

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° Ph/ENR/20/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Énergétique et
Energie renouvelable

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Barkat Karima

CHEBABHI Fatima

Intitulé

*Etude ab initio de quelque semi-conducteurs Chalcopyrites :
applications photovoltaïques*

Soutenu le /09 /2020 devant le jury composé de:

Charifi Zoulikha

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président

Baaziz Hakim

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Rapporteur

Ghellab Torkia

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

Louange à Dieu qui a enseigné avec la plume. Il a enseigné à l'homme ce qu'il ne savait pas, et prié pour le meilleur des gens.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à l'achèvement de ce mémorandum, et nous exprimons également nos sentiments sincères, notre fierté, notre fierté et notre reconnaissance à tous les membres de nos deux familles, la famille de Barkat et CHEBABHI, en particulier les honorables parents, le père Barkat Mouhammad, Umm Barkat Aisha, le mari de Barkat Rouchdi .

Remerciements

Avant d'attendre avec impatience le contenu du mémorandum, nous voudrions remercier Dieu tout puissant de lui avoir donné la force et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

*Nous adressons nos sincères remerciements, respect, gratitude et gratitude à tous ceux qui nous ont aidés et dirigés dans la réalisation de ce mémorandum, en particulier les superviseurs de l'éminent professeur et professeur «**BAAZIZ Hakim**», qui nous ont suivis, nous ont aidés et nous ont guidés dans toutes les étapes du travail, et qui a été attentif à ses conseils, la perspicacité du bon professeur*

*Je remercie les membres de jury : Prof **Charifi zoulikha** et **Dr. Ghellab Torkia**, que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail*

*Je tiens également à remercier l'enseignante **Mokhtari Djihad**, qui a participé à notre formation*

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.

Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
Références.....	02

Chapitre I: l'effet photovoltaïque

I.1. Introduction	03
I.2. Premiers panneaux photovoltaïques sur une maison, une voiture	03
I.3. l'énergie solaire photovoltaïque	04
I.4 Cellule photovoltaïque	04
I.4.1 Principe de fonctionnement d'une cellule	05
I.5 Les différentes voies technologiques	07
I.5. 1 La première génération (La filière à base de silicium)	07
a. Silicium monocristallin	07
➤ Avantages	07
➤ Inconvénients	07
b. Silicium poly cristallin	08
➤ Avantages	08
➤ Inconvénients	08
I.5. 2 La deuxième génération (La filière en couches minces)	09
a. Silicium amorphe	09
➤ Avantages	09
➤ Inconvénients	09
b. La filière à base de cadmium	10
c. La filière à base de l'arséniure de gallium	10
d. La filière chalcopyrite	10
I.5. 3 La troisième génération	11
a. Les cellules à colorant de Gratzel	11
b. Les cellules organiques	11
c. Les cellules à pérovskites	12
I.6. Les différents technologies de panneaux solaires testés	13

I.7. Le module photovoltaïque	13
I.7.1 Association des Modules	14
I.7.1.1 Association en série	14
I.7.1.2 Association en parallèle	15
I.8. Association mixte des générateurs photovoltaïques	16
I.9 L'installation photovoltaïque	16
I.9.1 Schéma de système photovoltaïque	17
➤ Avantages.....	18
➤ Inconvénients.....	18
I.10 Le recyclage des panneaux	19
Références	19

Chapitre II: Méthodes de calcul

II.1.Introduction.....	22
II.2. L'équation de Schrödinger	22
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.4. Approximation de Hartree	24
II.5. L'approximation de Hartree – Fock	25
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	27
II.6.2. Les équations de Kohn-Sham	29
II.6.3 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT	31
II. 6.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	31
II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.6.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	33

II.6.4 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule.....	35
II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	37
II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II.7.2 La méthode LAPW	39
II.7.3 La méthode LAPW+LO	41
II.7.4 La méthode APW+Lo.....	42
References	44

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1.Introduction.....	45
III.2. La structure cristalline des composés CdSnP2.....	45
III.3. Détails de calcul	46
III.4. Les Propriétés Structurales	48
III.4.1. Détermination des paramètres structurau.....	48
III.5.Propriétés électroniques du composé CdSnP2	51
III.5.1. La structure de bande d'énergie	51
III.5.2 Gap énergétique	54
III.5.3. La densité d'états électronique	55
References	57
Conclusion générale.....	59



Introduction générale

Introduction générale :

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature [1].

Aujourd'hui l'énergie basée sur les combustibles fossiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) est très largement utilisée, qui sont non renouvelables, polluante, rejette d'importantes quantités de gaz à effets de serre, génère des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. Le recours aux énergies renouvelables est à terme inévitable. Ces énergies présentent la particularité d'être inépuisables, propre et rejettent moins de gaz à effet de serre. Il existe cinq familles d'énergie renouvelable fournies par : le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau et encore la croissance des végétaux. L'énergie produit par le soleil présent sans conteste le plus grand gisement énergétique. L'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque (PV) [2]. Ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Actuellement la technologie la plus utilisée pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin avec un coût de production cher. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau à moindre coût et plus performantes.

Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurales et électronique des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : ab-initio. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs II-IV-V₂ tel que CdSnP₂.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons une généralité sur l'énergie solaire. Dans le deuxième chapitre on présente un rappel sur les

fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité local (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA) , et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k [3] qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques, de notre composé. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivé), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), du composé CdSnP₂.

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

Références

- [1] **I.Defaf** Thèse Master université m'sila (2019)
- [2] M. Chaouche Thèse Doctorat Université Badji Mokhtar Annaba (2018)
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14. 2 Vienna University of Technology, Austria, (2014).

Chapitre I:

L'effet photovoltaïque

I. 1. Introduction :

L'énergie solaire est une source d'énergie attractive, elle ne produit pas d'émissions nocives. Le rayonnement solaire reçu par la terre représente plus de 10000 fois la consommation mondiale. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une part importante de nos besoins énergétiques futurs. Parmi plusieurs matériaux utilisés pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, le composé CdSnP_2 de la famille II-IV-V₂ est un nouveau type et un excellent candidat pour remplacer les absorbeurs actuellement utilisés dans la fabrication des cellules solaires en couche mince, tels que le Si, CuInSe_2 .

Les sources d'énergie jouent un rôle très important dans le développement de l'humanité, avec l'évolution industrielle et technologique de notre siècle.

La demande énergétique est croissante chaque année, pour cette raison il faut chercher sur une autre source d'énergie nouvelle plus précisément les énergies renouvelables et notamment l'énergie solaire [1]

L'énergie solaire est présentée par deux systèmes :

- Systèmes solaires thermiques (chaleur) :
 - Les capteurs solaires thermiques
- Système solaire photovoltaïque (électricité) :
 - Panneaux ou modules photovoltaïques

Nous adoptons dans le système photovoltaïque à semi-conducteur en fabrication la cellule solaire. Comme nous le savons, le silicium est un élément bien connu dans ce domaine en raison de son abondance dans la nature et moins cher, mais le rendement est limité ou il ne dépasse pas 26%. L'étude moderne travaille sur l'amélioration de la qualité du rendement, ceci est fait en cherchant sur « gap » pour donner un bon rendement.

I.2. Premiers panneaux photovoltaïques sur une maison, une voiture

Le premier brevet de maison solaire du professeur TROMBE date de 1956. Sur une voiture, c'est à partir de 1985.



I.3. l'énergie solaire photovoltaïque :

Le terme « photovoltaïque » est formé de deux mots : "photo" qui signifie lumière et de volta nom du physicien Alessandro Volta inventeur de la pile électrique en 1800 [3]. Il désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs, cette conversion appelée l'effet photovoltaïque.

I.4 Cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. La tension obtenue est fonction de la lumière incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension Continue. Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs: CdSnP₂ de la famille II-IV-V₂, tellure de cadmium (CdTe) etc. Elles se

présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre du millimètre.

Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.



I.4.1 Principe de fonctionnement d'une cellule :

Les cellules photovoltaïques sont des transformateurs d'énergie, sont composées d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique et d'autres éléments. En effet, la production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite : $E_g = E_c - E_v$ [2], avec E_v , E_c sont respectivement l'énergie maximale de la bande de valence et minimale de la bande de conduction, E_g est une valeur seuil propre à chaque matériau semi-conducteur et varie de 1 à 1.8 eV pour les applications photovoltaïques. Le diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur est représenté dans la figure (I-2).

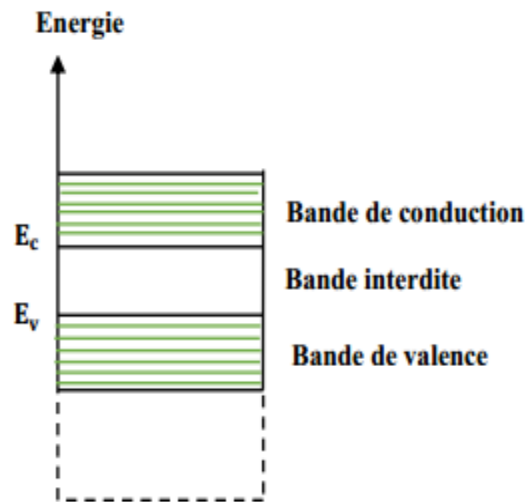


Figure (I-3): Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur, la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. On distingue deux types de semi-conducteur : type n et type p en fonction de type de porteurs majoritaire (les électrons et les trous).

Quand la lumière pénètre dans un semi-conducteur, ses photons apportent une énergie permettant aux électrons de la bande de valence de se libérer et de se déplacer vers la bande de conduction du matériau semi-conducteur et crée ainsi une paire électron-trou. Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur sont représentée dans la figure (I-3)

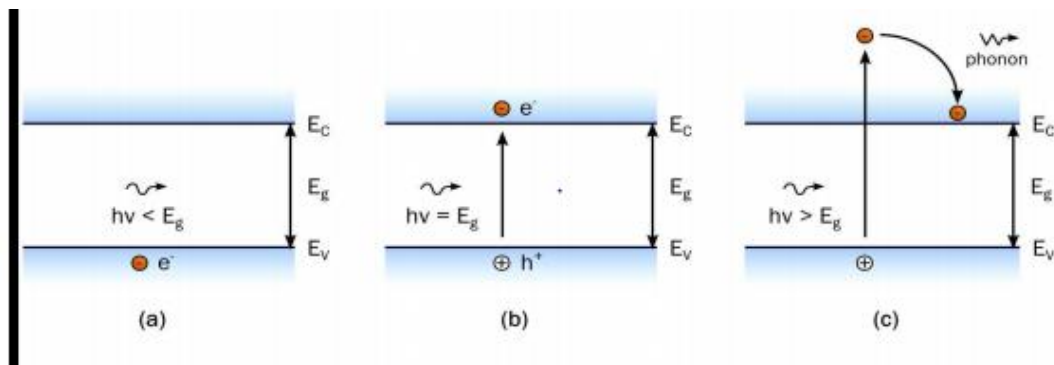


Figure (I-4) : a) Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur, b) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = E_g$ et formation d'une paire électron-trou, c) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} > E_g$ et formation d'une paire électron-trou et émission de chaleur.

