude que celle à l'interface couche-substrat. Pour avoir une opposition de phase entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, il faut que la différence de chemin optique entre les deux ondes soit égale à une demi-longueur d'onde. Il faut donc que l'épaisseur du revêtement corresponde à $\frac{\lambda}{4}$, puisque la couche est traversée deux fois par la seconde onde réfléchi.

Pour avoir une amplitude identique, dans le cas d'une incidence normale, la réflexion sur un dioptré dépendant directement de la différence des indices de réfraction des deux milieux, il faut que :

$$\left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s}\right)^2 \quad (5.1)$$

Avec $n_0=1$, indice de réfraction de l'air et n_s , indice de réfraction du substrat.

n_1 et d , indice et épaisseur de la couche mince.

➤ La première condition sur l'indice s'écrit :

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_s} \quad (5.2)$$

➤ La seconde condition, sur l'épaisseur de la couche, s'écrit :

$$d_1 = \frac{(2m + 1)\lambda}{4 n_1} \quad (5.3)$$

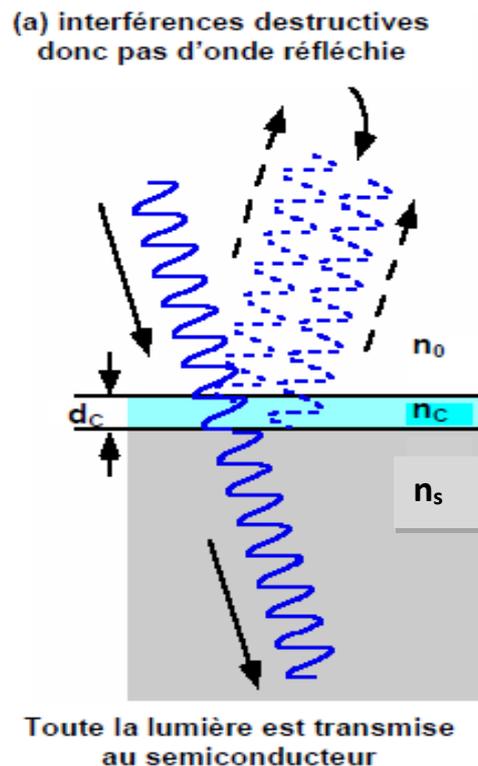


Figure 5.13: Opposition de phase des ondes réfléchies par l'ensemble couche mince –substrat.

La couche antireflet peut donc être vue comme une lame quarte d'onde qui va permettre d'éliminer la réflexion pour une longueur d'onde donnée. Ceci représente un des blocs élémentaires de tout filtre optique car il permet de créer des interférences destructives [39].

Pour les applications photovoltaïques, l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche antireflet sont choisis de manière à minimiser la réflexion à la longueur d'onde de 600 nm. Celle-ci est, en effet, proche du maximum d'émission du soleil et autorise une pénétration acceptable des photons au sein de la couche active.

5.4.2 Modélisation des multicouches antireflets MCAR sur différents substrats

L'objectif de cette partie de notre étude est de mettre au point un modèle théorique qui permettra la conception d'empilements antireflets dans le domaine du visible et pour différents substrats. La conception de ces empilements est réalisée grâce au formalisme matriciel décrit auparavant. Le programme de simulation permettra donc de déterminer les configurations d'empilements adaptées à l'obtention des propriétés antireflets souhaitées. Deux catégories de substrats ont été choisies suivant leurs utilités dans différentes applications.

Dans la première catégorie, on retrouve les différents **substrats transparents** :

- le verre et le BK7 (verre borosilicate crown) ($n = 1,52$ et $k = 0$ à $\lambda = 633$ nm) sont les principaux verres utilisés en optique,

Dans la deuxième catégorie, on retrouve différents **substrats non transparents** :

- le silicium Si ($n = 3,88$ et $k = 0,019$ à $\lambda = 633$ nm) et le germanium Ge ($n = 5,23$ et $k = 0,598$ à $\lambda = 633$ nm) rentrent dans la confection de panneaux solaires.

Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme spectrale étudiée. Les couches minces (ZnO, CdO, ZnS et CdS) qui constituent respectivement la couche tampon et la fenêtre d'une cellule solaire ont des indices plus faibles que de la couche active. Ils sont donc naturellement adaptés à des applications anti-réfléchissantes. Il s'agit donc de déterminer les épaisseurs optimales susceptibles de minimiser les pertes par réflexion tout en restant objectif quant aux limites technologiques. Le matériau conventionnel pour des traitements antireflet pour ce genre de cellule solaire est le MgF_2 choisi pour son faible indice de réfraction [3,38].

Dans un premier temps nous définirons les différentes structures à optimiser pour les deux substrats cités précédemment. Pour plus de clarté, une nomenclature a été adoptée comme suit : **ARXC**

où **AR** : signifie empilement antireflet,

XC : **X** correspond au nombre de couches **C** de l'empilement.

5.4.2.1 Configurations possibles sur un substrat transparent en verre :

Au vu des résultats obtenus sur le substrat de verre, les matériaux utilisés pour réaliser une multicouche antireflet sur un substrat transparent sont le ZnO, CdS et ZnS. Ils permettent de concevoir un antireflet performant et restant transparent. Les différentes simulations pour la conception d'empilements antireflets sur un substrat transparent en verre seront donc réalisées avec ces matériaux. Le protocole de simulation utilisé pour la conception d'empilements antireflets sur un substrat transparent impose les conditions suivant :

- utilisation des matériaux ZnO, CdS et ZnS sur un substrat en verre ;
- un spectre de réflexion inférieure à 1% entre 400 à 700 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 6.

Les propriétés optiques du substrat de verre proviennent de *SOPRA N&K Database* [39]. L'indice de réfraction est de 1.52 à $\lambda = 633$ nm.

La **Figure 5.14** présente schématiquement différents empilements antireflets optimisés à 2, 3 et 4 couches. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 8 à 267nm et l'empilement se termine toujours par une couche de ZnO d'environ 75 nm d'épaisseur.

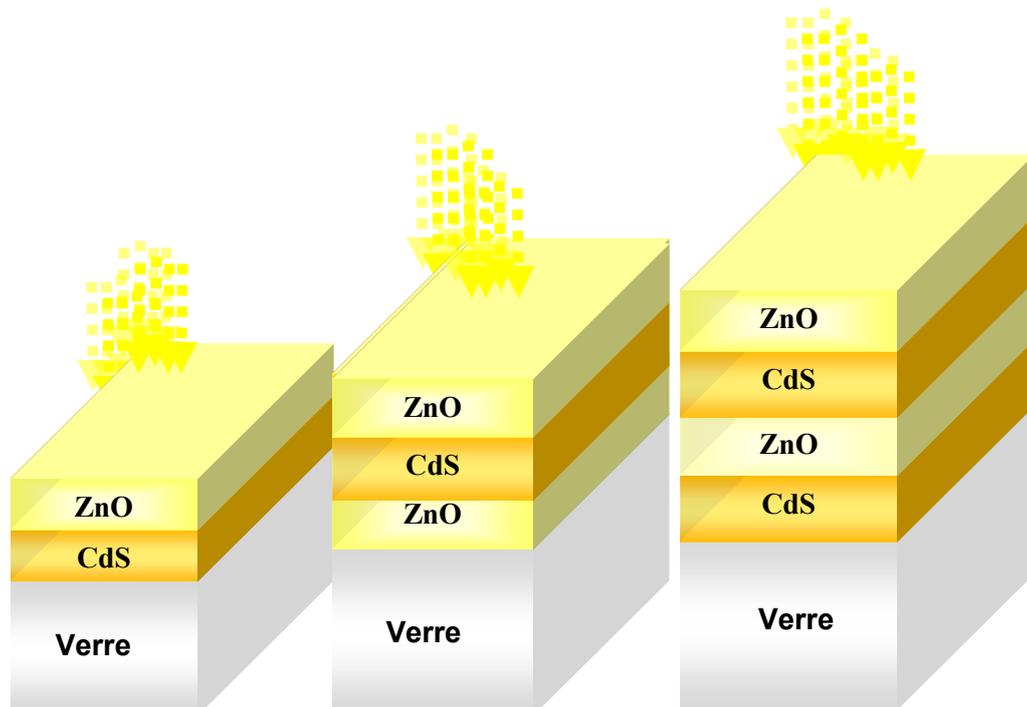


Figure 5.14 : Schémas des empilements multicouches antireflets déposés sur un substrat en verre.

a. Les structures antireflets 2 couches AR2C/Verre :

Pour un rayonnement dans le spectre visible d'une longueur d'onde de 600 nm en incidence normale sur un substrat en verre d'indice de réfraction $n_s=1.52$, l'épaisseur de chaque couche doit être égal au quart de la longueur d'onde à laquelle l'annulation de la réflexion aura lieu.

Dans les deux configurations présentées ici, en considérant l'air comme milieu extérieur d'indice de réfraction $n_0=1$, les épaisseurs optimales des différentes couches ont été calculées à partir de l'équation (5.3). Nous appliquerons, par la suite ces outils pour étudier les deux structures :

- **Structure ARC-S1:** [ZnO/CdS/verre]
- **Structure ARC-S2 :** [ZnO /ZnS/verre]

Sur la **Figure 5.15** nous avons représenté les spectres de réflexion simulés correspondant aux structures bicouches optimisées.

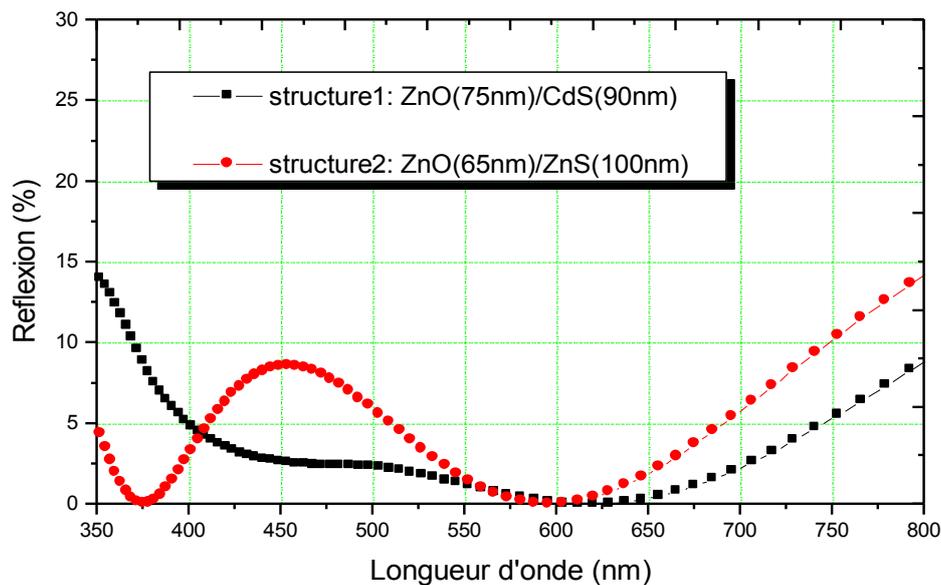


Figure 5.15: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des multicouches AR2C optimisées.

Nous pouvons dégager les points suivants :

- Le spectre de réflexion du substrat de verre est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 7 %.

- L'allure du spectre de réflexion de la structure ARC-S1 optimisée : [ZnO(36 nm)/CdS(18nm)/verre] montre une réflexion moyenne d'environ 5% entre 550 et 675 nm avec une augmentation rapide avant et après ces longueurs d'onde.
- L'empilement bicouche ARC-S2: [ZnO (70 nm)/ZnS(100nm)/verre]) a un spectre de réflexion de la forme d'un W, la réflexion moyenne de cet empilement est d'environ 7% entre 400 et750 nm.
- Les deux structures présentées ci-dessous ont des performances calculées pour une seule longueur d'onde (550nm). En conséquence la réflexion est plus élevée pour les autres longueurs d'onde du spectre visible.

