

FACULTE DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph/ENR/08/2022



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

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

Réalisé par:

Guerroum Said

ben Rawane Zohra

Intitulé

**Etude des propriétés électroniques de nouveaux
ternaires de type chalcopyrite destinés à la fabrication
des cellules solaires**

Soutenu le / /2022 devant le jury composé de :

Bounab Sabrina	MCA Univ.deM'sila	Président
Charifi Zoulikha	Prof Univ.deM'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Prof Univ.deM'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

D'abord je remercie le tout puissant Allah de m'avoir guidé vers la bonne voie.

Je dédie ce modeste travail à mes deux chères personnes dans ma vie, mes chers parents qui n'ont pas cessé de m'encourager et me soutenir tous le temps, et qui ont m'entourer de toute leurs affection et amour.

A mon très chère frère « Abd Alhalim ».

A ma chère soeur Najla .

A toute la famille « Guerroum » et « Dachocha».

A mes très chères amies

A mes camarades de promotion, en particulier mon binôme « ben Rawane Zohra ».

A l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation au long de mes années d'étude.

Et tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

Et finalement a tous ceux et celles qui n'ont pas pu être cités.

REMERCIEMENT

Nous adressons nos remerciements premièrement à ALLAH tout puissant pour la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années d'études et de recherche.

*J'adresse mes remerciements et ma gratitude à ma superviseure, Mme **Charifi Zoulikha** pour tous ses efforts précieux et ses informations précieuses et pour avoir partagé ses expériences scientifiques avec nous.*

J'aimerais aussi grandement remercier les membres de mon jury. D'abord, Dr Sabrina Bounab que je remercie de m'avoir honoré de presider de jury, mais également Pr Baaziz Hakim qui accepte d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

*Tous mes remerciements, ma gratitude et mon respect à Mme **Houria Mekki** et Dr. **GHELLAB Torkia** pour les efforts déployés pour m'aider à compléter mes recherches.*

Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Introduction Générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1	Introduction.....	11
I.2	L'énergie renouvelable	11
I.3	L'énergie solaire.....	13
I.3.1	Le soleil.....	13
I.3.2	Structure de soleil.....	13
I.3.3	Les rayonnements solaires :	13
I.4	L'énergie photovoltaïque:.....	13
I.4.1	La cellule solaire	14
I.4.2	Historique	15
I.4.3	. Principe de fonctionnement:	16
I.4.4	Le semi-conducteur.....	16
I.4.5	Dopage.....	17
I.4.6	La jonction (N–P).....	18
I.5	Les différentesvoies technologiques:	18
I.5.1	1 ^{ère} génération : les cellules photovoltaïques au silicium cristallin :	19
I.5.1.1	Silicium monocristallin :	19
I.5.1.1	Silicium multi-cristallin (polycristallin) :	19
I.5.2	2 ^{ème} génération : les cellules photovoltaïques en couche minces :	21
I.5.2.1	Cellule silicium amorphe en couche mince :	21
I.5.2.2	Cellules sans silicium en Couche mince(CIS):	21
I.5.3	3 ^{ème} génération : les cellules photovoltaïques organique :	22
I.6	Autre technologies.....	23

I.6.1	La cellule photovoltaïque CZTS :	23
I.6.2	La cellule photovoltaïque pérovskite :	25
I.7	Les matériaux chalcopyrites	26
I.7. 1	La structure des matériaux chalcopyrites	27
I.7. 2	Applications des chalcopyrites II-IV-V ₂ :	28
I.7. 3	Les avantages de la structure chalcopyrite II-IV-V ₂ :	28
I.8	Conclusion.....	29

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1	Introduction:.....	34
II.2	Equation de Schrödinger:	35
II.3	L'approximation de Born Oppenheimer:	37
II.4	L'approximation de Hartree:.....	37
II.5	L'approximation de Hartree -Fock:.....	38
II.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):.....	39
IV.6.1	Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):.....	40
II.6.1	Théorèmes de Hohenberg - Kohn:.....	40
II.6.2	Equations de Kohn-Sham:	41
II.6.3	. Le cycle auto-cohérent :.....	43
II.7	Différents types de fonctionnelles:	46
II.7.1	L'approximation de la densité local (LDA) :	46
II.7.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	47
	Référence :.....	48

Chapitre III: La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

III.1	. Introduction:.....	51
-------	----------------------	----

III.2	. La Méthode des ondes planes augmentées (APW):	51
III.3	La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):.....	54
III.3.1	Les rôles des énergies de linéarisation E_l :.....	55
III.3.2	Détermination des fonctions de base:.....	56
III.4	.Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :.....	56
III.5	Amélioration de la method FP-LAPW:.....	56
III.5.1	Les fenêtres d'énergie multiple:	57
III.5.2	.Méthode LAPW+Lo :.....	58
III.5.3	Méthode APW + l o:.....	59
III.6	. Le code Wien2k :.....	60
III.7	Code de calculs Wien2k :.....	60
III.8	Conclusion.....	62
	Référence :.....	64