I.5 Les différentes voies technologiques :

Nous résumons ici les différents types de photo générateurs. La première génération, celle du silicium cristallin existe depuis plusieurs dizaines d'années, elle représente la principale filière actuellement commercialisée. Celle du silicium cristallin atteint des rendements de 23% et représente 80% du marché mondiale. Les 17% du marché constitue la deuxième génération regroupant les filières en couches minces, actuellement en plein développement. Le principe de cette filière est la déposition d'une fine couche de silicium amorphe ou d'autres semi-conducteurs telles que (tellurure de cadmium CdTe, ou un alliage de cuivre d'indium de gallium et de sélénium CIGS) sur un substrat en verre, en métaux ou sur du plastique. La dernière génération est en cours de développement est basée sur les matériaux organiques.

I.5. 1 La première génération (La filière à base de silicium)

a. Silicium monocristallin

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme.

Avantages :

- bon rendement, de 25 % à 26% ($\sim 150 \text{ Wc/m}^2$) [4]
- nombre de fabricants élevé.

Inconvénients :

- coût élevé ;;
- baisse du rendement quand la température augmente.



Figure (I-5) : Cellule de type monocristallin.

b. Silicium poly cristallin

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

Avantages :

- cellule carrée (à coins arrondis dans le cas du Si monocristallin) permettant un meilleur foisonnement dans un module,
- bon rendement de conversion, environ 100 Wc/m^2 , mais cependant un peu moins bon que pour le monocristallin,
- moins cher à produire que le monocristallin.

Inconvénient :

- rendement faible sous un faible éclaircissement ou soleil diffus
- rendement de 9 à 11 % [5]



Figure (I-6) : Cellule poly cristallin.

I. 5. 2 La deuxième génération (La filière en couches minces)

a. Silicium amorphe

Les cellules en silicium amorphe sont fabriquées par dépôts sous vide, à partir de plusieurs gaz, une des techniques les plus utilisées étant la PECVD. La cellule est gris très foncé. C'est la cellule des photovoltaïques calculatrices et des montres dites « solaires ».

Avantages :

- fonctionne avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux),
- un peu moins chère que les autres techniques,
- intégration sur supports souples ou rigides.
- rendement de 10 % [6]

Inconvénients :

- rendement faible en plein soleil, de 5 % à 7 %
- nécessité de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin (ratio Wc/m² plus faible, environ 60 Wc/m²)
- performances qui diminuent avec le temps dans les premiers temps d'exposition à la lumière naturelle (3-6 mois), pour se stabiliser ensuite.



Figure (I-7) : Cellule type amorphe.

b) La filière à base de cadmium

Les composés semi-conducteurs à base de cadmium tels que : CdTe, CdS et CdSe permettent d'obtenir des piles solaires. Les cellules au tellure de cadmium présentent une efficacité de conversion assez élevée environ 21% [7], ce qui explique probablement leur succès actuel. Le tellure de cadmium est employé tant que semi-conducteur dopé P, l'emploi de ce dernier procure plusieurs avantages aux cellules ; seuls 1 à 8 μm de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière. Cette filière a rencontré des difficultés à savoir : la présence de Cd, matériau toxique pour l'homme et l'environnement.

c) La filière à base de l'arséniure de gallium

Le GaAs est l'un des matériaux semi-conducteurs dits (III-V), possède une bande interdite optimale 1.42 eV cela rend GaAs parmi les matériaux les plus couramment utilisés dans les applications photovoltaïques. Aujourd'hui le rendement des cellules de GaAs à jonction simple atteint 28.8% [8]. Cette valeur lui donne la particularité d'être réservé aux applications spatiales.

d) La filière chalcopyrite

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbeur sont : le CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂ avec des énergies de gap respectives 1.04, 1.5, 1.7eV. Le CuInSe₂ semble être le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5% [9]. Cependant sa faible bande interdite qui est un peu éloignée de

la partie la plus intense du spectre solaire limite le rendement de la photopile et pour augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ qui est devenu le matériau le plus répandu de cette filière avec un rendement de 21.7% [10].

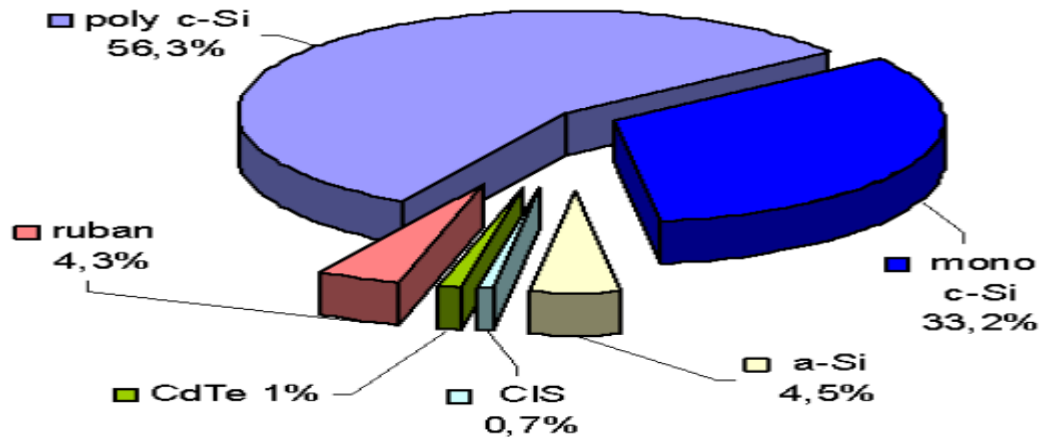


Figure (I-8) : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 [11].

I.5. 3 La troisième génération :

Cette 3^{ème} génération comprend les nouveaux types des cellules solaires, qui sont les cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. L'abondance, le faible coût de ces matériaux et la technique simple de conception ont fait de cette technologie très attractive. On distingue trois catégories :

a) Les cellules à colorant de Gratzel

Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Gratzel [12], qui eut l'idée de réaliser un dispositif s'inspirant de la photosynthèse des plantes.

Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à capter les photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

b) Les cellules organiques

Les cellules organiques autrement dit les cellules plastiques, sont des cellules photovoltaïques apparus dans les années quatre-vingt-dix. Pour but de réduire le coût de production d'électricité [13]. Il existe principalement deux types de cellules

photovoltaïques ; organiques moléculaires et en polymères. L'engouement exceptionnel généré par ces cellules provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligents.

c) Les cellules à pérovskites

Les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés d'une partie organique et d'une autre inorganique. On fait, officiellement leur entrée dans le monde de photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, ensuite le rendement croit rapidement pour atteindre 20% en 2015 [14]. Ces nouveaux matériaux promettent un bel avenir dans beaucoup d'applications liées à notre vie quotidienne.

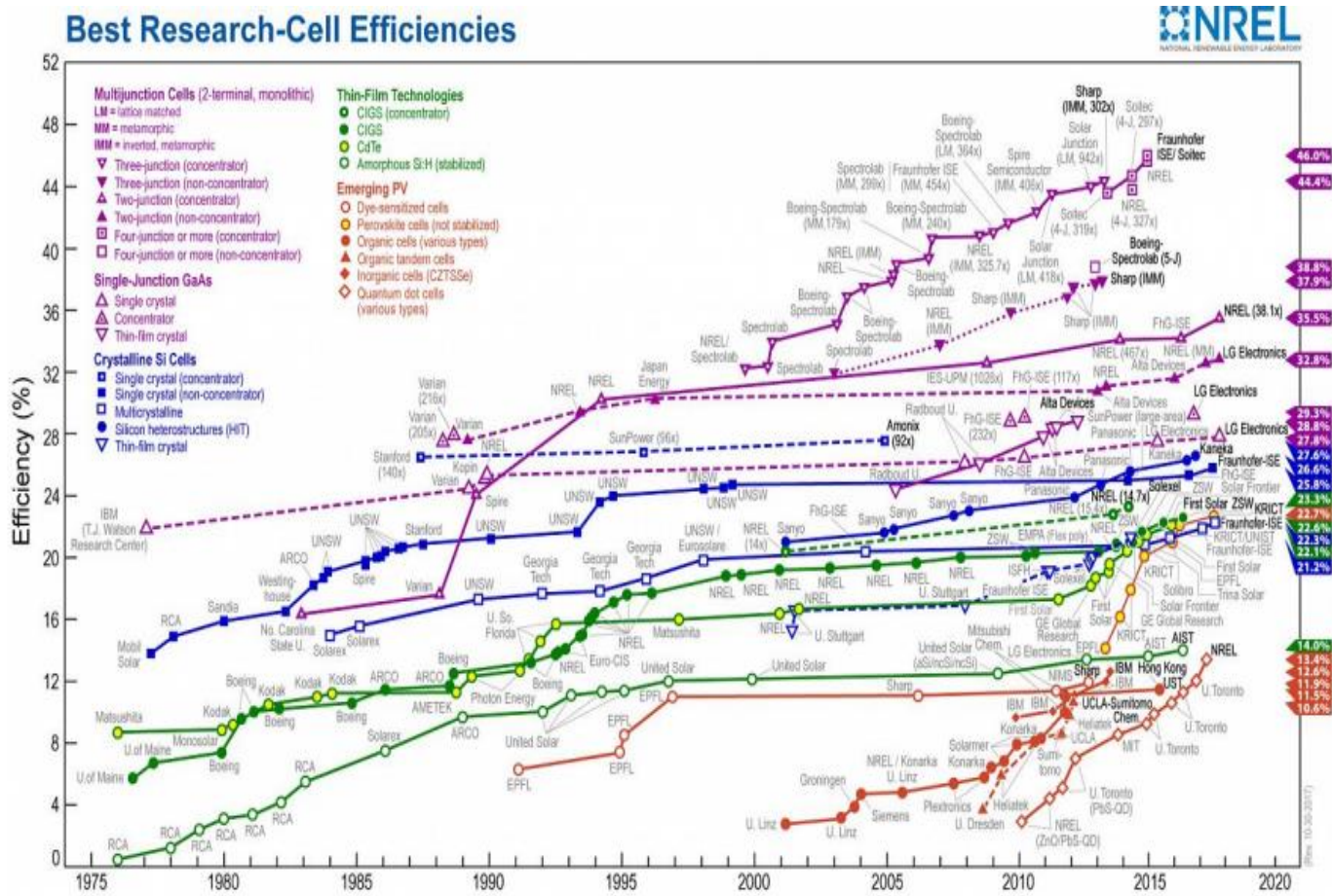


Figure (I-9) : Rendements photovoltaïque record (source NREL, www.nrel.gov) [15].