Par ailleurs, la réflectivité moyenne diminue considérablement de $R_{\text{moy}} = 7.6\%$ dans le cas du verre nu à $R_{\text{moy}} = 4\%$ avec l'ajout d'une bicouche de (ZnO/CdS), on peut conclure que cet antireflet à double couches est plus performant dans le domaine du visible mais dans une gamme de longueurs d'onde plus faible.

b. Les structures antireflets 3 couches AR3C/Verre:

Pour améliorer les propriétés antireflets, le nombre de couches dans l'empilement est augmenté à trois couches: AR3C. La première structure est constituée comme suite [ZnO(75nm)/CdS(267)/ZnO(75nm)/verre] et la deuxième structure est [ZnO(75nm)/ZnS(111nm)/ZnO(75nm)/verre]. Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets sont représentés dans la **Figure 5.16**.

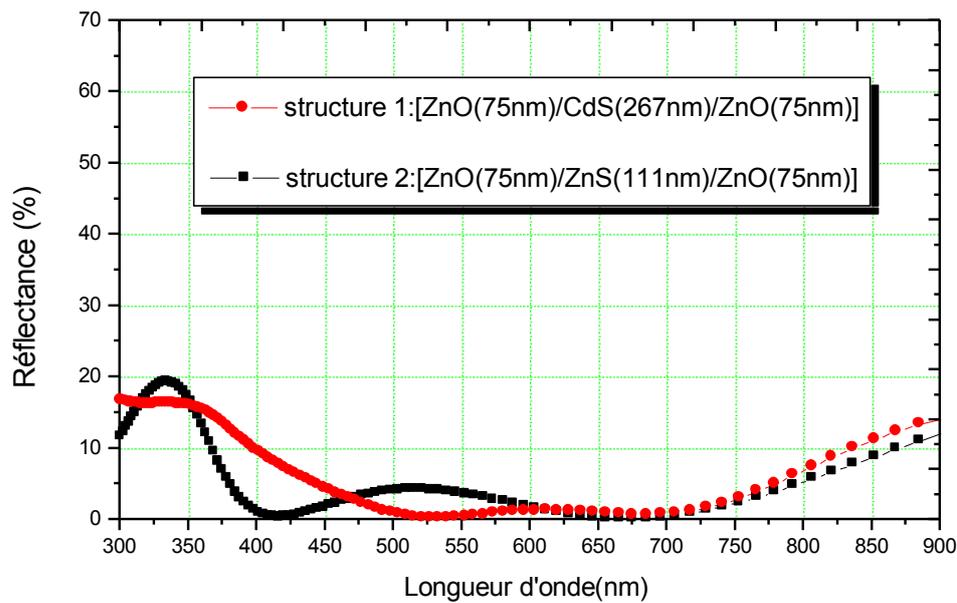


Figure 5.16: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des multicouches AR3C optimisées.

Nous remarquons que les deux structures tricouches (AR3C) ont un spectre de réflexion de la forme d'un W mais la réflexion est légèrement faible. La simulation de l'empilement 1 [ZnO(75nm)/CdS(267)/ZnO(75nm)/verre] donne de meilleures performances au niveau réflexion, Il permet d'atteindre une réflexion inférieure à 1.2 % entre 492 et 710 nm. Il apparaît aussi une augmentation progressive de la réflexion avant et après ces longueurs d'onde et le niveau de réflexion diminué par rapport au substrat nu. L'étendue spectrale est cependant supérieure à celle du 2 couches

c. Les structures antireflets 4 couches AR4C/Verre:

Les performances antireflets de la multicouche AR3C (structure 1) étant excellentes, un empilement quatre couches est simulé pour essayer d'améliorer encore le système. Deux multicouches AR4C sont constituées :

AR4C-S1 : [ZnO(75nm)/CdS(133.6nm)/ZnO(75nm)/ZnS(125nm)]

AR4C-S2: [ZnO(75nm)/CdS(133.6nm)/ZnO(55nm)/CdS(334nm)]

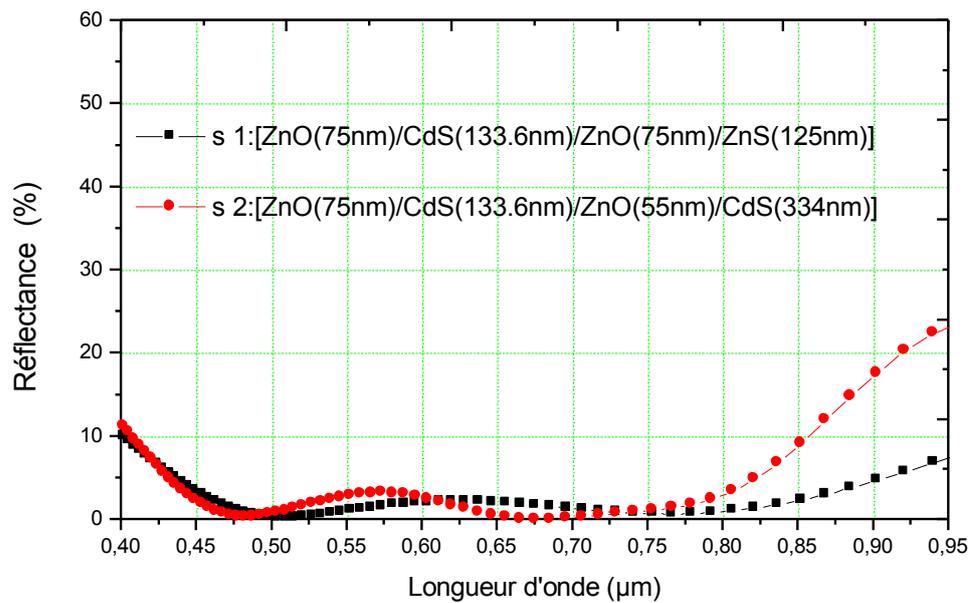


Figure 5.17: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des multicouches AR4C optimisées.

Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets sont représentés dans la **Figure 5.17**. Les deux empilements quatre couches (AR4C) possèdent un spectre de réflexion de la forme d'un W. Elles sont caractérisées par deux minima de réflexion aux alentours de 430 nm et 600 nm et un maximum à 500nm. Si les valeurs de réflectivités sont largement réduites par rapport à une structure tricouches. Il apparait ainsi que l'antireflet multicouches **AR4C-S1** : [ZnO(75nm)/CdS(133.6nm)/ZnO(75nm)/ZnS(125nm)] permet d'obtenir des coefficients de réflexion plus faibles, environ 2.2% sur une grande gamme spectrale (462 à 836 nm). De plus, cet empilement AR4C-S2 permet de diminuer notablement la réflectivité du substrat nu sur tout le domaine visible

d. Comparaison des différentes multicouches antireflets déposées sur un substrat en verre

Les spectres de réflexion des différents empilements multicouches dans les longueurs d'onde du visible sont représentés dans la **Figure 5.18**. Le spectre de réflexion du substrat de verre est stable dans le domaine du visible avec une réflexion moyenne de 7 %.

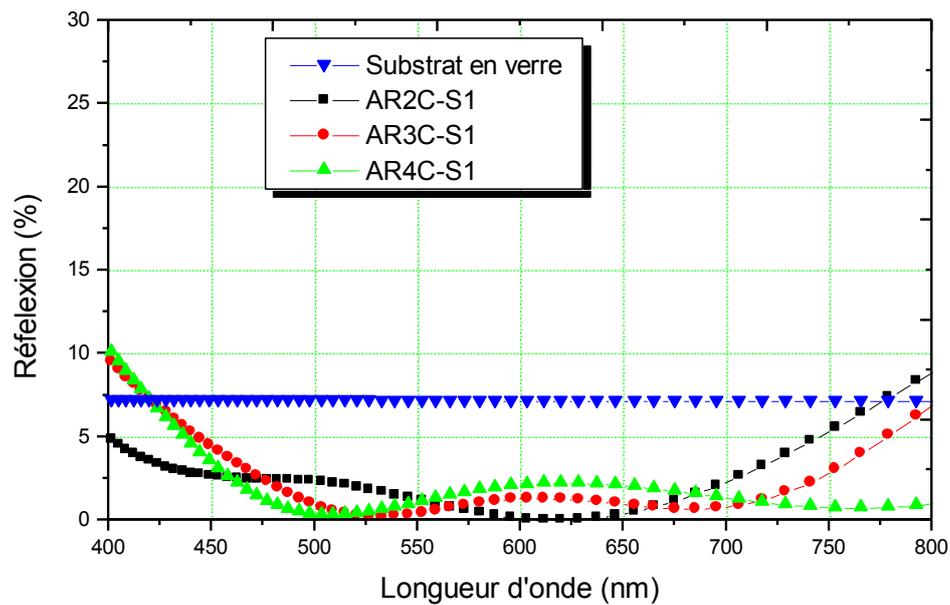


Figure 5.18: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde du substrat de verre et des multicouches antireflets optimisées.

Les résultats précédents ont permis de déterminer et comparer les propriétés antireflets des empilements multicouches (AR2C, AR3C et AR4C) simulés. En effet, les spectres de réflexion simulés de ces empilements montrent une diminution de la réflectivité par rapport au substrat nu du verre. La courbe de réflectivité obtenue avec une bicouche optimisée présente un minimum de réflexion à la longueur d'onde choisie (600 nm), ceci montre que l'effet antireflet de cette structure ne sera pas parfait mais permettra de diminuer la réflexion de 7% à 0.002 % à 600 nm. De plus, nous pouvons remarquer que ce soit la structure AR3C ou AR4C les courbes en réflexion sont en forme de W et qu'ils présentent deux minimums locaux avec une diminution significative de la réflectivité du verre. Par ailleurs, il apparaît que la réflexion de la structure AR3C est plus faible ($R < 1.29\%$ entre 492- 710nm), alors que la structure AR4C possède une réflexion inférieure à 2.2% dans une domaine de longueurs d'onde comprise entre 462 à 836nm.

Pa ailleurs, le passage à un empilement quatre couches permet à la fois d'élargir la gamme spectrale de 492nm à 800nm et d'augmenter de la réflectivité. Pour confirmer cette tendance, des simulations ont été réalisées en augmentant encore le nombre de couches dans l'empilement. Les résultats montrent une augmentation de la réflexion dans les longueurs d'onde du visible.

D'après les résultats de simulation il est intéressant de noter que la multicouche AR3C (ZnO/CdS/ZnO/ZnS) donne de meilleures performances au niveau réflexion. Il permet d'atteindre une réflexion inférieure à 1.2% dans la gamme 492-710 nm. L'étendue spectrale est cependant légèrement inférieure à celle du 4 couches. Les principaux résultats des simulations sont présentés dans le **Tableau 5.2**.

Multicouches optimisées	Structures	Epaisseurs (nm)	R (%)	Gamme spectrale
AR2C	ZnO/CdS	36/18	0.002	à $\lambda = 620\text{nm}$
AR3C	ZnO/CdS/ZnO	75/267/75	< 1.2	492-710nm
AR4C	ZnO/CdS/ZnO/ZnS	75/133.6/75/125	< 2.2	462-836nm

Tableau 5.2 : Comparaison des configurations des multicouches antireflets déposées sur un substrat en verre

5.4.2.2 Configurations possibles sur un substrat non transparent de silicium :

De la même manière que précédemment, des simulations ont été effectuées pour concevoir un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible sur un substrat opaque de silicium (Si). Le protocole de simulation utilisé impose les exigences suivantes :

- utilisation des matériaux ZnO, CdS et ZnS sur un substrat en silicium ;
- un spectre de réflexion inférieure à 3% entre 400 à 700 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 6.

Les propriétés optiques du substrat de silicium proviennent de *SOPRA N&K Database* [85]. L'indice de réfraction est de 3,88 à $\lambda = 633$ nm et le coefficient d'extinction est de 0,019 à $\lambda = 633$ nm.