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1	Introduction:.....	67
IV.2	. Détails de calculs : 67	
IV.3	La structure cristalline des composés $ZnXP_2$ (Ge,Si) :.....	68
IV.4	Détails de calcul :.....	71
IV.5	Les Propriétés structurales :	73
IV.7.1	Détermination des paramètres structuraux:.....	73
IV.6	Les propriétés électroniques:	77
IV.5.1	Bandes d'énergies :.....	78
IV.7.2	Structure de bandes d'énergie.....	79
IV.5.2	Densité d'états électroniques du $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) :.....	82
	Référence:.....	86

<i>Conclusion générale :</i>	88
<i>Liste des Tableaux</i>	89
<i>Liste des figures</i>	90
Résumé:.....	93

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle n fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques et optiquesetc

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés physiques et optiques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cour des vdernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire .

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- ✓ Les méthodes empiriques : exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus
- ✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminer expérimentalement .
- ✓ Les méthodes abinitio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger

En effet, on peut fabriquer des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn** (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

Parmi les méthodes ab-initiales plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Notre objectif dans ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, électroniques des composés semi-conducteurs $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) de type I-III-IV₂ dans la structure chalcopyrite. Ces matériaux ont un potentiel immense pour les applications photovoltaïques.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres ; le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux chalcopyrites $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$). Le deuxième chapitre est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW. Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions de nos calculs des propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique, et les propriétés optiques (l'absorption, la fonction diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) des composés chalcopyrites $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) dans la phase chalcopyrite, Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux expérimentaux disponibles.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux chalcopyrites $ZnXP_2$ (X=Ge, Si)

I.1 Introduction:

Aujourd'hui, plus de 85% [1] d'énergie utilisée dans le monde provient de gisement de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique [2].

La limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, surtout à l'environnement, à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires [3]. Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO_2 .

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles).

La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs.

Les ternaires chalcopyrites de type II-IV-V₂ (II, IV, et V représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique), ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années, vu l'importance de leurs propriétés physico-chimiques (électroniques et optiques) dans plusieurs secteurs technologiques et notamment les applications photovoltaïques, diodes électroluminescentes, et la conversion de fréquence.

I.2 L'énergie renouvelable :

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation des énergies non renouvelables, c'est leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental, ce qui a forcé l'humanité à rechercher des nouvelles sources d'énergie [4].

On considère qu'une énergie est renouvelable, toute source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable. On distingue plusieurs types de sources d'énergies renouvelables dont l'énergie solaire est la source la plus importante. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte. Parmi ces

conversions, la conversion photovoltaïque qui est considérée comme la plus jeune des énergies renouvelables parce qu'elle a l'avantage d'être non polluante, accessible, souple, fiable, silencieuse et n'entraîne aucune perturbation du milieu. Elles présentent aujourd'hui 14% environ de la production mondiale de l'énergie (voir Figure (I-1)).