Cette figure montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin et poly cristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en couches minces comme le dit séléniure

de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe), et aussi les cellules à base de composés appelés III-V du type GaAs qui appartiennent à la catégorie des cellules à single-jonctions. À côté du silicium et des couches minces, il existe d'autres filières, moins développées, plus émergentes, comme les cellules pérovskites et le photovoltaïque organique et inorganique (CZTS). Les filières Si, CIGS et CdTe sont actuellement les plus utilisées de façon importante

I.6. Les différents technologies de panneaux solaires testés:

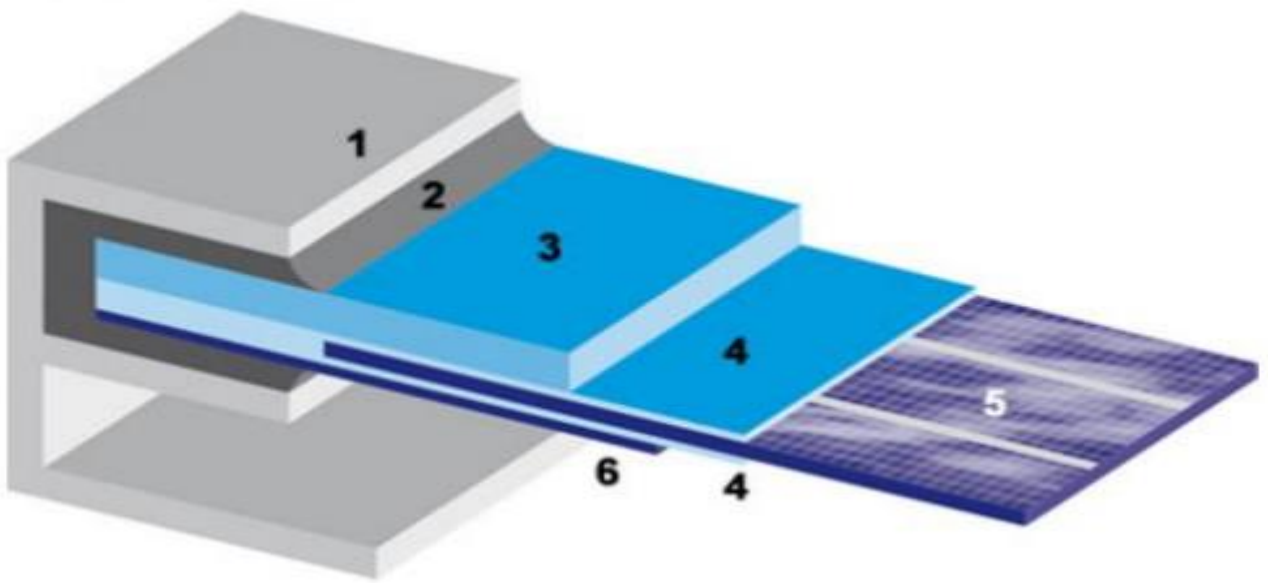
Le tableau suivant compare le rendement des différentes technologies commercialisées.

Génération	Type de cellule	Rendement Module Commercial	Module prototype maximum	Record en laboratoire
première	Silicium mono cristallin	12 à 20%	22.70%	24.70%
	Silicium poly cristallin	11 à 15%	16.20%	20.30%
Deuxième	Silicium cristallin (couche mince)	7%	9.4%	-
	Silicium amorphe (couche mince)	5 à 9%	10.4%	13.4%
	CdTe (Tellure de Cadmium)	6 à 9%	-	16.7%
	CIS (Cuivre -Indium-Sélénium), CIGS	9 à 11%	13.5%	19.3%
	Celle multijonction (technologie spatiale)	26 à 29.5%	25 à 30%	41%
Troisième	Cellule organique	-	-	5%

Tableau (I-1) : Rendement des différentes technologies [16].

I.7. Le module photovoltaïque :

Les cellules ne développent qu'une puissance relativement faible (de l'ordre de 3 W) et sont extrêmement fragiles et sensibles aux éléments extérieurs. Pour utiliser l'énergie PV à grande échelle, les cellules sont connectées entre elles en série pour augmenter la tension et en parallèle pour croître le courant. Elles sont ensuite encapsulées entre une feuille de verre et une feuille de Tedlar à l'aide d'un polymère.



(1 et 2) : D'un cadre de support et un joint d'étanchéité

(3) : D'une plaque de verre extra claire (favorisant la transmission lumineuse)

(4) : De deux couche d'Ethylène-Acétate de Vynile (EVA) qui enrobent les cellules assurant leur protection contre les intempéries et l'humidité

(5) : De différent string de cellule

(6) : D'une feuille de tedlar (ou éventuellement du verre) comme face arrière du module. Ce polymère à haute résistance aux UV à la haute température assure au module sa résistance mécanique face aux chocs externes (vent, transport.....)

Figure (I-10) : Structure panneaux solaire photovoltaïque.

I.7.1 Association des Modules :

Il existe trois types de l'association :

I.7.1.1 Association en série :

L'association en série des photopiles délivre une tension égale à la somme des tensions individuelles et un courant égal à celui d'une seule cellule

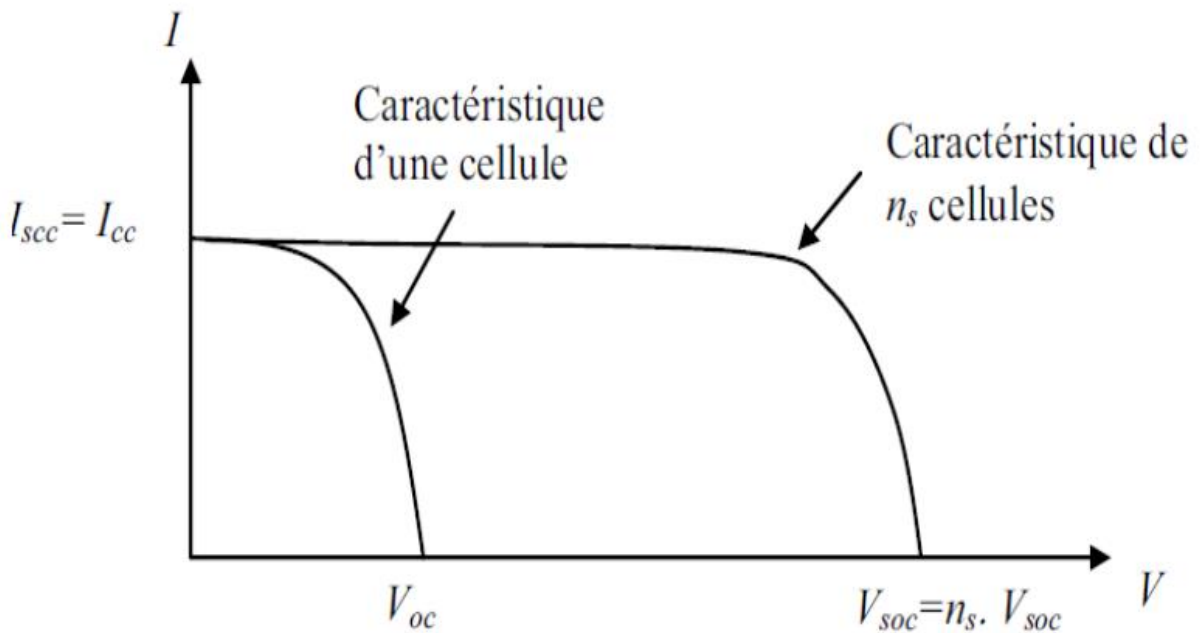


Figure (I-11) : Caractéristique résultante d'un groupement série de n_s cellules identiques.

I.7.1.2 Association en parallèle: L'association en parallèle des photopiles délivre une courant égale à la somme des courants individuelles et une tension égale à celui d'une seule cellule [17].

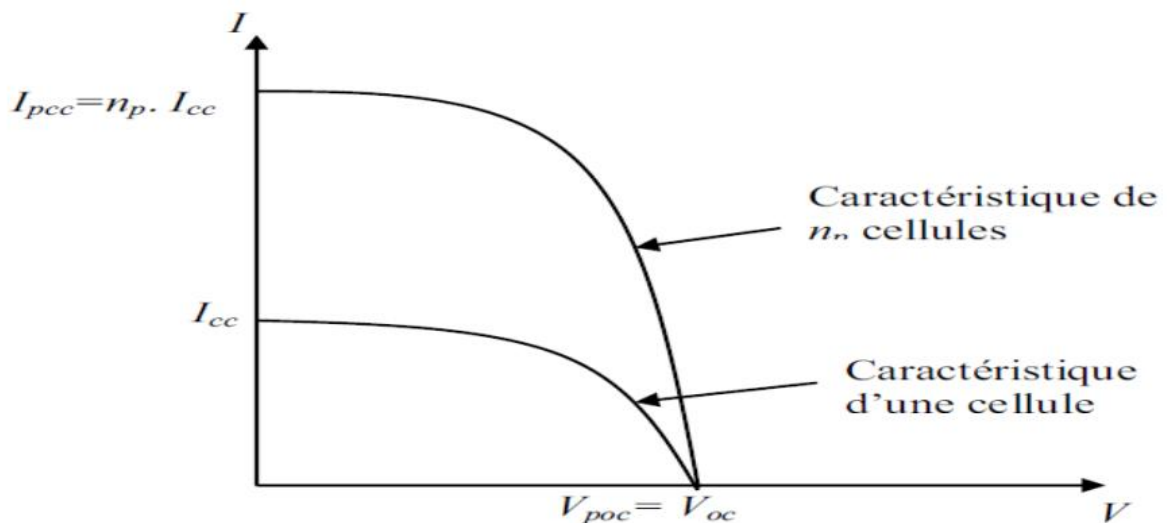


Figure (I-12) : Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de n_p cellules identiques.

I.8. Association mixte des générateurs photovoltaïques :

Pour atteindre une puissance importante, il faut associer plusieurs cellules en série et en parallèle ; car une cellule ne suffit pas pour alimenter une charge DC de la taille d'une station de pompage. Cette interconnexion de modules entre eux définit la notion du générateur photovoltaïque (GPV).