La **Figure 5.19** présente schématiquement différents empilements antireflets optimisés à 2, 3 et 4 couches. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 8 à 267nm et l'empilement se termine toujours par une couche de ZnO d'environ 75 nm d'épaisseur.

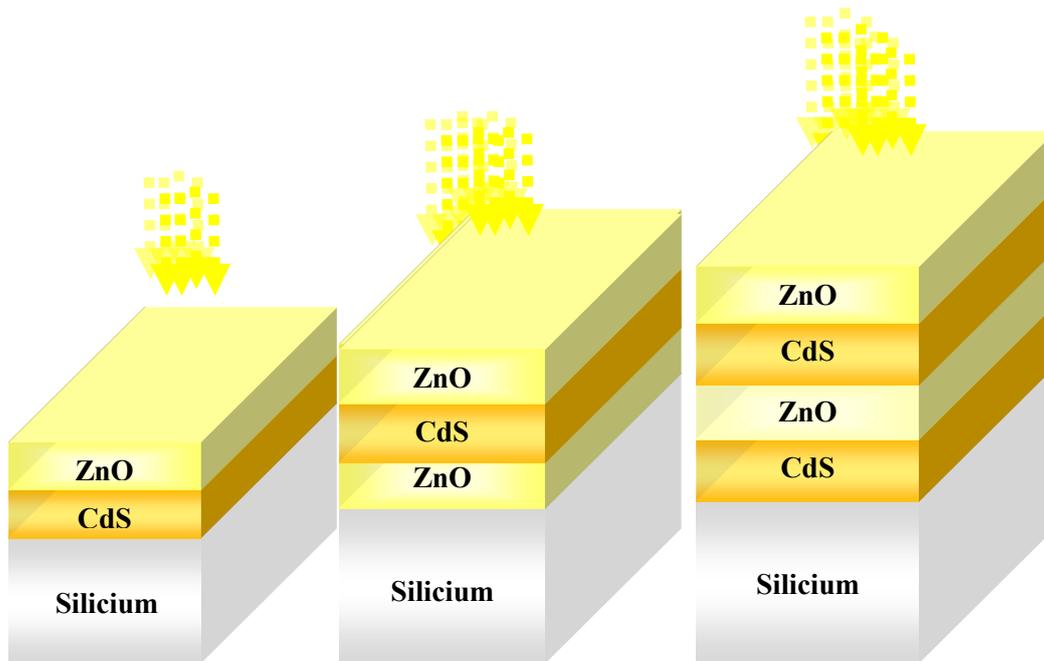


Figure 5.19 : Schémas des empilements multicouches antireflets déposés sur un substrat en silicium.

a. Les structures antireflets 2 couches AR2C/Si :

Nous avons tracé sur la **Figure 5.20** les spectres de réflexion simulés d'un substrat de silicium et des empilements antireflets AR2C optimisées. Nous avons pris pour la première structure ZnO/CdS les épaisseurs 75nm et 133nm respectivement à $\lambda_0 = 550$ nm, il apparaît que l'allure du spectre de réflexion de cette bicouche est de la forme d'un (V), sa réflexion est nulle à la longueur d'onde choisie (550 nm), tandis que la simulation du spectre de réflexion de la structure S2 optimisée [ZnO(88nm)/ZnS(112nm)/Si] présente une réflectivité minimale d'environ 3% à $\lambda_0 = 550$ nm. De plus, L'allure générale de cet empilement entre 430 et 800 nm, est similaire à celui de la structure 1.

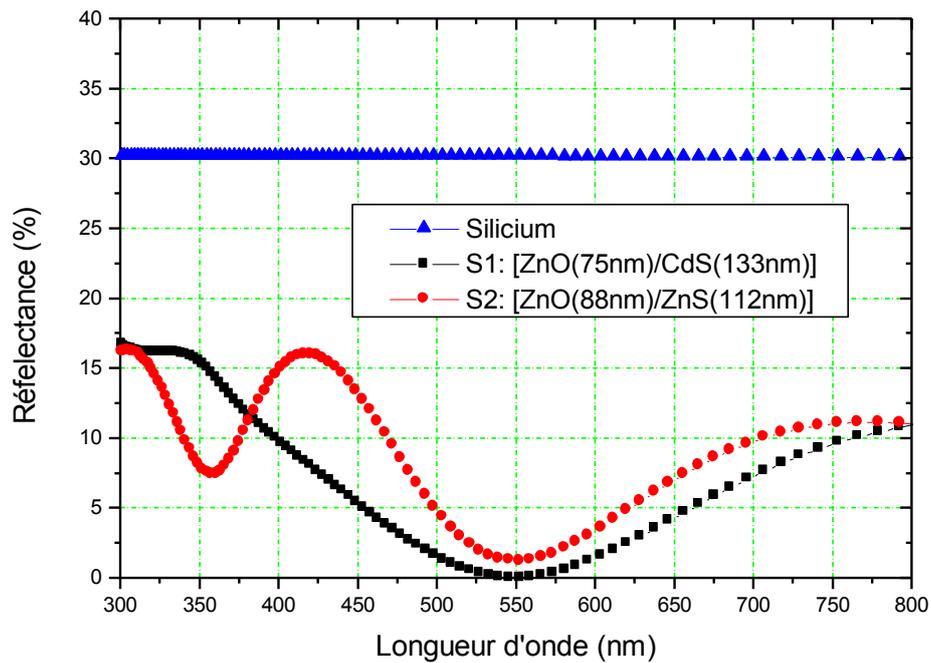


Figure 5.20: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde du substrat de silicium et des multicouches AR2C optimisées.

Au final, on constate que la double couche ZnO/CdS permet en fait de diminuer notablement la réflectivité du substrat nu sur un domaine de longueurs d'onde plus faible.

b. Les structures antireflets 3 couches AR3C/Si:

Pour améliorer les propriétés antireflets, le nombre de couches dans l'empilement est augmenté à trois couches. Chaque multicouche optimisée est constituée comme suite :

AR3C-S1 : [ZnO(75nm)/CdS(267)/ZnO(55nm)] ;

AR3C-S2 : [ZnO(65nm)/ZnS(65nm)/ZnO(150nm)].

La simulation des courbes en réflexion correspondantes est présentée sur la **Figure 5.21**.

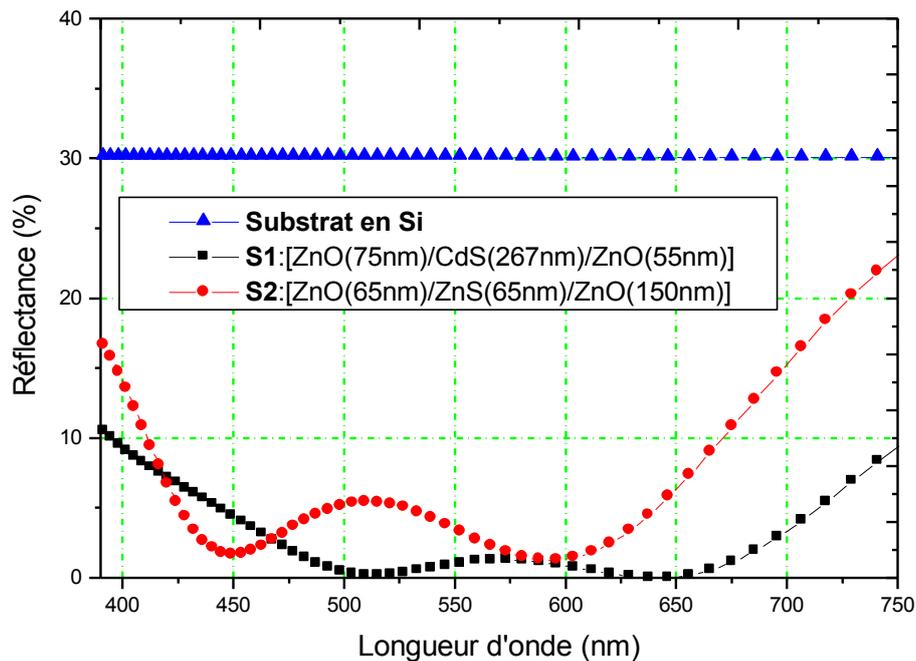


Figure 5.21: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde du substrat de silicium et des multicouches AR3C optimisées.

Nous pouvons remarquer que les spectres de réflexion des deux structures sont semblables, et qu'ils ont la forme d'un W. En revanche, il apparaît un décalage du seuil de réflexion vers les courtes longueurs d'onde pour l'empilement AR3C-S2. De plus, la réflectivité minimale de cet empilement augmente d'environ 1.27% par rapport à celle obtenue pour la structure AR3C-S1. Au final, cet empilement possède une faible réflexion d'environ 1.37 % entre 485 et 680 nm avec une augmentation progressive avant et après ces longueurs d'onde. En effet, augmenter le nombre de couches dans l'empilement permet donc d'améliorer les performances antireflets.

c. Les structures antireflets 4 couches AR4C/Si:

Les performances antireflets de la multicouche AR3C-S1 étant excellentes, pour essayer d'améliorer encore le système un empilement quatre couches est simulée. Chaque multicouche optimisée est constituée comme suite :

AR4C-S1: [ZnO(75nm)/CdS(267)/ZnO(55nm)/CdS(330nm)];

AR4C-S2 : [ZnO(75nm)/CdS(133nm)/ZnO(62nm)/ZnS(111nm)].

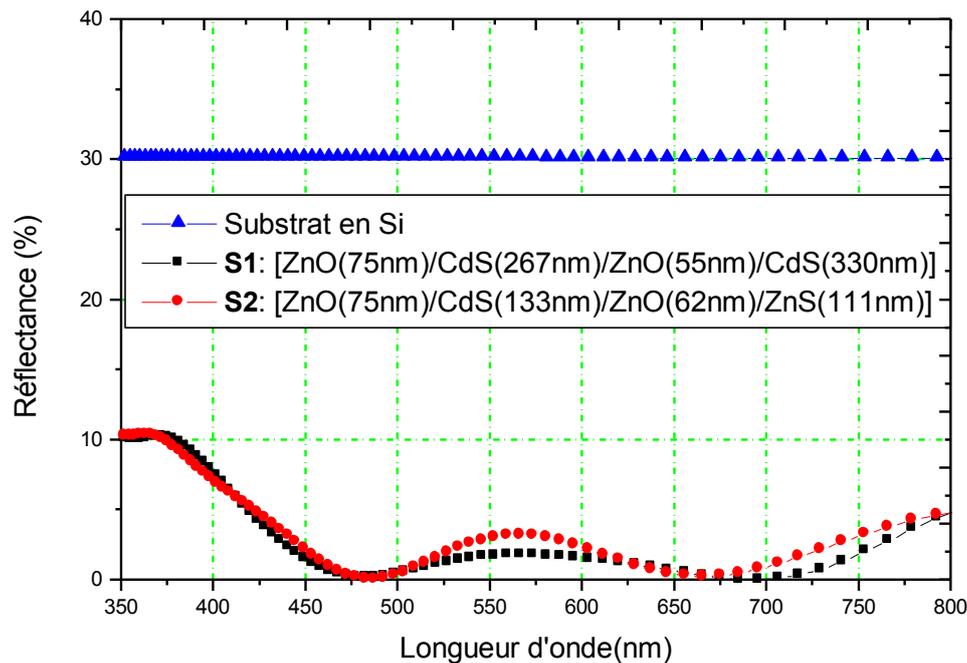


Figure 5.22 Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde du substrat de silicium et des multicouches AR4C optimisées.

Les résultats de simulation présentés sur la **Figure 5.22** montrent que les spectres de réflexion sont toujours de la forme d'un W pour les deux structures avec une réflexion plus faible ($< 1.82\%$ et $< 3.24\%$ respectivement pour AR4C-S1 et AR4C-S2) sur une large gamme spectrale, de 440 à 750 nm.