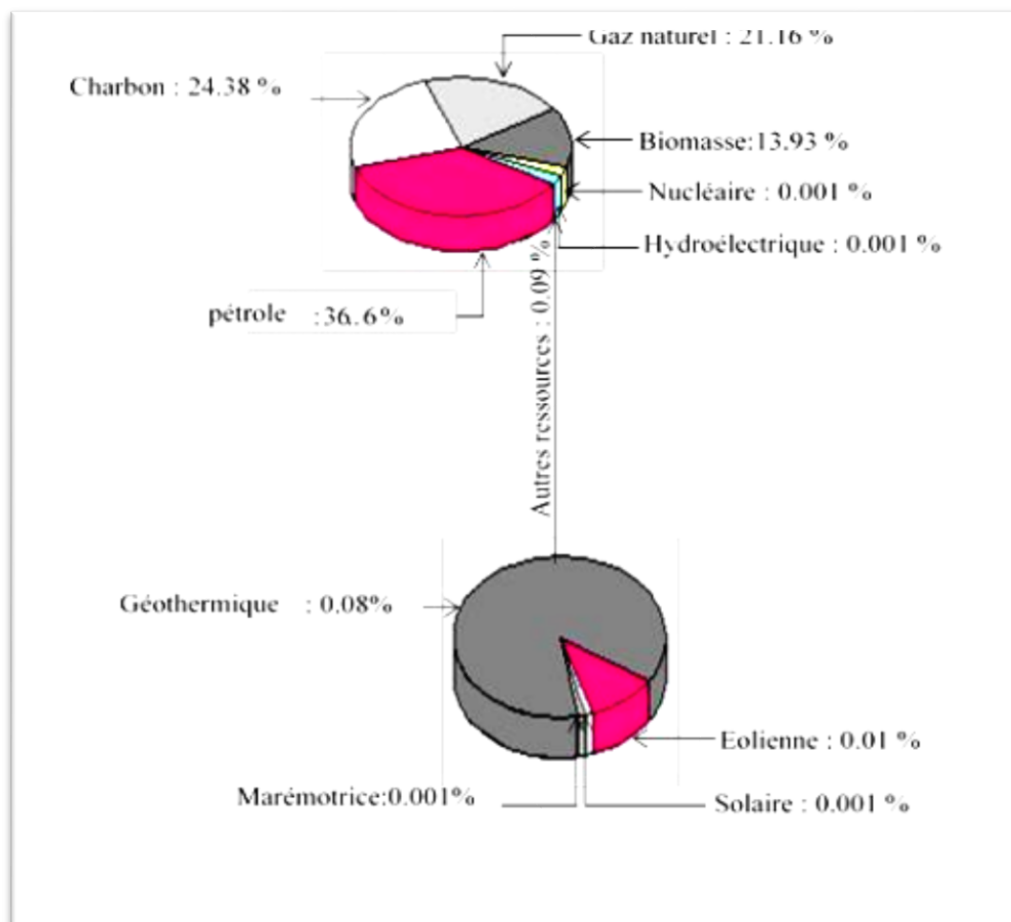


Figure (I-1) : Répartition des ressources de production d'énergie mondiale [5].

I.3 L'énergie solaire:

I.3.1 Le soleil:

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre, est au centre, principalement composés de d'hydrogène et de d'hélium, il est presque sphérique. Il un diamètre d'environ 1 392 684kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg cequi équivaut à 330 000 fois la masse de notre planète, il représente environ 99,86% de la masse de système solaire.

I.3.2 Structure de soleil:

Il se compose de plasma, d'hydrogène (70%) et d'hélium (28%). Chaque seconde, 700millionsdetonnesd'hydrogènesonttransforméesenhéliumàlasuited'uneréactionthermonucléaire. La température de surface du Soleil est estimée à 6000 K, et à l'intérieur elle atteint plusieurs millions de degrés. La température effective du corps noir au soleil est de 5762 K. La Terre reçoit une fraction de l'énergie émise par le soleil de l'ordre L'énergie de 84minutes d'ensoleillement sur la surface de la terre pourrait permettre la couverture des besoins énergétiques du monde sur la période d'une année. [6] n'est pas claire.

I.3.3 Les rayonnements solaires :

La distance de la Terre au Soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitessedela lumière est d'un peu plus de 300 000 km/s ; les rayons du soleil mettent donc environ 8minà nous parvenir.

La constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au Soleil. Sa valeur est communément prise égale à $1\,360\text{ W/m}^2$ (bien qu'elle varie de quelques % dans l'année à cause des légères variations de la distance Terre-Soleil).

Lors de la traversée de l'atmosphère, ce rayonnement de $1\,360\text{ W/m}^2$ subit des déperditions, du fait de son absorption partielle par les gaz atmosphériques et la vapeur d'eau. Ainsi, le flux reçu sur la Terre est inférieur au flux « initial » et dépend de l'angle d'incidence, et donc de l'épaisseur d'atmosphère traversée. [7]

I.4 L'énergie photovoltaïque:

Nous allons maintenant aborder le cœur du phénomène photovoltaïque : provient de la conversion du rayonnement du soleil en énergie électrique. Cette conversion est effectuée par

l'intermédiaire des composants électroniques à base des matériaux semi-conducteurs ; dit des cellules solaires ou des cellules photovoltaïques.

Le groupement d'un ensemble des cellules solaires constitue le panneau solaire ou le panneau photovoltaïque [8]. Le mot « photovoltaïque », vient de la grecque « photo » qui signifie lumière et de « volta » du nom du physicien italien.

I.4.1 La cellule solaire :

✓ Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce au matériau semi-conducteur qu'elle contient [8].

Le panneau photovoltaïque se compose de modules photovoltaïques interconnectés en série et/ou en parallèle afin de produire la puissance requise. Ces modules sont montés sur une armature métallique qui permet de supporter le champ solaire avec une orientation et un angle d'inclinaison spécifique. Le champ photovoltaïque est l'ensemble des panneaux montés en série et en parallèle pour atteindre une tension et un courant plus grands.