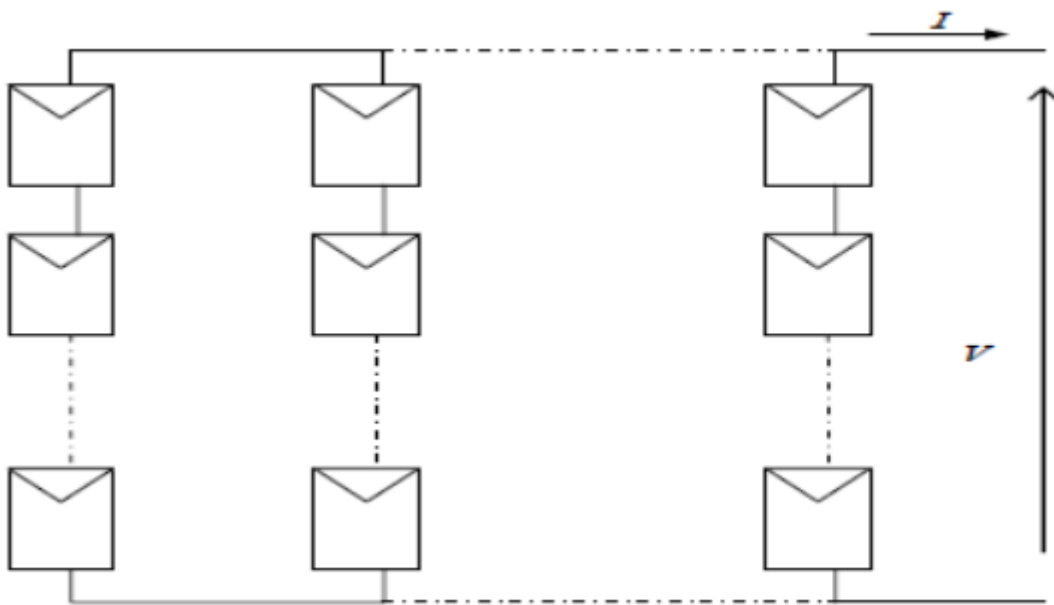
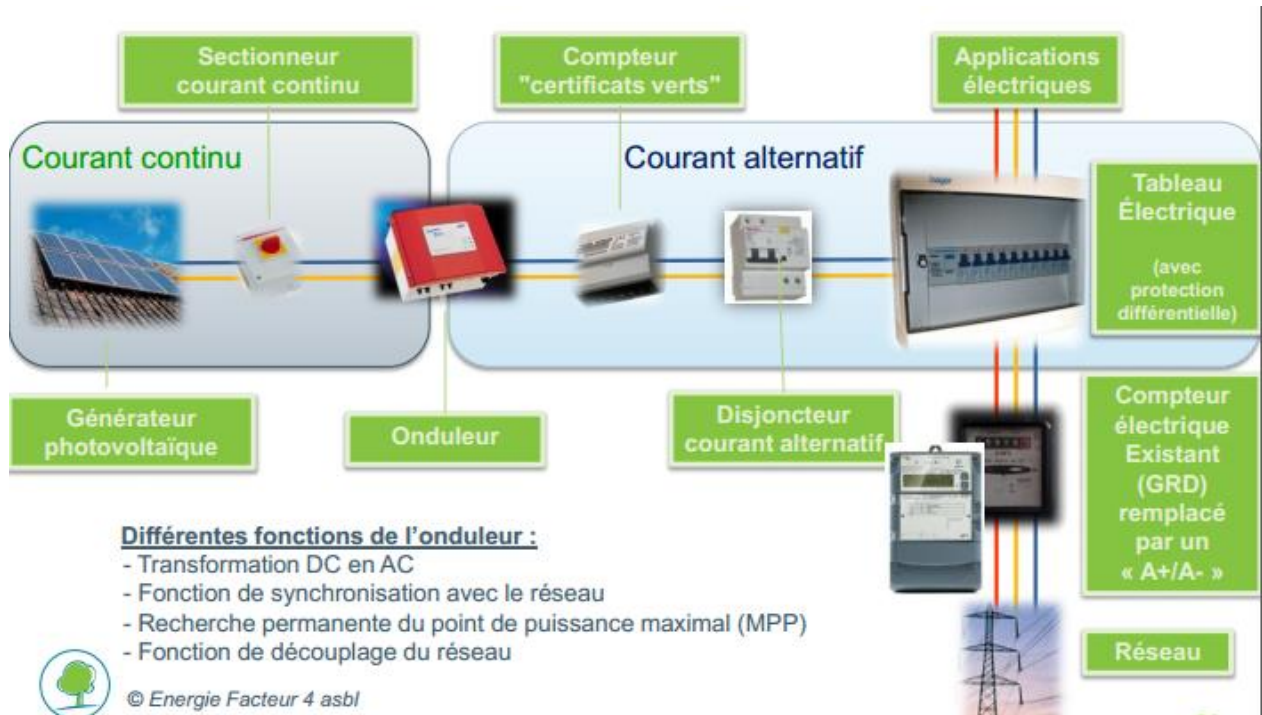


Figure (I-13) : Association de mixte des cellules solaires photovoltaïques.

I.9 L'installation photovoltaïque :

I.9.1 Schéma de système photovoltaïque :



I.9.2 Installation de cellules solaires sur avion :

L'utilisation de l'énergie solaire pour propulser un avion est actuellement un sujet d'actualité avec le projet Solar Impulse, qui a comme objectif de faire effectuer un tour du monde sans escale à un avion solaire piloté. Solar Impulse a effectué son premier vol le 7 avril 2010.



Figure (I-15) : Solar Impulse.

Avantages :

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages.

- D'abord, une haute fiabilité - elle ne comporte pas de pièces mobiles - qui la rend particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

Inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients...

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%).
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs

Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.

- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

I.10 Le recyclage des panneaux :

Les modules sont recyclables en fin de vie (après 25 à 30 ans). Il est possible de récupérer le verre, l'aluminium des cadres, le silicium des cellules et le cuivre des connecteurs. Ce recyclage permet de réduire le coût énergétique des modules suivants, car une partie des opérations d'extraction et de raffinage n'est plus nécessaire [18].

A l'horizon 2020, la quantité de déchets annuelle à traiter est estimée à 35 000 T. Face à cet enjeu, les producteurs de panneaux ont intérêt à inclure le recyclage des panneaux dans leurs réflexions.

Références

- [1] Laouini S.E, Ben Houda B et Ouahrani m.R , « Etude expérimentale et développement d'un bassin d'eau utilise comme capteursolaire » , Rev . Sci .Fon .App. Vol .2N°.1,159-173.(2010)
- [2] A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5^e édition, (2010).
- [3] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992).
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).
- [5] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F.Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics, 7, 1171-1175 (2017).
- [6] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc, 28Th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2213-2217 (2013).
- [7] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).

- [8] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, (2013)
- [9] D. Lincot, *Decouverte* N° 344-345, (2007)
- [10] Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F.Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).
- [11] Observ'ER.Baromètre du Solaire Photovoltaïque. *Systèmes Solaires*, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- [12] B. O'regan, M.Grätzel, *Nature*, 353, 737(1991).
- [13] WWW. Grenoble-isere.com, (2010)
- [14] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang,*Science*, 348 (6240), 1234-1237, (2015)
- [15] WWW.nrel.gouv le (2018).

[16] Flexcell. Solar charger. [cited; Available from: <http://www.flexcell.com/>].

[17] M. Boudjemâa. « Application du formalisme Bond Graph à une chaîne de conversion d'énergie photovoltaïque ». mémoire de magister ,université de Constantine.(2007).

[18] K.S.A Butcher et T.L Tansley, Superlattices and Microstructures 38,1(2005)

Chapitre II:

Méthodes de calcul

II.1 Introduction:

Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de mailles à l'équilibre.

Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, que peuvent occuper les électrons d'un solide. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham [2,3].

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4,5], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes orthogonales (OPW) et leurs dérivées [5,6] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [7]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [8] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.2. L'équation de Schrödinger:

Tous les corps cristallins peuvent être considérés comme un seul système composé de particules plus légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stable des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.1})$$

H est l'opérateur Hamiltonien du système, $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs

particules, ou l'ensemble $\{\vec{r}_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{\vec{R}_j\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux. m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{II.3})$$

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

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (II.3) peut être simplifiée du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [9]. L'hamiltonien décrit dans l'équation (II.3) peut être simplifiée, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [10].

L'hamiltonien électronique H_{el} s'écrit de la forme :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^i \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 4})$$

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

$$\psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_j\}) = \chi(R) \phi(\{\vec{r}, \vec{R}\}) \quad (\text{II. 5})$$

Où $\chi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_j des noyaux fixes, ou les positions R sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (II.4) et (II.5) dans l'équation (II.3), on obtient :

$$H_{\text{él}} \phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{él}}(\vec{R}) \phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 6})$$

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

$$E = E_{\text{el}}(\vec{R}) + E_{\text{nucl}} \quad (\text{II. 7})$$

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

II.4. Approximation de Hartree :

La complexité de résoudre l'équation (II.6) est due aux interactions électron-électron qui empêchent la séparation de cette équation en n équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [11], on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [10] :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II. 13})$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 14})$$

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II. 15})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_i(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(r) + \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

II.5. L'approximation de Hartree – Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [12] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.13) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [10].

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 17})$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R} \dots_i) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \quad (\text{II. 18})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \dots) d\vec{r}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+1} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 19})$$

Lorsque $(k=l)$ nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque $(k \neq l)$ nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 20})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 21})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [13,14,15]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [19].

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar = m = e = 1$, m étant la masse de l'électron et A la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2], la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à N corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie " multi corps ". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [20] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

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

2) Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond}

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.19})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.20})$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de Ne électrons interagissant.

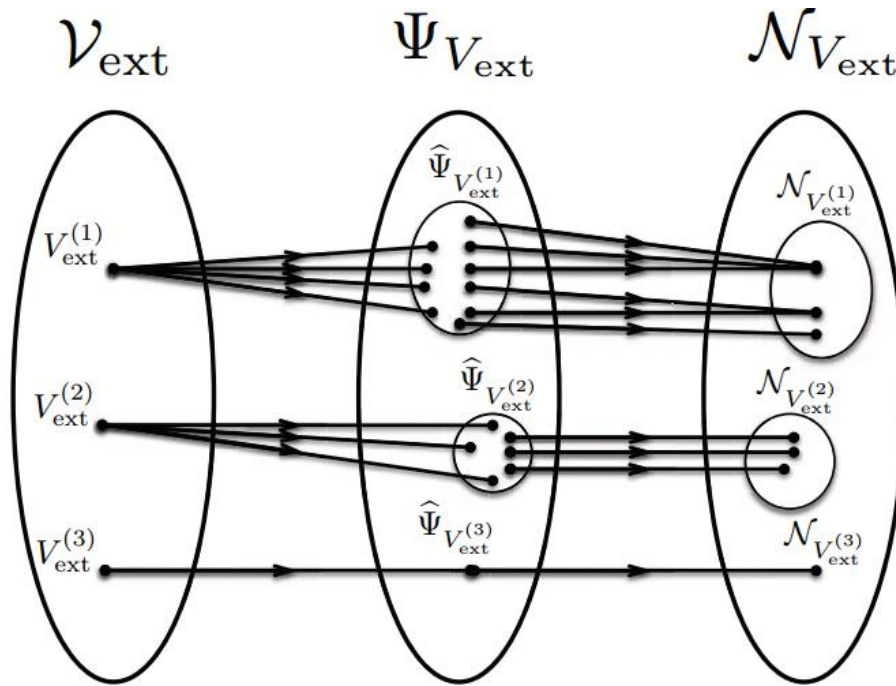


Figure II.1 : Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes (V_{ext}), des fonctions d'onde ($\Psi_{V_{\text{ext}}}$) et des densités ($\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}$).