Au final, dans le domaine du visible la structure [ZnO/CdS/ZnO/CdS] possède une réflexion inférieure à 1.82 % soit un peu élevée que l'empilement à 3 couches. Il apparaît donc que l'augmentation du nombre de couches n'améliore pas les propriétés antireflets de l'empilement multicouche.

d. Comparaison des différentes multicouches antireflets déposées sur un substrat en Silicium :

Les spectres de réflexion des différents empilements multicouches dans les longueurs d'onde du visible sont représentés dans la **Figure 5.23**.

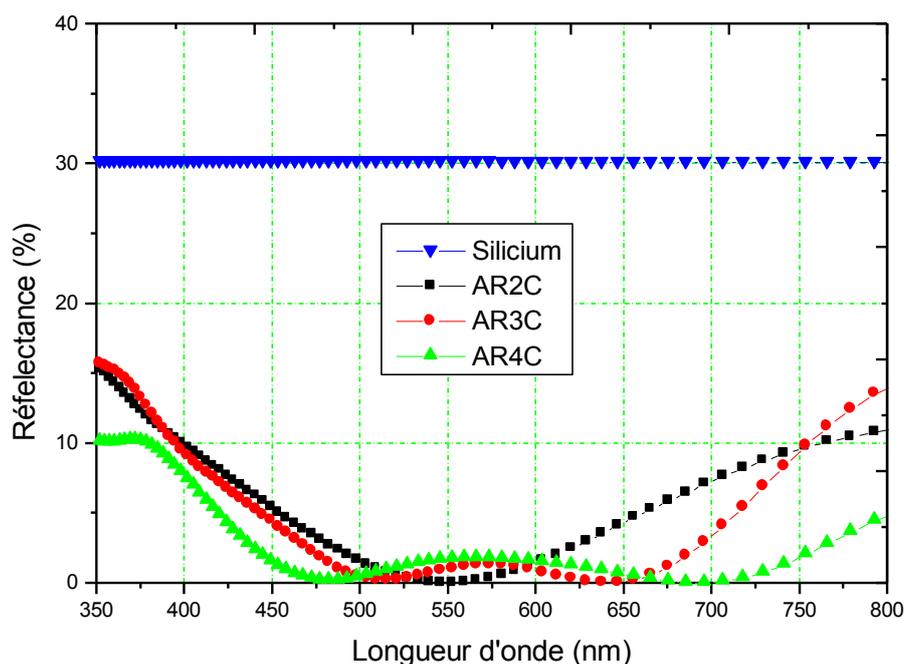


Figure 5.23: Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde du substrat de verre et des multicouches antireflets optimisées.

Les résultats précédents ont permis de déterminer les meilleures caractéristiques des multicouches antireflets déposées sur un substrat en Silicium. Le spectre de réflexion du substrat de Silicium est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 30 %. Il apparaît une diminution de la réflexion pour les empilements (AR2C, AR3C et AR4C) possédant un nombre de couches supérieur ou égal à 3. L'antireflet pour l'empilement AR2C est moins efficace. Son spectre de réflexion est de la forme d'un V et la réflexion varie entre 3,5 et 7,5 % dans le domaine du visible. Que ce soit l'AR 3C ou AR 4C les courbes en réflexion sont en forme de W. Elles sont caractérisées par deux minima de réflexion. De plus, les propriétés antireflets de l'empilement AR3C sont meilleures ($R < 1,32$ % dans la gamme 485-680nm) comparées à celles des empilements AR4C. Donc il faut concevoir un empilement avec les matériaux ZnO, et CdS contient au moins trois couches pour avoir une réflexion la plus faible possible dans le domaine du visible. Comme prévu par la simulation, la réflectivité maximale augmente de manière significative lorsque le nombre de couches augmente. En effet, cette augmentation de réflectivité est accompagnée d'un élargissement de la gamme spectrale où on trouve deux minimums locaux. Au final, la simulation de la multicouche [ZnO/CdS/ZnO/Si] donne de meilleures performances au niveau

réflexion mais sur un domaine de longueurs d'onde plus faible (440 à 700 nm) comparé à l'AR4C. Les principaux résultats des simulations sont présentés dans le **Tableau 5.3**.

Multicouches optimisées	Structures	Epaisseurs (nm)	R (%)	Gamme spectrale
AR2C	ZnO/CdS	75/133	0.05	à $\lambda = 550\text{nm}$
AR3C	ZnO/CdS/ZnO	75/267/75	< 1.37	485-680nm
AR4C	ZnO/CdS/ZnO/CdS	75/267/55/330	< 1.82	440-750nm

Tableau 5.3 : Comparaison des configurations des multicouches antireflets déposées sur un substrat en verre.

5.4.2.3 Comparaison des différents substrats :

Les résultats de simulation obtenus dans cette partie ont permis de déterminer différents empilements aux propriétés antireflets déposés sur différents substrats et de comparer leurs propriétés optiques antireflets simulées. Sur le **Tableau 5.4** sont représentées les épaisseurs optimisées des matériaux pour obtenir une réflectivité plus faible possible pour des empilements antireflets trois et quatre couches déposés sur un substrat en verre où en silicium dans le domaine du visible.

Multicouches optimisées	Structures	Epaisseurs (nm)	R (%)	Gamme spectrale
AR3C/Verre	ZnO/CdS/ZnO	75/267/75	< 1.2	492-710nm
AR3C/Si	ZnO/CdS/ZnO	75/267/75	< 1.37	485-680nm
AR4C/Verre	ZnO/CdS/ZnO/ZnS	75/133.6/75/125	< 2.2	462-836nm
AR4C/Si	ZnO/CdS/ZnO/CdS	75/267/55/330	< 1.82	440-750nm

Tableau 5.4 : Structure et propriétés optiques des différentes multicouches antireflets déposées sur divers substrats.

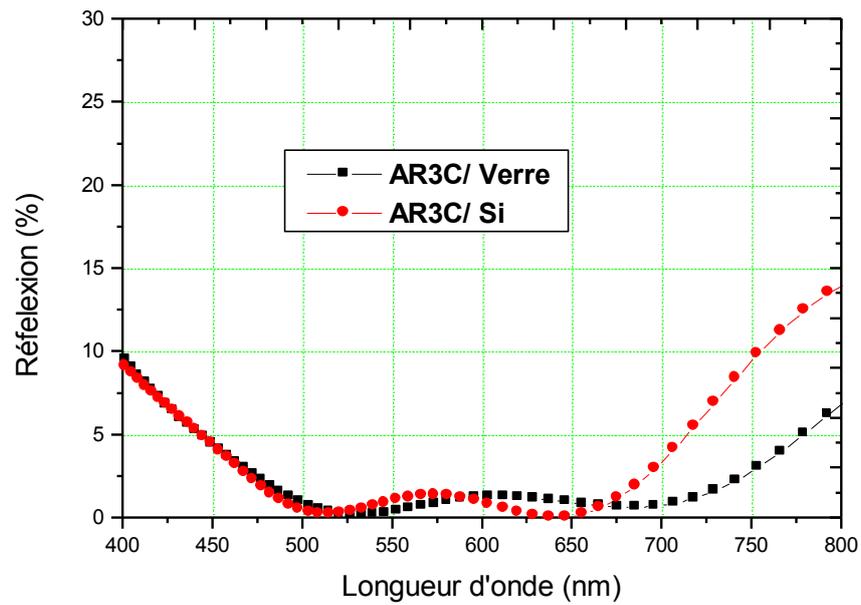


Figure 5.24 : Spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des empilements trois couches antireflets déposés sur verre et silicium.

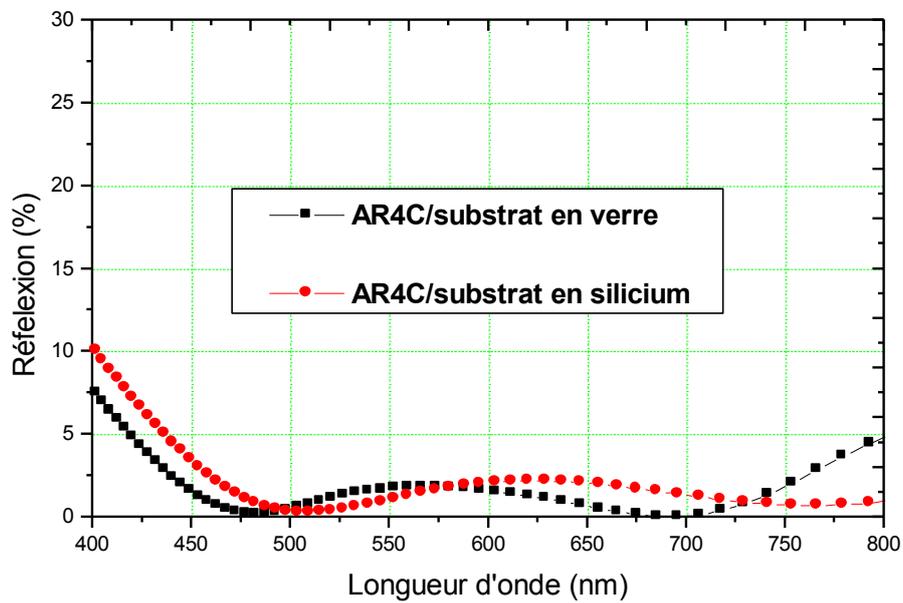


Figure 5.25 : Spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des empilements quatre couches antireflets déposés sur verre et silicium.

Nous pouvons remarquer que les deux catégories de multicouches ont la forme d'un W : les multicouches sur substrat transparent et celles sur substrat non-transparent.

De plus, quel que soit le substrat utilisé, les empilements AR3C ont une structure et des épaisseurs de couches minces relativement identiques. La différence entre les spectres de réflexion simulés pour ces empilements se retrouve au niveau de leur seuil de réflexion. Le seuil de L'AR3C/Si est décalé légèrement vers les courtes longueurs d'onde à environ 514 nm, alors que le seuil de l'AR3C/Verre arrive sur une longueur d'onde (environ 532 nm). Cette différence de réflexion peut être provient du substrat. En effet, la structure [ZnO/CdS/ZnO/Verre] possède une réflexion plus faible que celle déposée sur un substrat en Silicium dans un domaine de longueur d'onde plus large. De même, Cette tendance est remarquée pour la structure [ZnO/CdS/ZnO/ZnS] déposée sur un substrat en verre. Au final, que ce soit AR3C/Verre où AR3C/Si, ces empilements permettent de diminuer la réflexion dans une gamme spectrale considérable.

5.5 Utilisation des couches antireflet dans une cellule solaire en couche mince

Dans cette partie nous allons étudier l'impact de l'utilisation des couches antireflet sur la réflectivité et l'absorbance d'une cellule solaire à base de CdTe.

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

- Une énergie de gap de 1,45 eV, bien adaptée au spectre solaire,
- Un gap énergétique direct assurant une grande absorption optique,
- Adapté aux techniques de croissances simples et à faible coût.