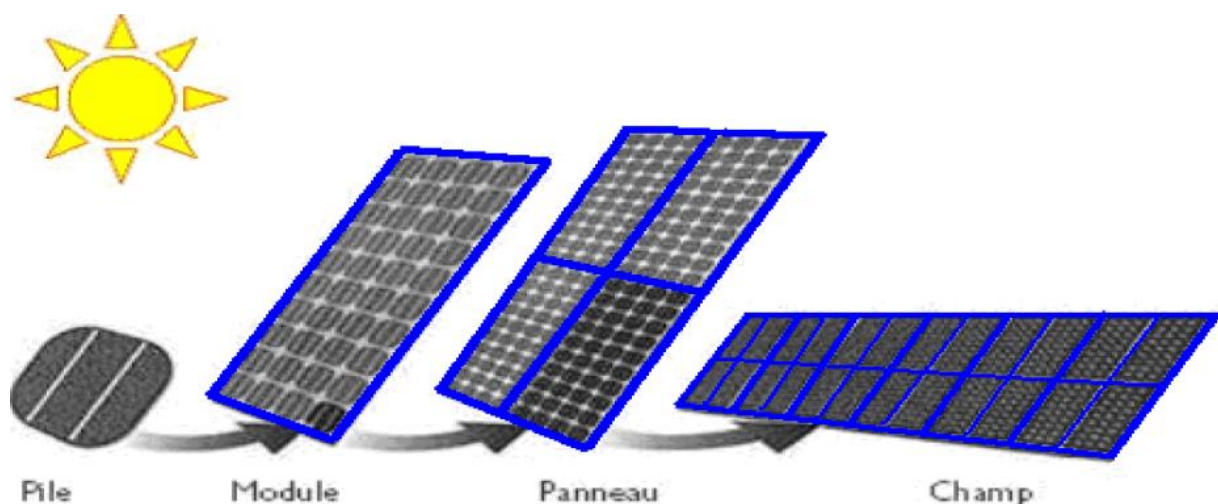


Figure (I-2) : Un champ photovoltaïque

La conversion de l'énergie solaire en électricité, appelée "effet photovoltaïque" est découverte en 1839 par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel [9]. Toutefois, ce n'est qu'en 1954 qu'apparaît la première cellule photovoltaïque à haut rendement.

I.4.2 Historique :

Quelques dates importantes concernant l'énergie photovoltaïque :

1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.

1875 : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

1877 : Une première cellule de silicium avec un rendement de conversion de 1% composés par les deux physiciens W.G.Adams et R.E.Day. [10]

1905 : L'interprétation de l'effet photovoltaïque par Albert Einstein.

1954 : trois chercheurs américains Chapin, Peason et Prince fabriquent une cellule photovoltaïque.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9%, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première cellule alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université de Delaware.

1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en Australie

.1985 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque en Australie.

1994 : Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multi jonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA).

1996 : Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland).

1998 : Cellules en couches minces à base de Cu (In, Ga) Se₂ atteignent un rendement de 19% (NREL, USA).

2002 : Le photovoltaïque installé dans le monde atteint 2000 MW.

2007 : Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6.5 % (UCSB, USA).

2008 : Un rendement homologué de 5.9% sur une surface active de 2 cm² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliqué (IAPP) de l'université technique de Dresde (Allemagne).

2009 : Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6.1 % à base de PCDTBT etPC70BM (UCSB, USA), Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7.4 % à base de PBDTTT-CF et PC70BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA) [9]

I.4.3. Principe de fonctionnement:

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau diffusent dans le matériau p.

La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement.

Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue.

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction.

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique

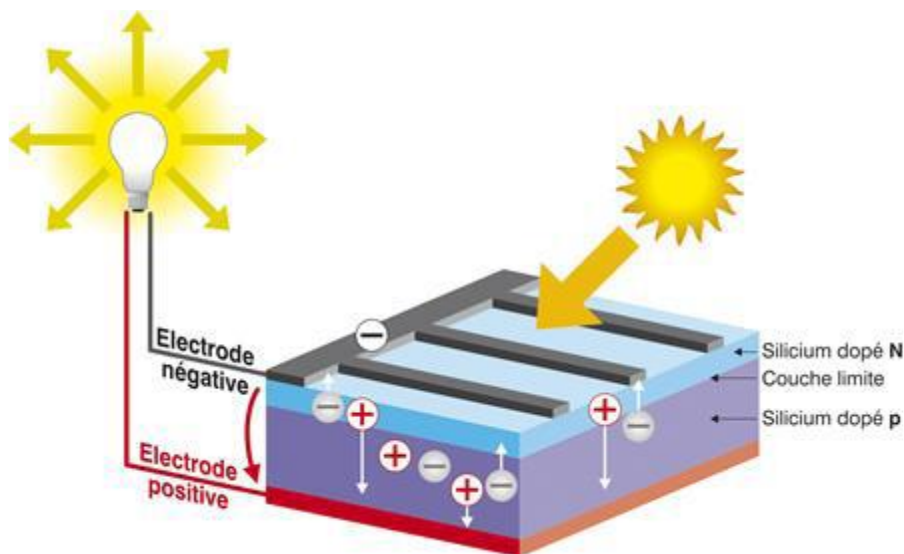


Figure (I-3) : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.4.4 Le semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux.

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante.

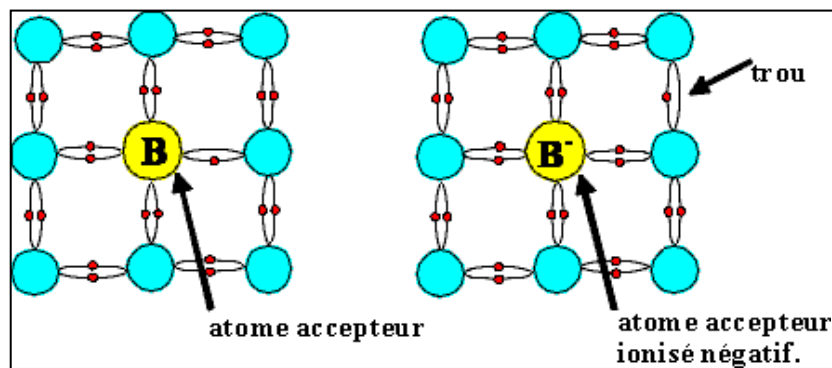
La largeur de la bande interdite est faible, elle varie entre 1 et 2 eV. [11]