II.6.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham [21] ont proposé de considérer un système modèle de N particules sans interaction tel que, plongé dans un potentiel effectif V_{eff} , sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel. Le système modèle est ainsi représenté par l'Hamiltonien effectif et par la fonction d'onde de l'état fondamental, ceci implique des équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficile à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$:

$$E_{\text{KS}} = E[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

T_s Est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_s[n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (\text{II.22})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vu tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(\mathbf{r})$. L'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité, par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde en ainsi l'équation variationnelle :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \varphi^*(\vec{r})} = \frac{\partial T_s}{\partial \varphi^*(\vec{r})} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r})} \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r})} \right] \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \varphi^*(\vec{r})} = 0 \quad (II.23)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation Ceci donne la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (II.24)$$

ε_i Représente les valeurs propres et H_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})$$

$$H_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$$

Les équations (II.21)-(II.23) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultante. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition qu' $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

$$E_{xc}[n] = E_{HK}[n] + -(T_s[n] E_{Hartree}[n]) \quad (2.24)$$

Ou plus explicitement

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (2.25)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$$

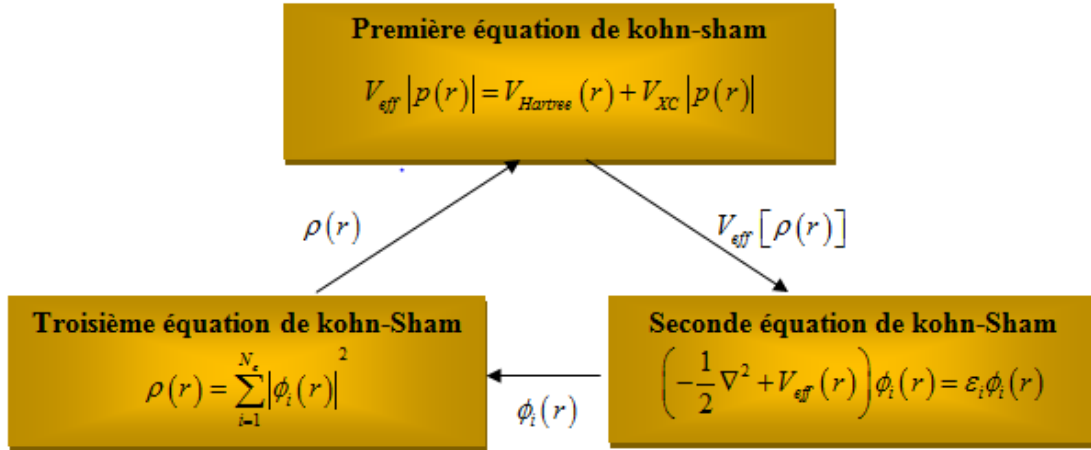


Figure (II.2): Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II.6.3 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

II. 6.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique *locale*³ On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (voir Figure II.2). La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho) d^3\vec{r} \tag{II.27}$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.27) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \tag{II.28}$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.29})$$

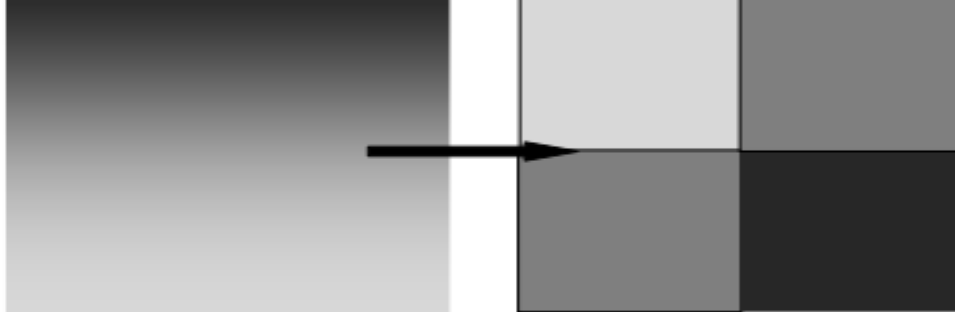


Figure (II.3) : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarise Densité Approximation, LSDA) [Perdew (1981); Perdew (1992)]

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.28})$$

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle ne marche plus aussi pour les électrons fortement localisés (d et f). Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, metaGGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets

II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient [22,23] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r

qu'à travers la densité $\rho(\mathbf{r})$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(\mathbf{r})$ que son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité

*exacte*¹⁰. Dans le cadre de cette méthode, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.29})$$

Dans la GGA, l'échange et la corrélation sont traités séparément, comme dans le cas de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.30})$$

Les approximations pour les deux termes (l'échange et la corrélation) sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celle qui a reçu plus d'attention, contrairement à la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange GGA s'écrit sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.31})$$

$$s_\sigma(\mathbf{r}) = |\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})| / \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.32})$$

$F(s_\sigma)$ est une fonction du gradient réduit s_σ . Les fonctionnelles de corrélation GGA possèdent des formes analytiques encore plus

compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [24]. Les paramètres qui composent son expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [25] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [26]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle proposée par Lee-Yang-Parr (LYP) [27], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [28] de densité de spin σ . $s_\sigma(\mathbf{r})$ peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité.

II.6.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [29], a été récemment publiée par Tran et Blaha [30]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k. Tran et Blaha [31] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [32] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [33] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.33})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 : \text{est la densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) : \text{est La densité de l'énergie cinétique.}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) : \text{est le potentiel de Becke-Roussel}$$

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [33] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla \rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r}), t_{\sigma}(\vec{r})$ tandis que le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.34})$$

Dans l'équation (II. 34), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$ [33] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.35})$$

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [24].

II.6.4 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule:

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.36})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit : $E(\rho) = E_{NN}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right)$

(II.37)

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.38})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités

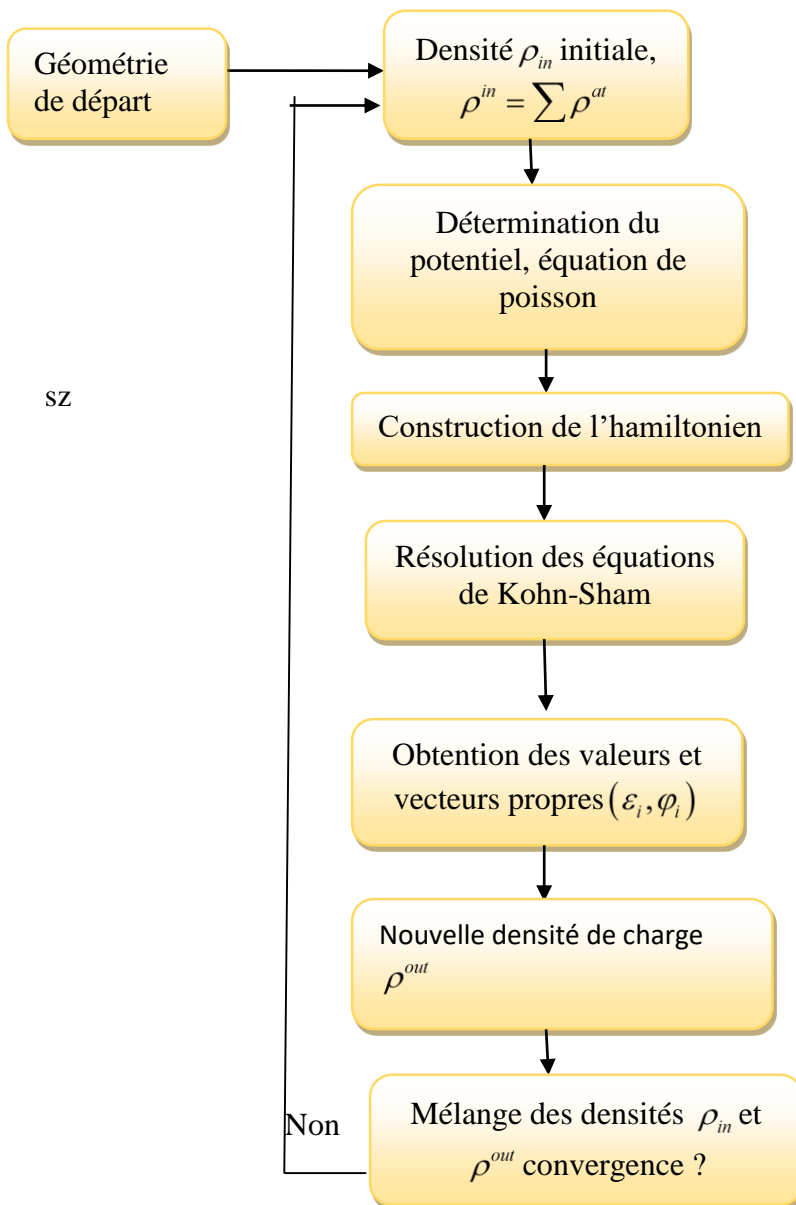
ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.39})$$

i: représente la i itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [34]. (Tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la Figure (II-4).



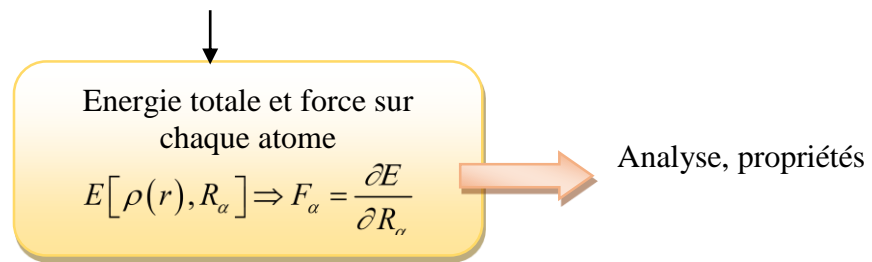


Figure (II.4) : Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater a développé la méthode APW (Augmente Plane Wave) [35]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la Figure II-1.