Nous avons simulé la réflectivité et l'absorbance des différentes structures: [CdTe/verre], cellule1 : [ZnO/CdS/ZnO/CdTe] et cellule2 : [CdO/ZnS/CdO/CdTe] (**Figure 5.26et 5.27**)

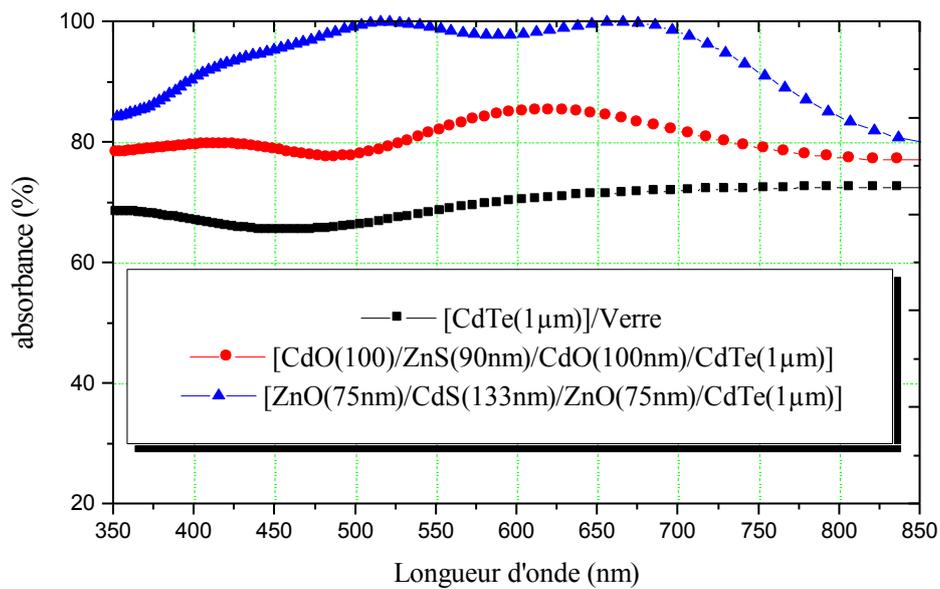


Figure 5.26 : Comparaison des spectres d'absorbances simulés en fonction de la longueur d'onde pour différentes cellules solaire.

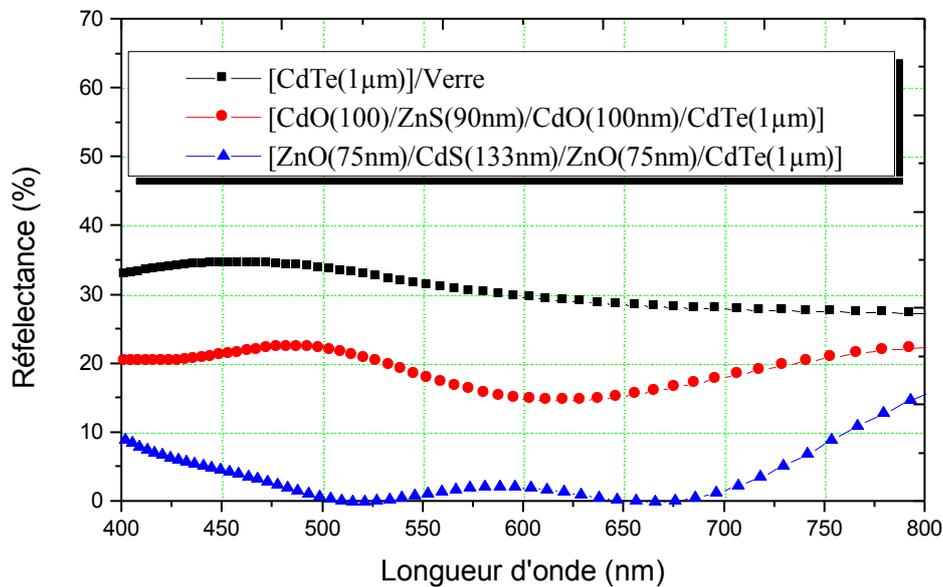


Figure 5.27 : Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde pour différentes cellules solaire.

Les deux **Figures 5.27 et 5.28** présentent l'évolution de l'absorbance et la réflectance de CdTe en fonction de la longueur d'onde. Que ce soit pour la cellule1 ou 2, il apparaît que

l'utilisation de la multicouche couche antireflet diminuer le flux de photons réfléchis à la face avant de la cellule et augmente considérablement l'absorbance, ceci implique que la majeure partie de la lumière incidente transmette à la couche absorbante CdTe où pratiquement toutes les paires d'électron-trou sont produites. En particulier l'absorbance de la cellule1 : [ZnO/CdS/ZnO/CdTe] dépasse 90% dans un intervalle de 400-750nm. Tandis que pour la cellule 2 : [CdO/ZnS/CdO/CdTe] atteint 85% entre 540 et 730nm. La Figure 5.28 illustre le modèle de cellule 1 optimisée, celle ci qui donne la meilleure performance pour notre application.

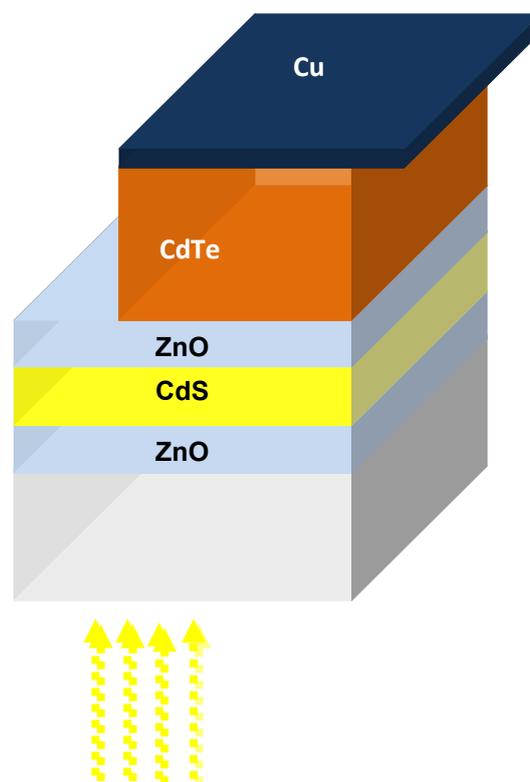


Figure 5.28 : Représentation de la cellule solaire ZnO/CdS/ZnO/CdTe/Cu.

5.6 Conclusion :

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié des structures en couches minces et en multicouches à base des composés binaires ZnO, CdO, ZnS, CdS, CdTe.

Nous avons proposé d'utiliser un modèle théorique qui permet de simuler la réponse optique d'une structure multicouche en s'appuyant sur des résultats théoriques. Pour cela nous avons élaboré un programme qui permet de calculer la réflectivité, la transmittance et l'absorbance d'un tel matériau en suivant la méthode d'Abelès dans laquelle une couche

mince est représentée par une matrice carrée contenant toutes les informations nécessaires pour la simulation. On utilise pour ces calculs des données théoriques pour les indices optiques complexes des différents matériaux déterminés par la méthode FP-LAPW dans le quatrième chapitre.

Ces réponses ont été corrélées à différents paramètres caractérisant la couche d'un empilement: épaisseur de la couche, type de polarisation, angle d'incidence et nombre de couches. Ensuite, nous avons représenté l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques optiques d'un empilement.

Par la suite nous faisons une modélisation des multicouches antireflets MCAR sur différents substrats. Les résultats obtenus montrent que ce soit la structure optimisée AR3C/Verre : $[\text{ZnO}(75)/\text{CdS}(267)/\text{ZnO}(75)]$ /Verre où AR3C/Si : $[\text{ZnO}(75)/\text{CdS}(267)/\text{ZnO}(75)]$ donnent la meilleure performance. Ceci est d'une grande utilité pour l'expérimentateur. Finalement nous allons étudier l'impact de l'utilisation des couches antireflet sur la réflectivité et l'absorbance d'une cellule solaire à base de CdTe.

Enfin, il est important de souligner que notre approche est originale et extensible. Nous pouvons l'appliquer à d'autres types de structures.

References

- [1] F. Abelès, “Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés.” *Ann. Phys. (Paris)* 5, 596–640 & 706–782 (1950).
- [2] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Macmillan Co., New-York, 1964), 2 edn.
- [3] P. Yeh, A. Yariv and C.-S. Hong, “Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory,” *J. Opt. Soc. Am.* 67, 423–438 (1977).
- [4] P. Yeh, A. Yariv and A. Y. Cho, “Optical surface waves in periodic layered media,” *Appl. Phys. Lett.* 32, 104–105 (1978).
- [5] H.A. Macleod, “Thin-Film Optical Filters”, 2nd ed. Hilger, Bristol (UK), p. 59 (1986).
- [6] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, Hoboken N.J., 2005), 2 edn.
- [7] E. Pelletier, « La réalisation des traitements optiques de surface ». [En ligne]. Disponible sur:http://www.bibsciences.org/bibsup/opt-coll/pub/3/pdf/11t3p411_I.pdf. [Consulté le: 05-juin-2014].
- [8] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, et L. C. Chen, « Antireflecting and photonic nanostructures », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 69, no 1- 3, p. 1- 35, 2010.
- [9] J. Li, Y. Lu, P. Lan, X. Zhang, W. Xu, R. Tan, W. Song, et K.-L. Choy, « Design, preparation, and durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules », *Sol. Energy*, vol. 89, p. 134- 142, 2013.
- [10] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, G. Teschner, et A. Zmelty, « Large-scale antireflective coatings on glass produced by reactive magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 98, no 1, p. 1460–1466, 1998.
- [11] N. De Vietro, L. Belforte, V. G. Lambertini, et F. Fracassi, « Low pressure plasma modified polycarbonate: A transparent, low reflective and scratch resistant material for automotive applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, p. 698- 703, 2014.
- [12] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, et J. A. Smart, « Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection », *Nat. Photonics*, vol. 1, no 3, p. 176- 179, mars 2007.
- [13] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, et A. J. Ouderkerk, « Giant Birefringent Optics in Multilayer Polymer Mirrors », *Science*, vol. 287, no 5462, p. 2451- 2456, 2000.
- [14] V. V. Medvedev, A. J. R. van den Boogaard, R. van der Meer, A. E. Yakshin, E. Louis, V. M. Krivtsun, et F. Bijkerk, « Infrared diffractive filtering for extreme ultraviolet multilayer

Bragg reflectors », *Opt. Express*, vol. 21, no 14, p. 16964, 2013.

[15] I. Weaver, C. L. S. Lewis, A. G. MacPhee, P. J. Warwick, R. Jordan, et J. G. Lunney, « PLD fabrication of a soft X-ray multilayer mirror and LPP reflectance test », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127- 129, p. 915- 921, 1998.

[16] L. Pinard et J. M. Mackowski, « Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 333, no 1- 2, p. 126- 133, 1998.

[17] J. A. Hageman, R. Wehrens, H. A. van Sprang, et L. M. C. Buydens, « Hybrid genetic algorithm–tabu search approach for optimising multilayer optical coatings », *Anal. Chim. Acta*, vol. 490, no 1- 2, p. 211- 222, 2003.

[18] X. Liu, X. Cai, J. Qiao 1, J. Mao, et N. Jiang 1, « The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films », *Thin Solid Films*, vol. 441, no 1- 2, p. 200- 206, 2003.

[19] C. Sabah et S. Uckun, « Multilayer system of Lorentz/Drude type metamaterials with dielectric slabs and its application to electromagnetic filters », *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 91, p. 349–364, 2009.

[20] M. Y. Tan, J. T. Zhu, L. Y. Chen, Z. S. Wang, K. Le Guen, P. Jonnard, A. Giglia, N. Mahne, et S. Nannarone, « Molybdenum–silicon aperiodic multilayer broadband polarizer for 13– 30 nm wavelength range », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 654, no 1, p. 588- 591, 2011.

[21] V. G. Syromyatnikov, A. Menelle, Z. N. Soroko, et A. F. Schebetov, « Neutron double multilayer monochromator-polarizer Co/Ti », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 248, no 1- 4, p. 355- 357, 1998.

[22] E. K. Ejigu et B. M. Lacquet, « Sensitivity versus polarisation in multilayer optical thin film design », *South Afr. J. Sci.*, vol. 108, no 7- 8, p. 78–82, 2012.

[23] www.mathworks.com

[24] S. Mridha, D. Basak, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 875–882

[25] M. Bouderbala, et al., *Physica B* (2008) doi:[10.1016/j.physb.2008.04.045](https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.045).

[26] M. Suche S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Vidakis, E. Koudoumas, M. Suche et al. / *Thin Solid Films* 517 (2009) 4303–4306.

[27] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *J. Phys. E* 9, 1002 (1976).

[28] R. Swanepoel, *J. Phys. E* 17, 896 (1984).