I.4.5 Dopage:

Introduire volontairement des impuretés dans un semi-conducteur ultra purifié. Il est nécessaire que la concentration des atomes étrangers non éliminés soit nettement inférieure à celle des atomes introduits. Donc on distingue deux types de semi-conducteur :

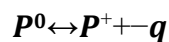
➤ Semi-conducteur de type "P" :

Dans un semi-conducteur de la colonne IV (Si), on introduit une impureté de la V colonne (Phosphore : P), le cinquième électron se retrouve avec une énergie de liaison très faible (5 à 25 MeV). Il est localisé sur l'atome pentavalent uniquement aux très basses températures.



Figure(I-4) : Dopage type P.

A la température ambiante, cet électron est libéré dans le réseau et l'atome d'impureté qui était neutre devient une charge positive fixe selon la relation (cas du phosphore) :

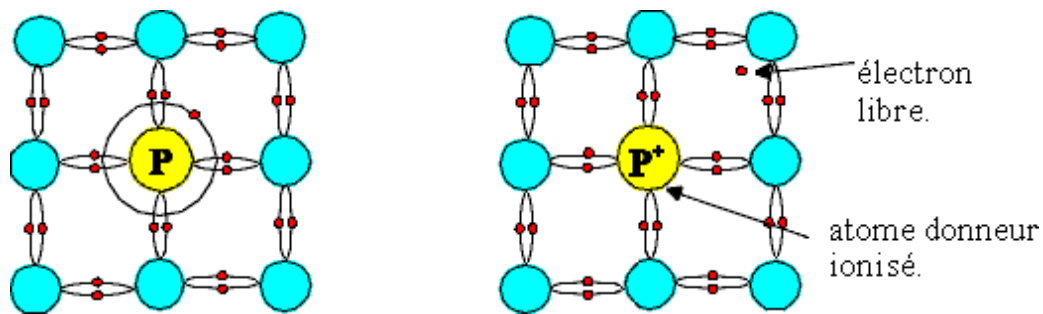


P^0 : phosphore neutre, P^+ : phosphore ionisé positif. Cet atome de la cinquième colonne a engendré un électron libre dans le cristal de silicium, on l'appelle un atome donneur [11].

➤ Semi-conducteur de type "N" :

Dans un semi-conducteur de la colonne IV (Si), on introduit une impureté de la III colonne

(Bore : B). Cet atome trivalent ne possède que 3 électrons périphériques. Il existe une liaison insatisfaite, localisée sur l'atome introduit, uniquement aux très basses températures. [12]

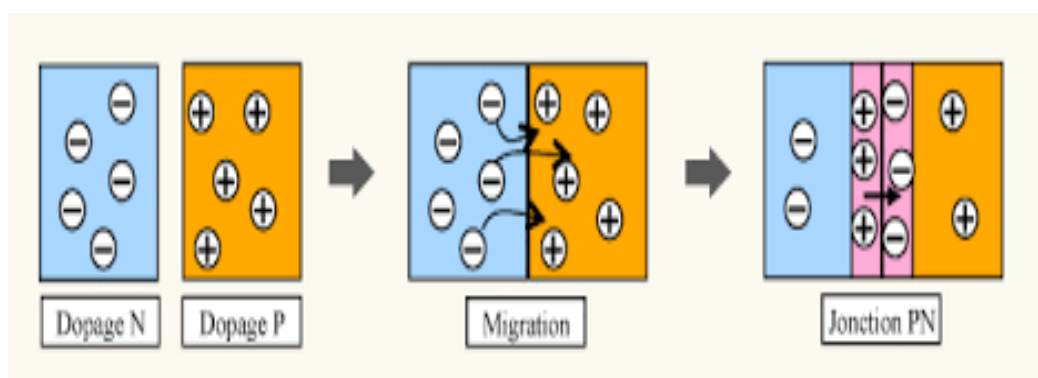


Figure(I-5) : Dopage type N.

I.4.6 La jonction (N–P):

La jonction PN résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones aux propriétés différentes ; l'une de type P (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et l'autre de type N (majoritaire en électrons, minoritaire en trous). De cette juxtaposition résulte des courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone, trous ou électrons, créant au voisinage immédiat de la jonction une charge d'espace et une barrière de potentiel.

Le champ électrique créé par la barrière de potentiel est intense en raison de la très faible largeur de la jonction de 0.2 à quelques micromètres, et empêche les charges libres restantes dans chaque zone de traverser la jonction pour se recombiner. [13]



Figure(I-6) : Formation d'une jonction PN.