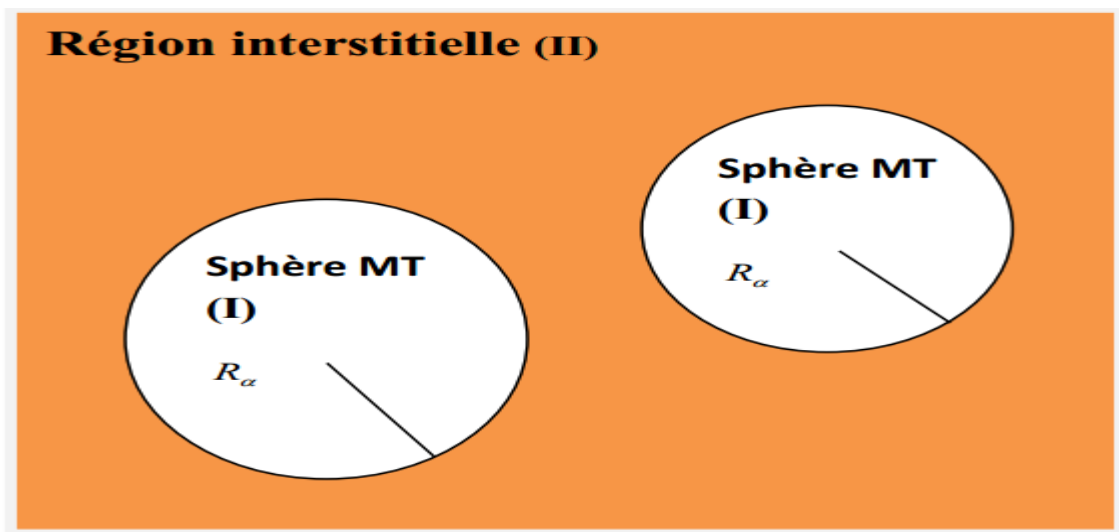


Figure II.5 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

La fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} r \succ R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) r \prec R_\alpha : r \in I \end{array} \right. \quad (\text{II.40})$$

Ω : le volume de la cellule

R_α : Représente le rayon de la sphère MT

C_G Et A_{lm} : les coefficients de développementlm

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [38] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.42})$$

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

Slater a justifié le choix de ces fonctions en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont quant à elles des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Afin d'assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} sont développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. On obtient donc la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.43})$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variation els de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par Gde viennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.40). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de U(R) peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, proposées notamment par *Koelling*⁴² et Andersen. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.7.2 La méthode LAPW :

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (Equation (3.38)) et la fonction doit $U_l(r) Y_{lm}(r)$ satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.44})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.45})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais la méthode LAPW entraîne une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré cet inconvénient, les fonctions LAPW forment une base qui permet, avec une seule valeur d'énergie E_l ,

d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler⁴³ ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès $N > 2$). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Sin gh⁴⁴ a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de troncature ($E_{cut-off}$) des ondes planes : c'est la méthode LAPW+LO.

II.7.3 La méthode LAPW+LO:

Les fonctions U_l et U_l' sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même (nombre quantique secondaire), et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité avec la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour $7 \leq R_{\alpha} G_{\max} \leq 9$)

Notons que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe de fonctions de base, les orbitales locales (LO). Cette méthode permet

de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Outre le traitement des états de semi-cœur, les orbitales locales (LO) peuvent être aussi utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

II.7.4 La méthode APW+Lo:

Avec la méthode APW, la difficulté était la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette difficulté est partiellement supprimée avec la méthode LAPW+LO dans la mesure où une base de plus grande taille est utilisée, au prix d'un temps de calcul plus long. Selon la méthode APW+Lo développée par Sjöstedt et al⁴⁵ la base utilisée devient indépendante de l'énergie. Une base APW standard est utilisée, mais en considérant maintenant U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description adéquate des fonctions propres. Ainsi, afin de s'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, on ajoute des orbitales locales notées ici « lo » (et non plus « LO » comme dans la méthode LAPW+LO). La différence entre ces deux types d'orbitales réside dans le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k , et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « Lo » sont normalisées et nulles en limite de sphère. Ainsi, tout comme les orbitales APW, les orbitales «Lo» sont continuées en limite de sphère et leurs dérivées premières sont discontinues. Avec cette nouvelle méthode, la taille de la base est considérablement réduite (environ 50%) conduisant à un gain spectaculaire en temps de calcul.

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma ci-après :

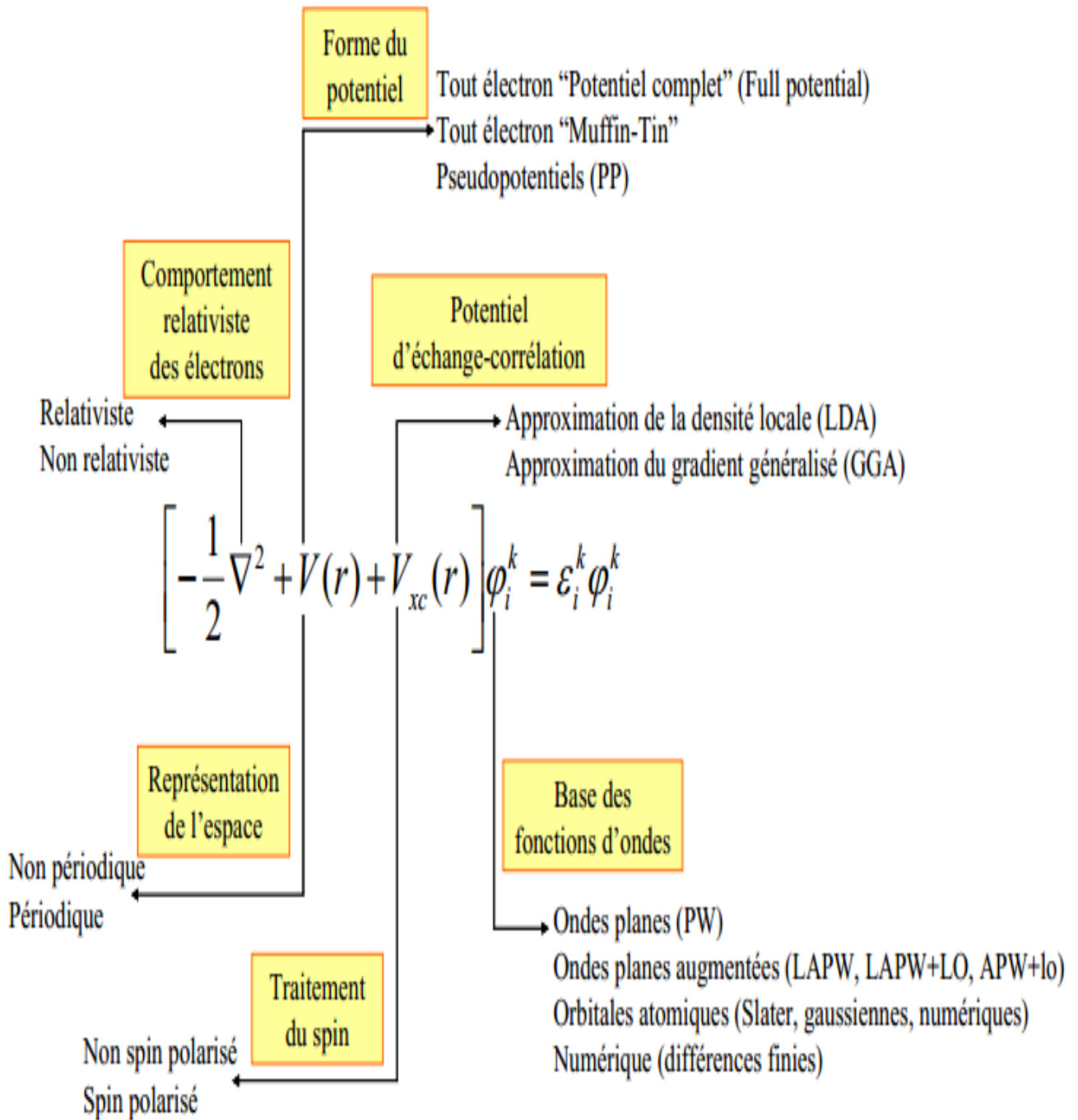


Figure II.6 : Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité

References

- [1] A. Schrodinger, Ann Physik, vol. 79, p. 361, (1926).
- [2] P. Hehnberg et W. Kohn, Phys. Rev .B, vol. 163, p. 864, (1964)
- [3] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev .A, vol. 140, p. 1133, (1965)
- [4] F.Block, Z.Phys.52 ,555, (1928).
- [5] J. Slater, Quantum Theory of Molecules and solids,(1965).
- [6] C.Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [7] J.C.Slater,Phy.Rev.51,8460, (1937).
- [8] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [9] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, (1988). 359.
- [10] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, (1982) 5886.
- [11] J. E. Enderby, A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 85.
- [12] S. Hull and D. A. Keen : Phys. Rev. B 59, (1999) 750.
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [14] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989)
- [15] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England

- [16] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005)
- [17] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 15 5049 (1977)
- [18] R.G. Parr and W.Yang, “Density Functional Theory of atoms and molecules”, Oxford University Press, New York (1989)
- [19] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 84 .4524. (1986)
- [20] J.P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, Berlin, (1991)
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 .3865. (1996)
- [22] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 .785. (1988)
- [23] R. Colle and O. Salvetti, Theor. Chim. Acta, 37. 329. (1975)
- [24] A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).
- [25] F. Tran and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102-226401(2009).
- [26] F.Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens . Matter 19- 196208(2007)
- [27] A.D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 -3761(1989).
- [28] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951)
- [30] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [31] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [32] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivées...), les propriétés électronique telles que (la structure de bande, la densité d'états), pour le composé CdSnP₂.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K [1] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA, et l'approximation Mbj (Modified **Becke-Johnson**) [2-4].

III.2 La structure cristalline des composés CdSnP₂:

Le composé CdSnAs₂ dispose d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonale avec un groupe d'espace I42d. Le motif de la structure est constitué d'un atome Cd et d'un atome de Sn et d'un atome As se trouvent dans les positions suivantes :

Cd: (0, 0, 0), (0, 0.5, 0.25).