[29] Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313–322.

- [30] M.Y. Nadeem, Waqas AHMED, Turk J. Phy 24 (2000) , 651 (659).
- [31] K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 266.
- [32] M. Pattabi, J. Uchil, Solar Energy Mater. Solar Cells 63 (2000) 309.
- [33] S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, Superlattices and microstructures 39, 162-170(2006).
- [34] J. Herrero, M.T. Gutierrez, C. Guillen, J.M. Dona, M.A. Martinez, A.M. Chaparro, R. Bayon, Thin Solid Films 361–362 (2000) 28.
- [35] M.A. Martinez, C. Guillen, M.T. Gutierrez, J. Herrero, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 43 (1996) 297.
- [36] Shih-Shou Lo, Chii-Chang Chen, Frank Garwe and Thomas Pertch, “Broad-band anti-reflection coupler for a : Si thin-film solar cell “J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 754–758
- [37] K. Chopra, Solar selective coatings, 3 rd work shop on thin films physics and technology proceeding, New Delhi – Inde, 1999.
- [38] N. Dahan, Z. Jehl, T. Hildebrandt, J.-J. Greffet, F. Guillemoles J. Appl. Phys. 112, (2012);
- [39] « RefractiveIndex.INFO ». [En ligne]. Disponible sur: <http://refractiveindex.info/>. [Consulté le: 12-sept-2014].

CONCLUSION GENERALE

Le travail de thèse a fait l'objet d'une étude théorique sur les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe ; et leurs applications aux structures multicouches.

Le premier chapitre nous a permis de rappeler les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée.

Dans le second chapitre, nous présentons l'approche permettant l'application de la théorie (DFT) ; cette approche utilisée constitue une amélioration tangible de la méthode des ondes planes augmentée introduite en premier temps par Slater. Cette approche tient sa force du fait qu'elle ne fait appel à aucune approximation sur le potentiel. Elle permet de traiter les états du cœur sur le même pied d'égalité que ceux de valence incluant ainsi les interactions entre ces états, suspectées de se produire dans certains éléments.

Le troisième chapitre nous a permis de faire une étude concernant l'optique des structures en couches minces et en multicouches.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques des composés binaires ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) par le code de calcul Wien2K.

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité de ces matériaux sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature du gap de la bande interdite. Les valeurs calculées des gaps de ces composés sont sous estimées dans l'approximation LDA.

L'étude principale a porté donc sur la détermination des constantes optiques de ces matériaux. La fonction diélectrique complexe déterminée pour ces composés binaires a été

utilisé pour calculer les constantes optiques comme les indices de réfraction et les coefficients d'absorption de ces matériaux. Les résultats obtenus concordent avec les données théoriques.

Dans le cinquième chapitre et dernier chapitre, nous avons modélisé les couches à base de ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe et décrit leurs réponses optiques. Pour cela nous avons eu recours à la méthode des matrices d'Abélès et aux constantes optiques calculées par la méthode FP-LAPW. Nous avons appliqué, par la suite ces outils pour étudier l'influence des paramètres tels que : épaisseur de la couche, angle d'incidence, nombre de couches et type de polarisation sur les caractéristiques optiques d'une structure multicouche.

Au final, des simulations ont été effectuées pour concevoir un empilement antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible, déposé sur différents substrats (substrat transparent en Verre et l'autre opaque en Silicium). Les résultats obtenus montrent quels matériaux permettaient de réaliser le meilleur revêtement antireflet et de savoir le nombre de couche qui donne des performances optiques optimales.

Enfin, la modélisation et l'optimisation de structures antireflets sur différents substrats donne les résultats suivants :

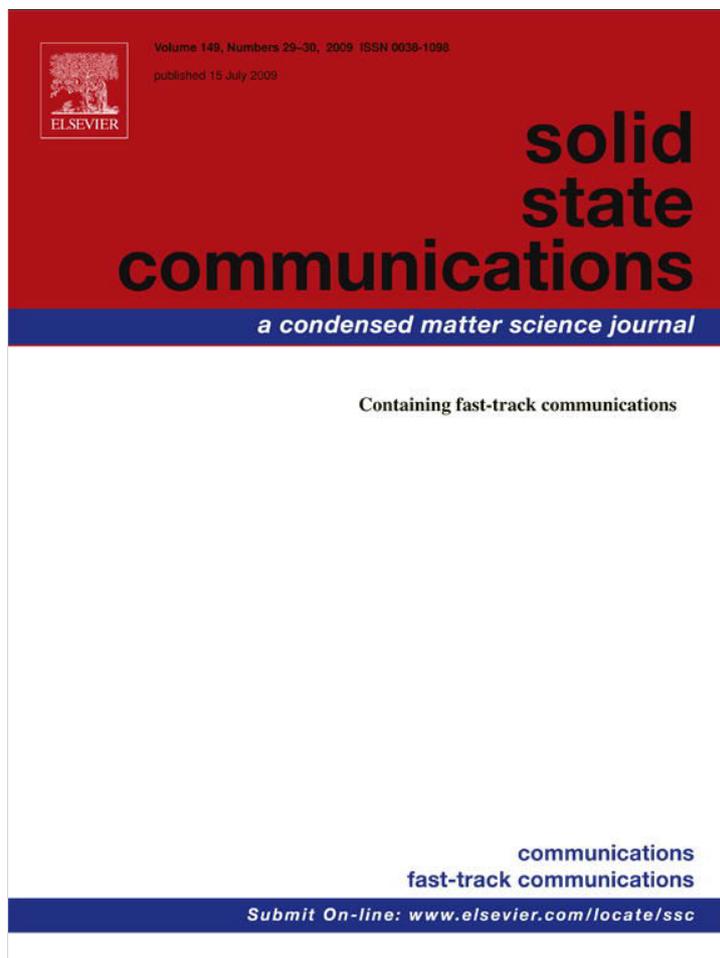
Pour le substrat transparent en verre, l'empilement optimisée est constitué de trois couches [ZnO/CdS/ZnO] d'épaisseurs [75/267/75]nm, possède une réflexion inférieure à 1.2% dans un domaine spectrale de 492 à 710nm.

Pour le substrat non transparent en silicium Si, le meilleur traitement est composée de 3 couches [ZnO/CdS/ZnO] d'épaisseurs [75/267/75]nm avec une réflexion inférieure à 1.37% dans un intervalle allant de 485 à 680nm.

Pour compléter ce travail de recherche, il serait bon de mener différentes investigations. A cet effet, un certain nombre d'études supplémentaires serait intéressant à réaliser comme :

- Faire évoluer le programme de simulation pour avoir des empilements multicouches ayant des propriétés optiques bien déterminées selon le domaine d'utilisation.
- Améliorer les traitements antireflets sur les substrats transparents par un choix convenable des matériaux utilisés. Il faudrait étudier la possibilité de réaliser le traitement antireflet sur les deux faces du substrat pour permettre de diminuer la réflexion secondaire due à la face arrière du substrat.
- On peut aussi envisager d'étudier la réponse optique et électrique des structures multicouches tout en tenant compte du couplage entre ces réponses.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Theoretical study of optical characteristics of multilayer coatings ZnO/CdS/CdTe using first-principles calculations

Z. Derkaoui, Z. Kebbab, R. Miloua*, N. Benramdane

Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, BP 89, Université Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 August 2008

Received in revised form

30 March 2009

Accepted 16 April 2009 by F. Peeters

Available online 21 April 2009

PACS:

71.15.Ap

74.25.Gz

78.20.-e

Keywords:

A. FP-LAPW

B. Multilayer optical coating

D. Optical properties

E. Optical matrix method

ABSTRACT

A new method for predicting optical characteristics of multilayer coatings based on calculated material properties is presented. This method combines the use of the full potential linear-augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of the Density Functional Theory (DFT) and the optical matrix approach for modeling the multilayer assembly. The simulation process is applied to thin films of the II–VI semiconductors compounds. The optical constants of each thin film are determined by using the first principle calculations. Each layer is represented by the square Abeles matrix, including all necessary data in the calculation of the optical characteristics (as transmittance, reflectance and absorbance). The simulation of multilayer optical response includes the effect of thickness, light polarization and incident angle. The obtained results are helpful in the design of the multilayer systems with required properties.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Multilayer structures have a variety of applications such as antireflection coatings, high reflection layers, optical filters, dielectric mirrors in Fabry–Perot lasers, etc [1–3]. The design of multilayer optical coating (MOC) involves the knowledge of each material optical properties and thickness which should satisfy the required spectral characteristics.

In this work, we have developed a new method which combines two approaches: full potential linear-augmented plane wave method (FP-LAPW) [4] in order to determine material optical constants, and Abeles matrix theory to simulate the optical response of the multilayer system. Hence, one can obtain reflection, absorbance and transmission of the MOC. In addition, the effects of thickness, polarization and incident angle can be easily studied. For this purpose, we need to gain insights into the structural and optical properties of the used materials. Accurate knowledge of the optical constants such as refractive indices, extinction coefficients and absorption coefficients of semiconductors, is indispensable for the design and analysis of MOC. We applied this method to the following II–VI semiconductors: zinc oxide ZnO, cadmium sulfide CdS and

cadmium telluride CdTe. These materials are of great interest in many practical applications like window and buffer layers in thin film solar cells [5–8], antireflection coatings [9], light emitting diodes [10,11], displays [12,13], and photovoltaic cells [13,14].

Furthermore, the spectral characteristics of ZnO/CdS and ZnO/CdS/CdTe structures are studied. This work can be helpful for applications in antireflection coatings and optical filters in visible, near infrared, and mid infrared spectrum.

2. Method of calculation

The calculations are performed using the scalar relativistic full potential linearized augmented plane wave method within the framework of the density-functional theory using WIEN2K package [15]. The exchange–correlation energy of the electrons is described in the local-density approximation (LDA) [16]. Basis functions are expanded in combinations of spherical harmonic functions inside non-overlapping spheres at the atomic sites (muffin-tin (MT) spheres) and in Fourier series in the interstitial regions. Inside the MT spheres of radius R_{MT} , the l -expansion of the wave function were carried out up to $l_{max} = 10$ while the charge density was Fourier expanded up to $G_{max} = 14$ (Ryd)^{1/2}. In order to achieve energy eigenvalues convergence, the wave functions in the interstitial region are expanded in plane waves with a cut-off parameter of $K_{max} * R_{MT} = 7$ (R is the smallest muffin-tin radius and K_{max} is the cut off for the plane wave). For the binary ZnO,

* Corresponding author. Tel.: +213 50 71 61 56.

E-mail address: mr_jecm@yahoo.fr (R. Miloua).

CdS and CdTe compounds, the sphere radius for Zn, O, Cd, S and Te are chosen to be 2.0, 1.6, 2.4, 2.0 and 2.6 a.u. respectively. A large number of integration points over the irreducible Brillouin zone (IBZ) is used: 24 for both ZnO and CdS in wurtzite structure, 30 for CdTe in zinc-blende structure.

3. Theoretical model

The optical matrix model is used for N -layer design of optical coatings. This idea consists of matching the electric E and magnetic H fields of the incident light at the interfaces of MOCs. The matrix relation defining the N -layer coating problem is given by [3,17]:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos \delta_j & (i \sin \delta_j) / \eta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{\text{sub}} \end{bmatrix} \quad (1)$$

where B and C are total electric and magnetic field amplitudes of the propagating light in the medium. The optical admittance is given by the ratio:

$$Y = \frac{C}{B}. \quad (2)$$

The following relations give reflectance, transmittance and absorbance, respectively:

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^8 \quad (3)$$

$$T = \frac{4y_0 \text{Re}(y_{\text{sub}})}{(y_0 B + C)(y_0 B + C)^8} \quad (4)$$

$$A = 1 - T - R = (1 - R) \left(1 - \frac{\text{Re}(\eta_{\text{sub}})}{\text{Re}(BC^8)} \right). \quad (5)$$

In the preceding equations, η_0 and y_0 respectively represent the impedance and the admittance of the vacuum, whereas η_{sub} and y_{sub} represent respectively the impedance and the admittance of the substrate. Thus, each layer is represented by a 2×2 matrix M_j of the form:

$$M_j \begin{bmatrix} \cos \delta_j & (i \sin \delta_j) / \eta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \quad (6)$$

where η_j , d_j are θ_j the optical impedance, physical thickness and incident angle of the j th medium. δ_j is the phase shift due to the j th layer; this last parameter is given by the following equation:

$$\delta_j = \frac{2\pi \tilde{n}_j d_j \cos \theta_j}{\lambda} \quad (7)$$

where \tilde{n}_j and λ are respectively the complex refractive index of the j th layer and light beam wavelength.