I.5 Les différentes voies technologiques:

Il existe plusieurs technologies de cellules qui ont toutes des propriétés et applications différentes. Trois technologies principales sont aujourd'hui mises en œuvre dans la filière

photovoltaïque, la plus importante :

Les cellules solaires sont classées en trois générations à base de l'ordre de leur importance.

Des recherches sont menées sur l'ensemble des trois générations en même temps pour améliorer leur efficacité, tandis que les cellules solaires de première génération constituent la plus grande part de la production commerciale à propos de 89.7% en 2007 :

I.5.1 1^{ère} génération : les cellules photovoltaïques au silicium cristallin :

I.5.1.1 Silicium monocristallin :

Les cellules en silicium monocristallin représentent la première génération des générateurs photovoltaïques, Ce type est l'une des plus répandues (80% des panneaux sur le marché). [14]

Le silicium est un élément dit cristallogène i.e. il existe une forme cristalline du silicium, En effet, le silicium, de même que le germanium se cristallise en une structure de type diamants.

Grâce au procédé Czochralski permettant l'obtention de silicium ultra pur, et à la possibilité d'ajuster le comportement électronique du silicium via l'incorporation d'éléments comme le bore ou le phosphore dans le cristal (dopage), que la porte s'est ouverte des applications en électronique [15].

Avantage :

- Son rendement est très bon (15 à 20% dans le commerce, 25% en laboratoire).
- Bon ratio Wc/m^2 (~150 Wc/m^2) ce qui permet un gain de place si nécessaire.
- Nombre de fabricants élevé.
- Durée de vie importante (30 ans).

Inconvénient :

- Fabrication plus délicate et donc plus coûteuse.
- Rendement faible sous un faible éclaircissement (plage d'utilisation : 100 à 1000 W/m^2).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C. [16]

I.5.1.2 Silicium multi-cristallin (polycristallin) :

C'est un matériau moins pur et meilleur marché. La cellule au silicium multi-cristallin (ou polycristallin) est constituée de cristaux de 1mm à environ 2cm assemblés, appelé "grains". La multitude de cristaux se forme pendant le refroidissement du silicium dans la lingotière. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux [17]

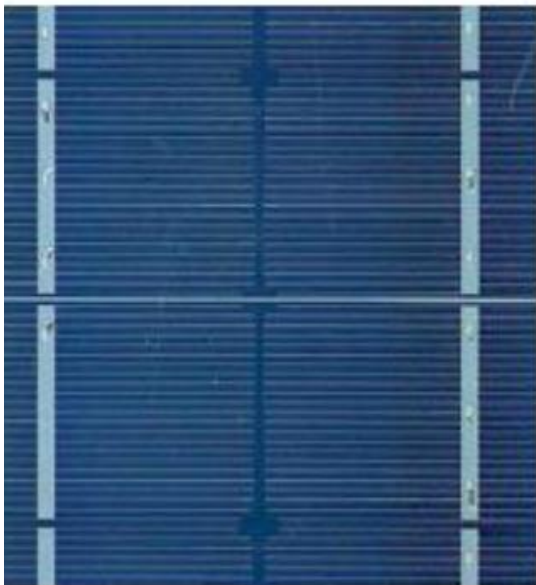
Inconvénient :

- Fabrication plus délicate et donc plus coûteuse.
- Rendement faible sous un faible éclairage (plage d'utilisation : 100 à 1000 W/m²).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C.

Avantage:

Les cellules peuvent être de forme carrée, permettant un meilleur foisonnement dans un module.

- Bon rendement de conversion (12-16% dans le commerce, 20% en laboratoire).
- Lingot moins cher à produire que le monocristallin.
- Nombre de fabricants élevé.
- Durée de vie importante (+/- 30 ans).
- Meilleur marché que le monocristallin.

**(a)****(b)****Figure(I-7) :** photos de cellule monocristalline (a) et multicristalline (b)

I.5.2 .2ème génération : les cellules photovoltaïques en couche minces :

Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs sur un substrat rigide ou souple. Il existe plusieurs technologies de couches minces commercialisées dont trois voies qui semblent s'imposer, même si cela ne représente actuellement pas plus de 20% du marché PV : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et les combinaisons à partir du di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté) [14].

I.5.2.1 Cellule silicium amorphe en couche mince :

Cette technologie est basée sur le silicium non cristallisé, le silicium amorphe (noté α -Si). Peut être directement déposé sur un substrat de verre à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Déposition). On dépose d'abord, sur le verre, une couche d'oxyde transparente conductrice d'une épaisseur de $0,5\mu\text{m}$ (TCO pour Transparent Conductive Oxide). Cette étape est suivie par les étapes de dépôt suivantes : une couche d' α -Si de type N, puis une couche α -Si semi-isolante ($1\mu\text{m}$ au total) et enfin une couche de α -Si dopée P. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites "solaires" [18].

Avantage :

- Fonctionnent avec un éclairage faible.
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules.
- Moins sensible aux températures élevées.

Inconvénient :

- Rendement faible en plein soleil (environ 60 Wc/m^2), les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- Durée de vie courte (10 ans), performances qui diminuent sensiblement avec le temps.