Sn : (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.25)

P : (0.25, 0.261, 0.375), (0.261, 0.75, 0.625), (0.25, 0.239, 0.875), (0.739, 0.25, 0.625)

La représentation schématique de cette structure est comme suit

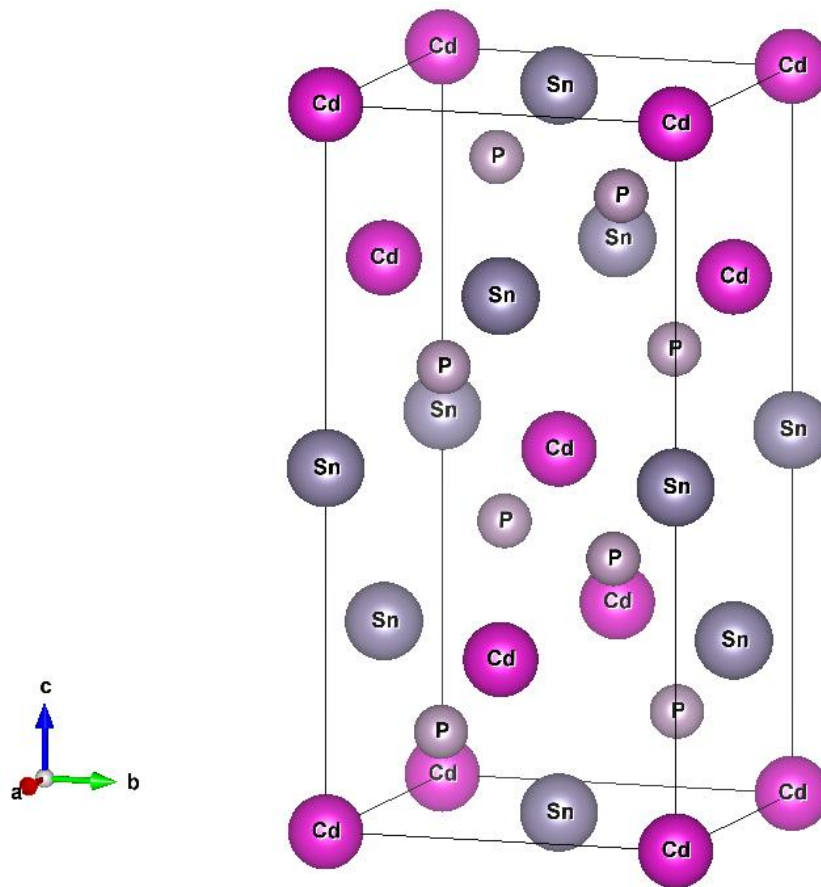
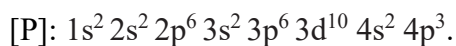
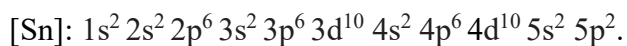
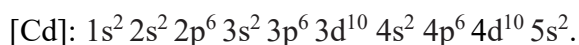


Figure (III.1) : La structure cristalline du CdSnAs₂.

La configuration électronique de ces éléments est comme suit:



III.3. Détails de calcul:

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

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

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par perdew et Wang [2].

- L'approximation du gradient généralise (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].

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

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

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

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

- ✓ Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour CdSnP₂ (**Tab. III.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour CdSnP₂ (**Tab. III.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [6,7].

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K points	R_{mt} (Cd)	R_{mt} (Sn)	R_{mt} (P)
------------	-----------------	--------------------	----------	---------------	---------------	--------------

CdSnP ₂	GGA	9	800	2	1.99	1.98
	LDA	9	800	2	1.99	1.98

Tableau (III.1): Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} pour le composé CdSnP₂.

III.4. Les Propriétés Structurales:

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux:

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

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [1] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

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

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CdSnP₂ dans les deux approximations GGA et LDA.

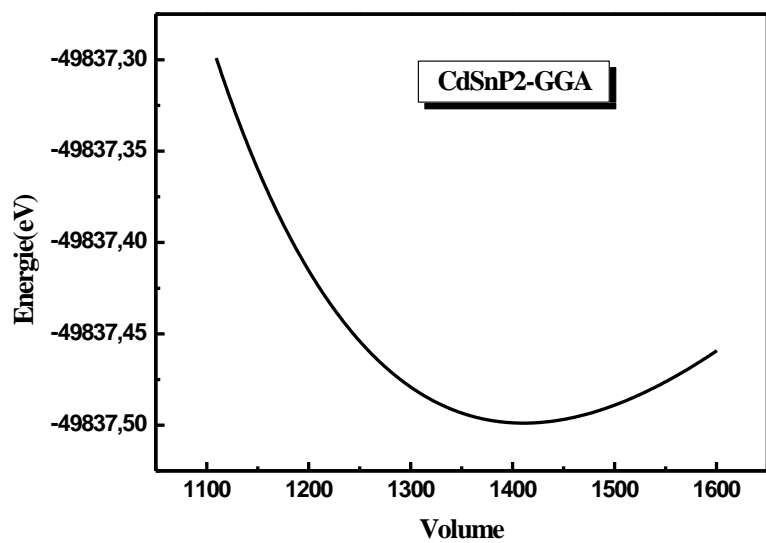


Figure (III.2): La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnP₂
Calculée par l'approximation GGA.

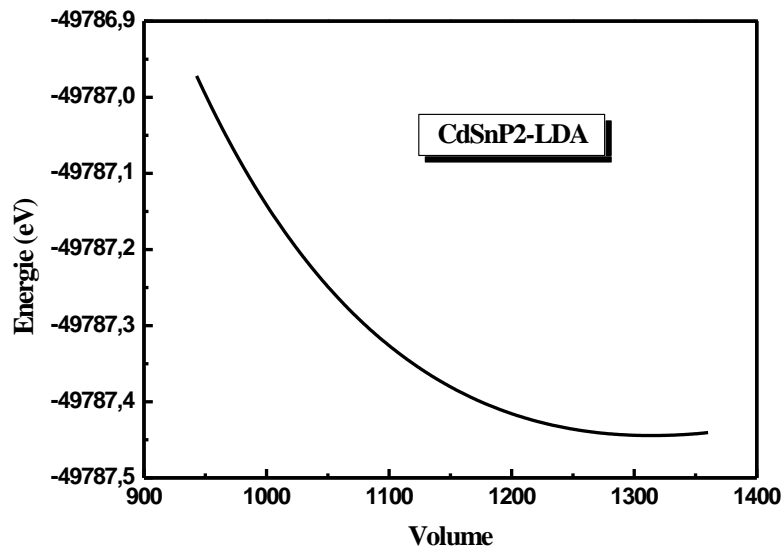


Figure (III.3): La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnP₂

Calculée par l'approximation LDA.

Dans le **Tableau (III.2)**, Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, module de compressibilité B , ainsi sa dérivée du composé CdSnP₂ en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison:

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques
CdSnP ₂	$a(A^{\circ})$	5,9409	5,7996	5.901 [6]
	$c(A^{\circ})$	11,860	11,785	11.514 [6]
	c/a	1,9963	2,0320	1.951 [6]
	$B(\text{GPa})$	57,3635	71,0709	-
	B'	4,5025	5,2232	-
	$E_{\text{min}}(\text{Ry})$	-49837,498877	-49787,444570	-

Tableau (III.2) : Le paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$ calculées par les deux approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivant :

- ✓ Les paramètres du réseau qui sont obtenu par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats théoriques
- ✓ Pour le module de compressibilité B et l'énergie minimale E on a trouvé une différence entre nos résultats calculés par les deux approximations LDA et GGA.

III.5. Les Propriétés électroniques du composé CdSnP₂:

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide .Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique .En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électronique .pour caractériser la structure électronique d'un solide ,nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge ,la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes [7].

Dans cette partie on à étudié les propriétés électronique de composé CdSnP₂. Le calcul des résultats obtenu par les approximations GGA, LDA et l'approximation mBJ (modified Becke Johnson). Cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

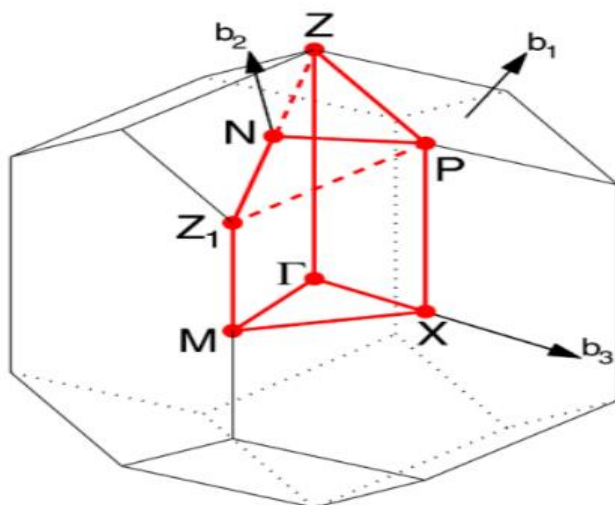
III.5.1. La structure de bande d'énergie :

Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion $E = f(K)$ ou bien les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de haute symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [8].

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le [volume](#) délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins

Les courbes de structures de bandes obtenues du composé CdSnP₂ sont illustrées sur les figures (III.5, III.6, III.7).

La première zone de Brillouin de la structure CdSnAs₂ est illustrée dans la figure (III -4) :



Figure(III.4) : La première zone de Brillouin de structure.

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé CdSnP_2 en utilisant les approximations GGA, LDA et mBJ

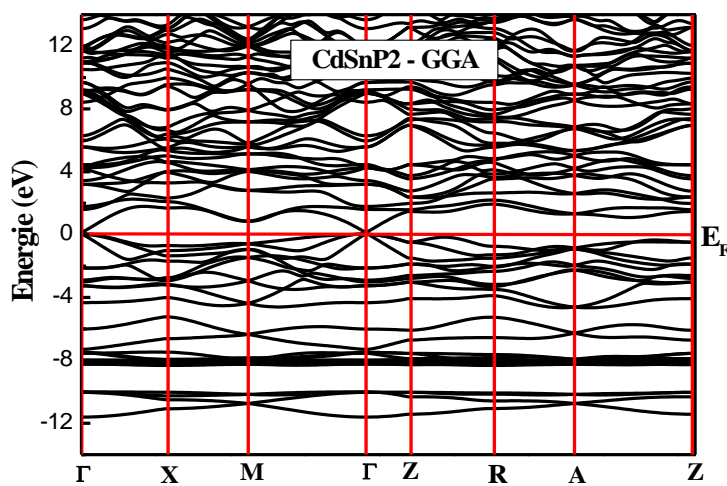


Figure (III.5) : La structure de bandes de CdSnP_2 par l'approximation GGA.