θ_j is determined from the incident angle θ_0 using Snell–Descartes law:

$$\tilde{n}_j \sin \theta_j = \tilde{n}_0 \sin \theta_0. \quad (8)$$

At a given angle of incidence, the optical impedance for both S and P -polarization can be written as follows:

For the transverse electric polarization to the plane of incidence (S -polarization)

$$\eta_j = \tilde{n}_j \cos \theta_j. \quad (9)$$

For the parallel electric polarization to the plane of incidence (P -polarization)

$$\eta_j = \tilde{n}_j / \cos \theta_j. \quad (10)$$

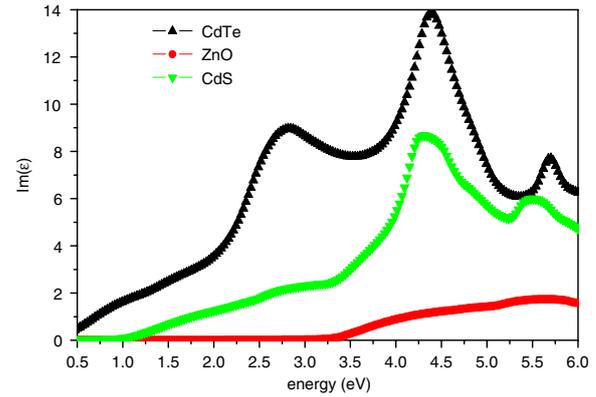


Fig. 1. The average value $\varepsilon_2(\omega)$ for CdTe, ZnO and CdS versus energy.

4. Results and discussion

4.1. Structural properties

In the first step, we carried out a structural optimization for ZnO, CdS in the wurtzite structure and CdTe in the zinc blende structure. The total energies are minimized for both structures to the cell volume and also the atomic positions. The calculated lattice constants and bulk moduli were obtained by fitting the total energy versus unit cell volume to the Murnaghan's equation of state [18]. Our results are similar to those obtained by other authors [19,20].

4.2. Optical properties

4.2.1. The dielectric function

Among the most important parameter in an optical study, we can notice the dielectric function of the system. It is a complex quantity given as an addition of the real part $\varepsilon_1(\omega)$ and the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ given by the following equation [21]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (11)$$

We calculate the imaginary part of the dielectric function, as it is directly related to the joint density of states. It is well known that the optical spectra obtained from the calculations have many fine features, if they are not broadened [22,23]. To reproduce the experimental conditions more correctly, the calculated optical spectra are broadened. Then the scissors operator was applied to adjust to the peaks on the optical spectra.

The imaginary part of the dielectric function is a 3×3 tensor; because the wurtzite structure is anisotropic, only ε_{2xx} , ε_{2yy} and ε_{2zz} for both materials are taken into account. Therefore, $\varepsilon_2(\omega)$ is calculated as follows:

$$\varepsilon_2(\omega) = [\varepsilon_{2xx}(\omega) + \varepsilon_{2yy}(\omega) + \varepsilon_{2zz}(\omega)]/3. \quad (12)$$

In Fig. 1 the average of the calculated imaginary part of the dielectric function of CdTe, ZnO and CdS materials is depicted. The real $\varepsilon_1(\omega)$ part is then determined from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by using the Kramers–Kronig transformation [24]. The curves of $\varepsilon_1(\omega)$ are reported in Fig. 2.

4.2.2. Refractive index

Using $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ calculated above, we can determine the refractive index n and extinction coefficient k , given by:

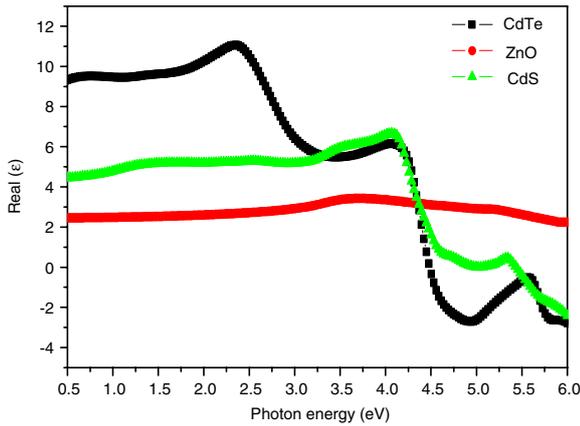


Fig. 2. The average value $\epsilon_1(\omega)$ for CdTe, ZnO and CdS.

Table 1
Comparison of $\epsilon(0)$ and $n(\infty)$ with the published data.

	$\epsilon(0)$	n
CdTe		
Experimental		2.69 [25]
Other calculations	7.52 [26]	2.74 [26]
	9.02 [27]	3.00 [27]
This work	8.8639	2.97734
CdS		
Experimental		2.24 at ($\lambda = 800$ nm) [28]
Other calculations	5.25 [29]	2.291[29]
This work	4.3642	2.089
ZnO		
Experimental	2.78 [30]	1.67 [30]
Other calculations	4.26 [31]	2.063 [31]
	8.62 [32]	2.93 [32]
This work	2.4482	1.5646

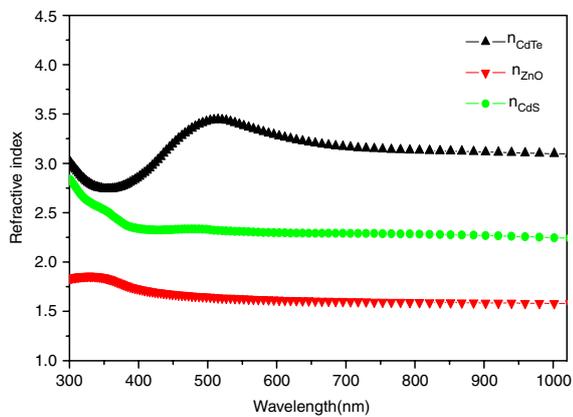


Fig. 3. Refractive index of CdTe, ZnO and CdS versus wavelength.

$$\eta = \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$k = \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Fig. 3 shows the dependence of the refractive indices of ZnO, CdS and CdTe thin films on the wavelength. It can be seen that the refractive index decreases until constant value $n(\infty)$ with the increasing of wavelength in the visible region, while it increases in the ultraviolet region. Table 1 summarizes the comparison of $\epsilon(0)$ and $n(\infty)$ with the literature.

Extinction coefficients, depicted in Fig. 4 exhibit a strong dispersion and decrease monotonically with increasing wavelength. We note that the complex refractive index \tilde{n} of a given material is

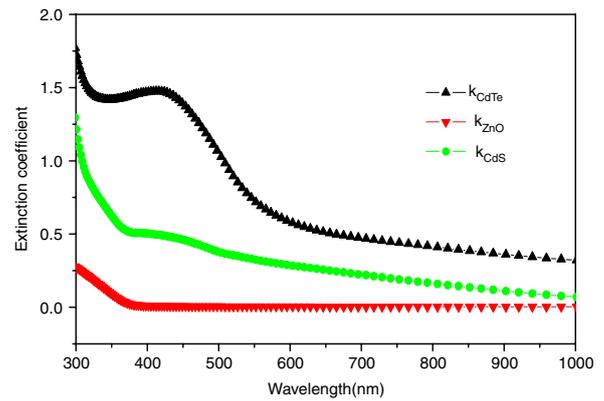


Fig. 4. Extinction coefficient of CdTe, ZnO and CdS.

expressed as:

$$\tilde{n} = n + ik. \quad (15)$$

5. Performance simulation of optical characteristics for multi-layer coatings

The theoretical simulation of optical characteristics of multi-layer coatings is performed by a Characteristic Matrix algorithm, which is typical to optical Thin Films design programs. Each layer is described by a 2×2 matrix, comprising wavelength dependent complex refractive index and thickness of the layer. The characteristic matrix of the whole system is then obtained by multiplying the characteristic matrices of all the layers. Once the index of refraction and extinction coefficient are calculated theoretically by the method mentioned above, transmittance, reflectance and absorbance can be evaluated.

5.1. Single layer

The approach developed in this work has been used to calculate the optical characteristics of MOCs constructing by the use of II–VI semiconductor thin films. Materials such as ZnO and CdS have large optical gaps, high transparency to visible light and have been used as windows in solar cells. In order to assist experiments, the effect of the thickness on the optical transmittance is studied by theoretical simulation.

The transmittance spectra of ZnO films with three different thicknesses in the wavelength range 300–1000 nm are calculated and shown in Fig. 5. It indicates that, as the thickness increases, the spectra show a sharp fall in transmission near the fundamental absorption. Also a shift of the absorption tail towards long wavelengths for thicker films is observed. This phenomenon indicates that the optical gap energy is lowered with the increase of thickness. Similar trends of optical transmittance were reported experimentally for ZnO thin films [33]. All films exhibit high transmittance (>75%) in the 450–1000 nm range. We also observe that all samples present the same transmittance in the near infrared region. We notice also the appearance of optical interference due to an increase of thickness.

The optical transmittance was investigated for the CdS films having various thicknesses, 26, 40 and 95 nm in the wavelength range 300–1500 nm. As shown in Fig. 6 the transmittance spectra increase with increasing wavelength throughout the range. The transmittance for wavelength below 520 nm increases with decreasing the CdS film thickness. 26nm thick CdS film exhibits a transmittance of the order of (>70%) at longer wavelength region. That may be adequate for window layer design. We observe that, as the thickness increases, the transmittance decreases in agreement with the literature reports [34,35].

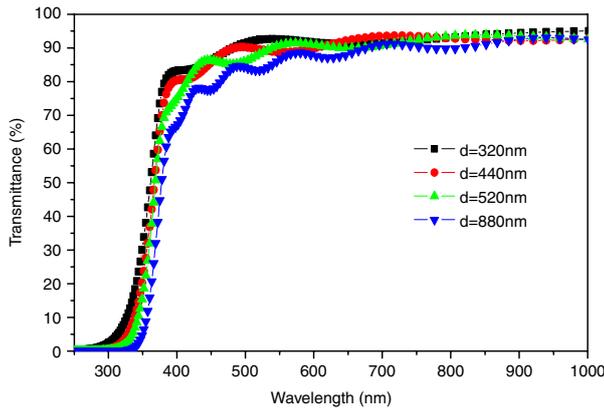


Fig. 5. Optical transmittance spectra of ZnO thin films with different thicknesses.

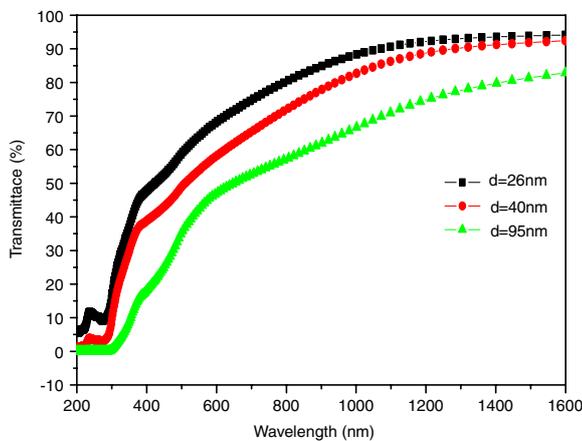


Fig. 6. Transmittance spectra of CdS thin films with different thicknesses.