I.5.2.2 . Cellules sans silicium en Couche mince(CIS):

Les cellules CIS représentent la nouvelle génération de cellules solaires sous forme de films minces, de type cuivre-indium-sélénium (CIS) au quels 'ajoute parfois du gallium (CIGS). Les matières premières nécessaires à la fabrication des cellules CIS sont plus faciles à se procurer que le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques classiques. De plus, leur efficacité de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couche mince [19].



Figure(I-8) : cellule solaire en couche mince (CIS).

Avantage :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.
- Permet de s'affranchir du silicium.
- Les matériaux utilisés ne causent pas de problème de toxicité.
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Inconvénient :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.

I.5.3.2 .3^{ème} génération : les cellules photovoltaïques organique :

Il existe d'autres cellules, dites de troisième génération, qui reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et, potentiellement, d'un coût de revient plus faible : les cellules organiques [14].

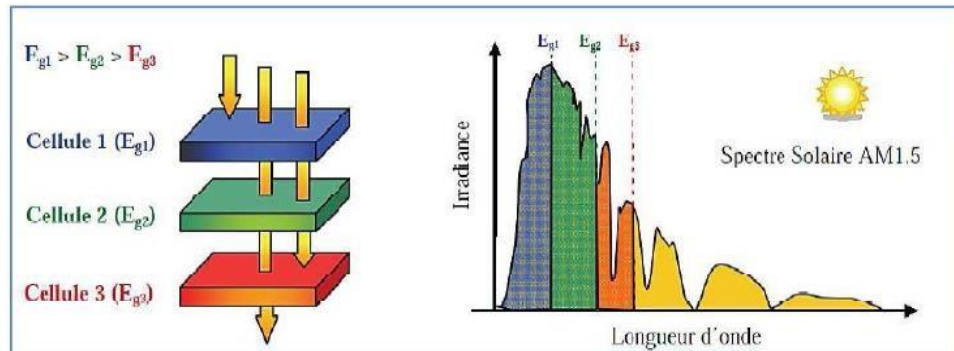
Les cellules organiques sont composées de molécules organiques pour transformer la lumière en électricité. Les chercheurs travaillent sur la possibilité d'utiliser des polymères organiques dans la technique des couches minces. Les polymères organiques sont des plastiques issus de ressources renouvelables (plantes, algues ou animaux). Les composants organiques peuvent être étalés en couches de très faible épaisseur sur des supports flexibles. [20].

Il en existe principalement de trois types :

- Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires
- Les cellules photovoltaïques organiques à base de polymères

Les cellules photovoltaïques hybrides [21].

Une autre catégorie de cellules appartenant à la troisième génération, basées cette fois-ci sur une logique de très hauts rendements, sont les cellules à multi jonctions qui peuvent atteindre un rendement de plus de 40% en laboratoire et une limite théorique de 81%. Ces cellules sont en revanche très onéreuses et ne sont utilisées, pour le moment, que dans le domaine du spatial ou du solaire à concentration. [14].



Figure(I-9) : cellule solaire à multi jonction.

Avantage :

- Facilité de la fabrication
- Coût faible.

Inconvénient :

- Rendement bas (11,1% en laboratoire)
- Durée de vie faible.

I.5.4 Autre technologies :

Les laboratoires technologiques sont sans cesse à la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs afin de créer les cellules photovoltaïques de demain.

I.5.4.1 La cellule photovoltaïque CZTS :

La cellule CZTS n'est encore qu'un projet en cours d'élaboration. Elle marie du cuivre, du zinc, de l'étain et du soufre (ce qui forme le sigle CZTS). Ce sont des matériaux non toxiques et disponibles en grande quantité sur la surface de la Terre. Ces cellules sont composées de pellicules fines qui absorbent l'énergie solaire sur leur support (verre, plastique, etc.). Le rendement est toutefois moyen, tandis qu'on ne peut pas encore définir sa durée de vie, ni le coût de ces panneaux solaires. [22].

Tableau I.1: les différentes générations de la cellule PV avec les rendements [23].

Type	Cellule (labo)	Module (labo)	Module (commercial)	Niveau développement
1ère génération				
Silicium monocristalin	24.70%	22.70	12-20%	Production industriel
Silicium polycristallin	20.30%	16.20%	11-15%	Production industriel
2^e génération				
Silicium amorphe	13.40%	10.40%	5-9%	Production industriel
Silicium cristallin en couche minces		9.40%	7%	Production industriel
CIS	19.30%	13.50%	9-11%	Production industriel
CdTe	16.70%		6-9%	Prêt pour la production
3^e génération				
Cellule organique	5.70%			Au stade de la recherche
Cellule de gratzel	11%	8.40%		Au stade de la recherche

Cellule multi-jonction	39%	25-30%		Au stade de la recherche production exclusivement applications spatiales
-------------------------------	-----	--------	--	---