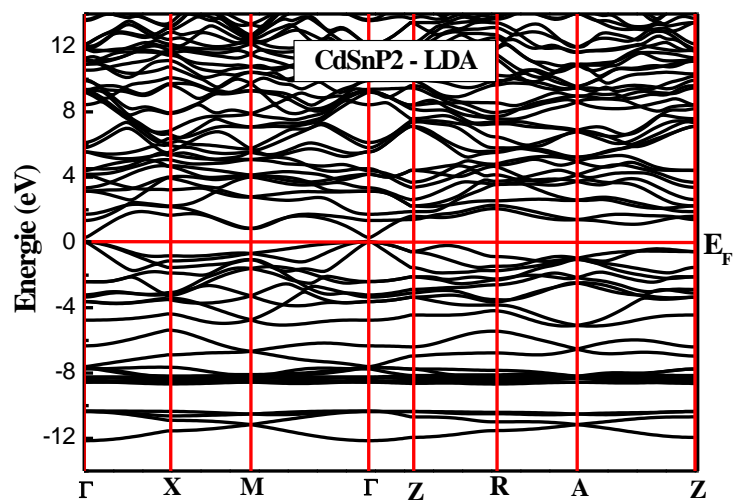


Figure (III.6) : La structure de bandes de CdSnP₂ par l'approximation LDA.

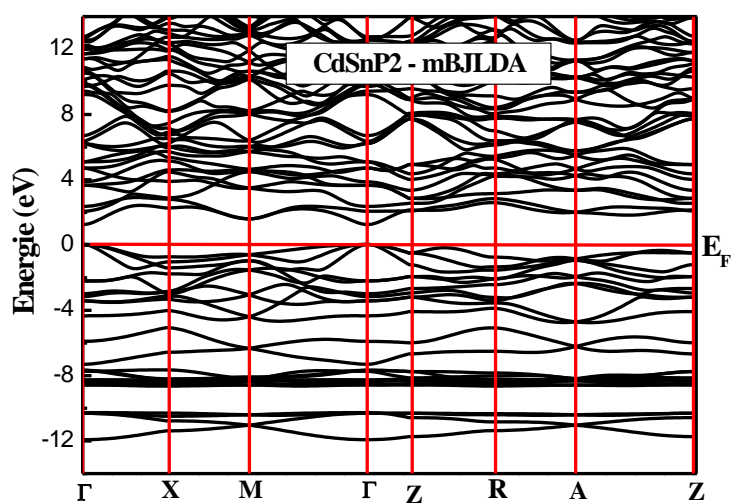


Figure (III.7) : La structure de bandes de CdSnP₂ par l'approximation mBJ-LDA.

➤ A travers ces courbes nous pouvons remarquer que le composé CdSnP₂ possède :

Un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans l'espace de vecteur (k) dans le point (Γ)

➤ l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations.

➤ Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

III.5.2. Gap énergétique :

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

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

Le composé	Gap d'énergie (eV)			
	GGA	LDA	mBJ-LDA	Expérimental
CdSnP ₂	0.474	0.574	1.364	1.33 [6].

Tableau. (IV.3): Les valeurs des gaps énergétique pour le composé CdSnAs₂ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .

- ✓ Les valeurs obtenues dans l'approximation MbJ sont mieux que la GGA, car l'énergie théorique est égal à $E_g=1.33$ eV [6].
- ✓ Nos valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA, mBJ-LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience.
- ✓ donc la mieux approximation pour calculée le gap énergétique est mBJ.

III.5.3. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales du composé CdSnP_2 en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .

Les figures ci-dessous représentent la densité d'états total du composé CdSnP_2 calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .

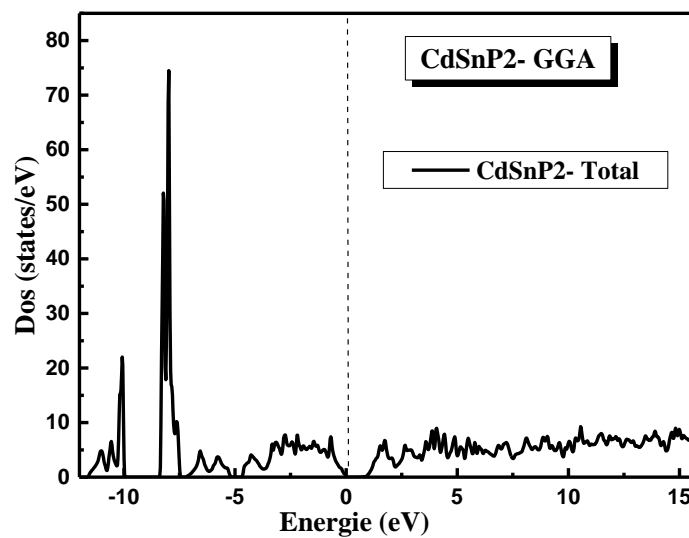


Figure (III.8) : La densité d'états électronique du CdSnP_2 par GGA.

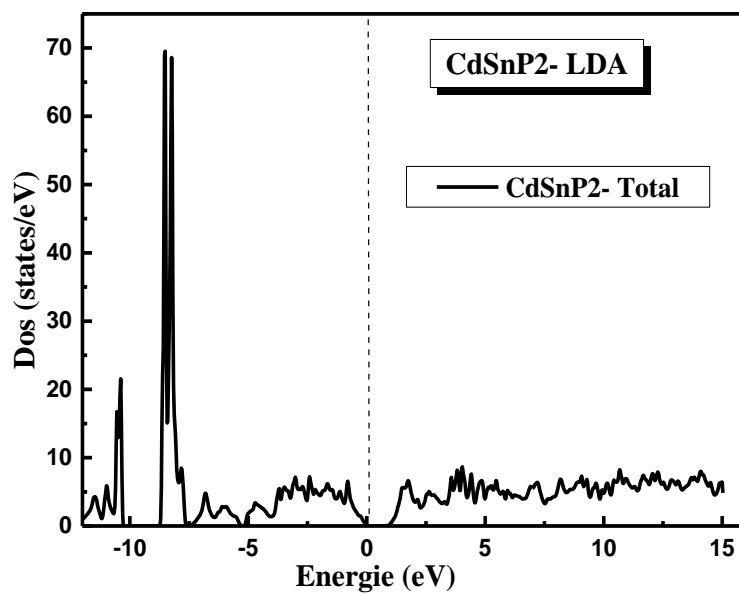


Figure (III.9) : La densité d'états électronique du CdSnP_2 par LDA.

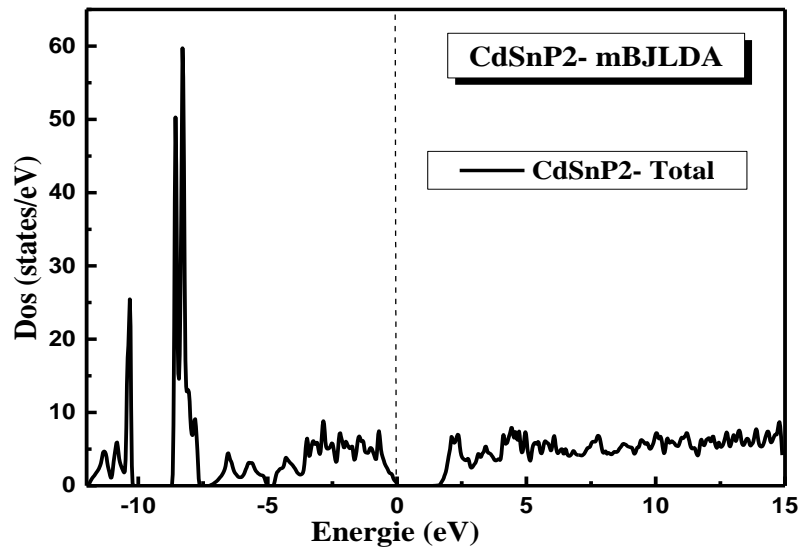


Figure (III.10) : La densité d'états électronique du CdSnP₂ mBJ-LDA.

À partir des figures :

- Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour le composé CdSnP₂

References:

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn.
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [6] Otfried Madelung: Semiconductors Data Handbook 3rd edition Springer (2003).
- [6] I.Defaf Thèse Master Université M'sila (2019)
- [7] F. Kheireddine ,F. Bahira Thèse Master Université M'sila (2019)

An orange scroll graphic with a vertical strip on the left side and two circular tabs at the top corners. The text is centered on the scroll.

Conclusion générale

Conclusion :

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les différentes propriétés structurales et électroniques, de composé CdSnP_2 à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : GGA, LDA et mBJ. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les Semi-conducteurs chalcopirayte grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, de composé CdSnP_2 qui sont obtenus par l'approximation LDA, sont en excellent accord avec les résultats antérieures.
- L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour CdSnP_2 . Les valeurs calculées des bandes interdites de ce composé en utilisant LDA, GGA et mBJ concordent bien avec les données théoriques.
- L'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés semiconducteurs ternaires de types chalcopyrite étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les applications photovoltaïques.

Résumé

Dans notre note, nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du CdSnP₂ au moyen de la méthode des ondes planes linéaires (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la densité des fonctions (DFT). Pour le calcul des propriétés structurales (constante de réseau et paramètre de compressibilité). La valeur de la constante de réseau obtenue à l'équilibre est cohérente avec les résultats expérimentaux disponibles.

Pour calculer les propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'état), nous avons utilisé une approximation de gradient GGA généralisée. Densité du site LDA et approximation mBJ. Lors de l'utilisation de l'approximation mBJ, nous avons constaté qu'il y avait une amélioration significative des résultats par rapport à l'approximation GGA, LDA et KDA par rapport aux résultats expérimentaux.

Mots clés : semi-conducteurs, GGA, LDA, (FP-LAPW), mBJ, DFT, WIEN2K

Abstract

In our note, we calculated the structural and electronic properties of CdSnP₂ using the linear plane wave method (FP-LAPW), which is based on the density of functions (DFT) theory. For the calculation of structural properties (lattice constant and compressibility parameter). The value of the lattice constant obtained at equilibrium is consistent with the available experimental results.

To calculate the electronic properties (energy bands and density of state), we used a generalized GGA gradient approximation. LDA site density and mBJ approximation. When using the mBJ approximation, we found that there was a significant improvement in the results compared to the GGA, LDA and KDA approximation compared to the experimental results.

Keywords: semiconductors, GGA, LDA, (FP-LAPW), mBJ, DFT, WIEN2K

ملخص:

قمنا في مذكرتنا بحساب الخواص البنوية والالكترونية للمركب CdSnP₂ بواسطة طريقة الامواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT). وقد استعملنا كثافة الموقع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كموّن تبادل-الارتباط (XC) من اجل حساب الخواص البنوية (ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية). قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.

لحساب الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA. كثافة الموقع LDA وتقريب mBJ. فعند استعمال التقريب mBJ وجدنا ان هناك تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب GGA، LDA وكذا مقارنة بالنتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: انصاف النواقل، GGA، LDA، (FP-LAPW)، mBJ، DFT، WIEN2K