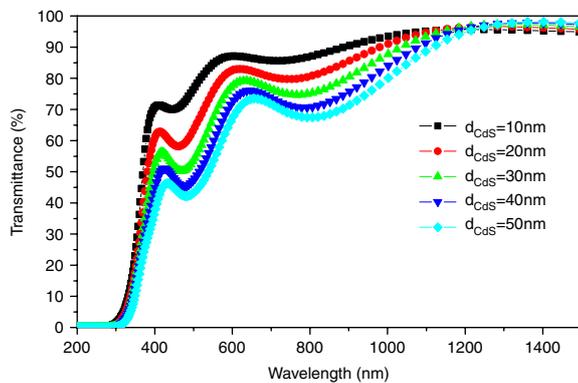


Fig. 7. Theoretical simulation of $T(\lambda)$ curves for ZnO/CdS structures assuming a constant ZnO film thickness ($d_{ZnO} = 300$ nm) and various thickness of CdS films.

5.2. Double layer coatings

In a solar cell module, thin films are required to have certain characteristics for multilayer structures. This includes high transparency, homogeneity, high packing density, good adhesion, low stress, hardness and ability to support different environmental conditions [35,36]. Cadmium sulphide, CdS, is known as a very suitable window layer in CdTe-based solar cells [36]. Considering the application of these coatings to photovoltaic solar cells, the use of an additional transparent conductive oxide (TCO) film is necessary in order to compensate the sheet resistance of the cadmium sulphide. The investigation of combined CdS-TCO [37–

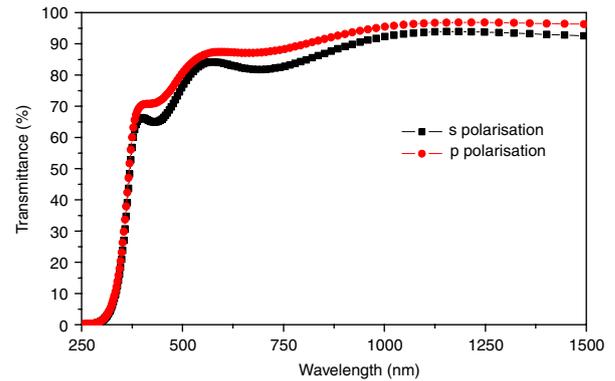


Fig. 8. Transmittance of double layer ZnO (300 nm)/CdS (10 nm) for S and P polarizations with an angle of incidence of 30° .

39] bilayers has been recently developed in order to understand the multilayer phenomena. Next, the influence of the thickness, light polarisation and incident angle on the optical properties of ZnO/CdS films is given.

5.2.1. Effect of the thickness

High transparency for both ZnO and CdS thin films in the visible region was mentioned in the above results. In addition, the effect of the thickness on transmission spectra is studied for double layer ZnO/CdS deposited on glass substrate. The effort has been focused on the optimization of the CdS and ZnO thicknesses.

In Fig. 7, the variation of the optical transmittance in the 800–1500 nm region, function of CdS thickness has been represented. At 600 nm, transmittance is around 87% for the film thickness equal to 10 nm and decreases slightly to 73% for the CdS thickness equal to 50 nm. Similar behavior has been observed by Martinez et al. for CdS films obtained by Chemical bath deposited [30]. Likewise, for a given thickness, the average transmittances in the 800–1500 nm wavelength range remains relatively constant, and below 95%.

5.2.2. Effect of the polarization

The dependence of the transmittance on wavelength for both polarizations S and P was simulated and shown in Fig. 8. The thickness of the used films is the same for both polarizations. As can be seen from this figure, the transmittance for S polarization is obviously lower than that for P polarization in the transmission region. At an incident angle of 30° , we can see the difference between the two polarizations. Transmittance is about 81% for S polarized light and greater than 88% for P polarized light over the whole visible range.

5.2.3. Effect of the incidence angle

The optical transmittance of ZnO (300 nm)/CdS (10 nm) system is simulated at different incidence angles in the wavelength range from 250 to 1500 nm. The results are shown in Fig. 9. In general, the higher transmittance can be achieved at the small incidence angle condition; it decreases with the increasing of the incident angle. Taking the transmittance at 30° as an example, the simulated spectrum shows transmittance over 70% in the 400–1500 nm region. Finally, it is shown that the thickness, incidence angle and polarization type affect the behavior of the transmission spectra of the ZnO/CdS thin films coatings.

5.3. Three layer coatings ZnO/CdS/CdTe

Fig. 10 shows a comparison in the optical absorption spectra of a three systems CdTe, ZnO/CdS and ZnO/CdS/CdTe, respectively.

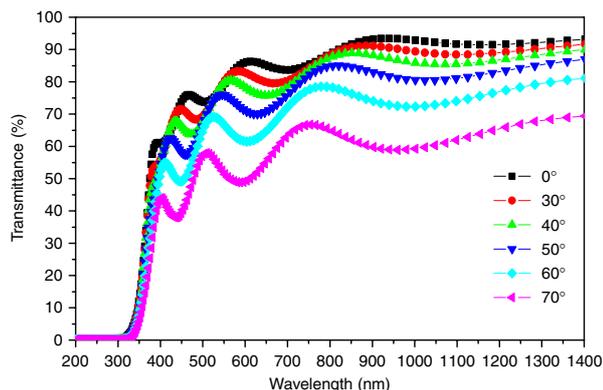


Fig. 9. Optical transmission spectra of [ZnO (300 nm)/CdS (20 nm)] bilayers at different angles of incidence.

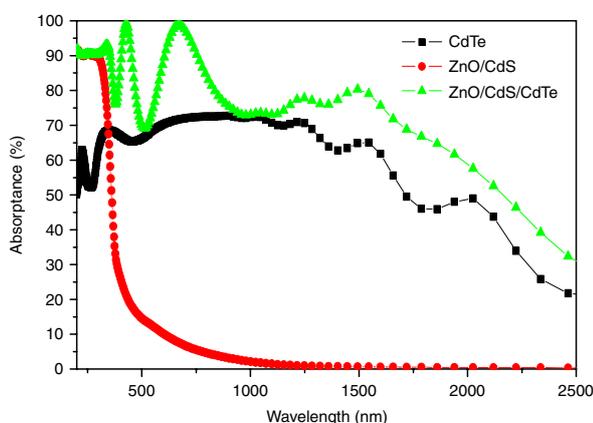


Fig. 10. Absorbance versus wavelength for three samples with different structures: (a) CdTe (1000 nm), (b) [ZnO (300 nm)/CdS (10 nm)], (c) [ZnO (300 nm)/CdS (10 nm)/CdTe (1000 nm)] on glass substrates.

From these spectra, it was found that the absorbance of ZnO/CdS films is located at the ultraviolet region, and the weak absorption area covers the whole visible field ranging between 400 and 800 nm. However, the absorption edge of the layered structure ZnO/CdS/CdTe is strongly expanded to visible and near-infrared regions. As can be seen from Fig. 10, an intense absorption is observed from 400 nm to 800 nm. This suggests that ZnO/CdS bilayers, due to their high transmittance, allow enough light to penetrate into the CdTe films. A high solar absorption efficiency was achieved ($>80\%$) in the 400–1500 nm wavelength region.

6. Conclusion

A new approach for the optical study of multilayer systems deposited on glass substrate is presented. This method is based on the combination of first principles calculations and Abeles optical matrix. The optical properties of ZnO, CdS and CdTe (i.e. optical dielectric function, refractive index and extinction coefficient) are studied using the full potential linearized augmented plane wave method. Theoretical investigations for our structures are carried out including the effects of thickness, light polarization and incident angle.

Different CdS and ZnO thicknesses have been tested. It has been concluded that CdS thickness lower than 50 nm is necessary in order to get important optical transmittance of CdS/ZnO system. For the [ZnO (300 nm)/CdS (10 nm)/CdTe (1000 nm)] configuration, high solar absorption efficiency, greater than 80%, is observed in the visible region. Many other multilayer systems can be theoretically studied using this present approach.

References

- [1] Jens Bornemann, Computer-aided design of multilayered dielectric frequency-selective surfaces for circularly polarized millimeter-wave application, *IEEE Trans. Antennas Propagation* 41 (11) (1993).
- [2] Z. Knittl, *Optics of Thin Film*, John Wiley & Sons, London, 1976.
- [3] H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, 2nd ed., Adam Hilger, Bristol, 1986.
- [4] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 42 (1975) 3060.
- [5] C.H. Champness, C.H. Chan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 37 (1995) 72.
- [6] V. Krishna Kumara, K. Ramamurthia, E. Elangovanb, *Solid State Commun.* 132 (2004) 673–677.
- [7] A. Ashour, *Turk. J. Phys.* 27 (2003) 551.
- [8] A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galán, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larrmendi, G. Arriaga-Mejia, M. Chavarria-CastaBeda, A. Escamilla-Esquivel, H. Hernández-Contreras, A. Arias-Carbajal, F. Cruz-Gandarilla, *IEEE* (2002) 624.
- [9] L.M. Su, N. Grote, F. Schmitt, *Electron. Lett.* 20 (1984) 716.
- [10] S. Coe, et al., *Nature* 420 (2002) 800.
- [11] N. Tessler, et al., *Science* 295 (2002) 1506.
- [12] B.O. Dabbousi, et al., *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1316.
- [13] So Jeong Yun, Geunsik Lee, Jai Sam Kim, Seung Koo Shin, Young-Gui Yoon, *Solid State Commun.* 137 (2006) 332–337.
- [14] B. Thangaraju, P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 849.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K*, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [17] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 3rd ed., Pergamon, Oxford, 1965, sect. 1.5.3.
- [18] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [19] Z. Kebbab, *Préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux*. Thesis 2004.
- [20] R. Miloua, F. Miloua, A. Arbaoui, Z. Kebbab, N. Achargui, N. Benramdane, *ISJAE* 6 (2008) 87.
- [21] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1760.
- [22] P. Ravindran, A. Delin, R. Ahuja, B. Johansson, S. Auluck, J. Wills, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6851.
- [23] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J. Wills, *Int. J. Quantum Chem.* 69 (1998) 349.
- [24] H.A. Kramers, *Collected Sci. Papers*, North Holland, Amsterdam, 1956, 333.
- [25] P. Lautenschlager, S. Logothetidis, L. Vina, M. Cardona, *Ellipsometric studies of the dielectric function of Cd_{1-x}MnxTe*, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3811.
- [26] S.M. Hosseini, *Physica B* (2007) doi:10.1016/j.physb.2007.10.370.
- [27] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, *Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response*, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9449.
- [28] Virendra Singh, Beer Pal Singh, T.P. Sharma, R.C. Tyagi, *Opt. Mater.* 20 (2002) 171–175.
- [29] S. Ninomiya, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1183.
- [30] Ebru Senadim, Sitki Eker, Hamide Kavak, Ramazan Esen, *Solid State Commun.* 139 (2006) 479–484.
- [31] F. Kootstra, P.L. de Boeij, J.G. Snijders, *Phys. Rev. B* 62 (1999) 7071.
- [32] Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4335.
- [33] M. Bouderbala, et al., *Physica B* (2008) doi:10.1016/j.physb.2008.04.045.
- [34] Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew, *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 313–322.
- [35] J.M. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J.P. Borgogno, B. Lazarides, C.K. Carniglia, R.A. Schell, T.A. Allen, T.T. Hart, K.H. Guenther, A. Saxer, *App. Opt.* 28 (1989) 3303.
- [36] H. Selhofer, E. Ritter, R. Linsbod, *App. Opt.* 41 (2002) 756.
- [37] M.A. Martinez, C. Guillen, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 297.
- [38] L. Russell, B. Fieselmann, R.R. Arya, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville, 1993, p. 581.
- [39] C. Guillen, M.A. Martinez, J. Herrero, *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999) 182.