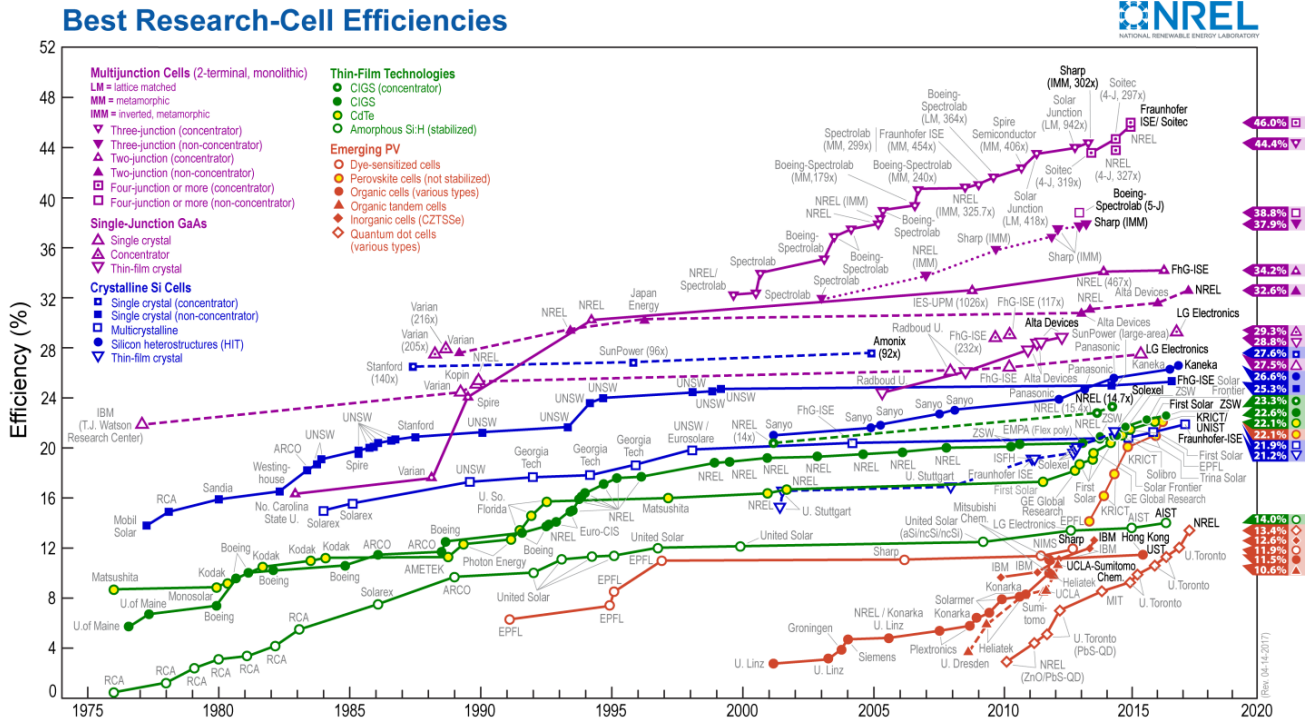
Toutes les filières continuent de progresser de façon remarquablement continue depuis quarante ans. Il n’y a pas eu de grandes ruptures dans cette progression et les nouvelles filières suivent sensiblement la même pente que les anciennes. On a pu montrer que la limite théorique du rendement de la conversion énergétique se situe au-delà de 80% et n’est pas, a priori, hors d’atteinte. Les records en laboratoire le rappellent régulièrement [24].

I.5. La cellule photovoltaïque pérovskite :

La pérovskite est un composé minéral, constitué de calcium et de titane. Sa formule chimique est CaTiO_3 , elle a été découverte par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792–1856). La structure la plus simple de la pérovskite et la structure cubique simple de formule ABX_3 (**Figure I-9**) avec l’ion A dans les coins, l’ion B au centre et l’ion négatif occupe la position centrée de la face. La pérovskite possède des propriétés physiques impressionnantes, elle a une très grande absorption de la lumière et une grande longueur de diffusion des charges. [18]

Actuellement, plusieurs techniques d’impression sont largement utilisées dans la fabrication des cellules solaires et des diodes électroluminescentes (LED). Ces techniques permettent aussi de fabriquer des couches cristallisées de pérovskite en améliorant leurs qualités structurales, morphologiques et optiques.

Dans les dernières années, plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer des cellules à pérovskite. Nous pouvons constater que seulement pendant les 5 dernières années, le rendement des cellules solaires à base de la pérovskite a largement dépassé les 20 %, ce résultat correspond à titre de comparaison au rendement des cellules inorganiques à base de silicium monocristallin après 50 ans de développement comme le montre la figure(**I-10**) [25]



Figure(I-10) : L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années
Tirée de (NREL, 2019).

I.6. Les matériaux chalcopyrites:

A température ambiante, les composés I-III-VI₂ se cristallisent dans la phase chalcopyrite. Dans certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisé ces matériaux dans la structure phalérite (dite bleus homométriques aux sulfures VII), cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont de généralisations de cette structure par différenciation des atomes, cette relation peut être représentée par le diagramme ci-dessous :

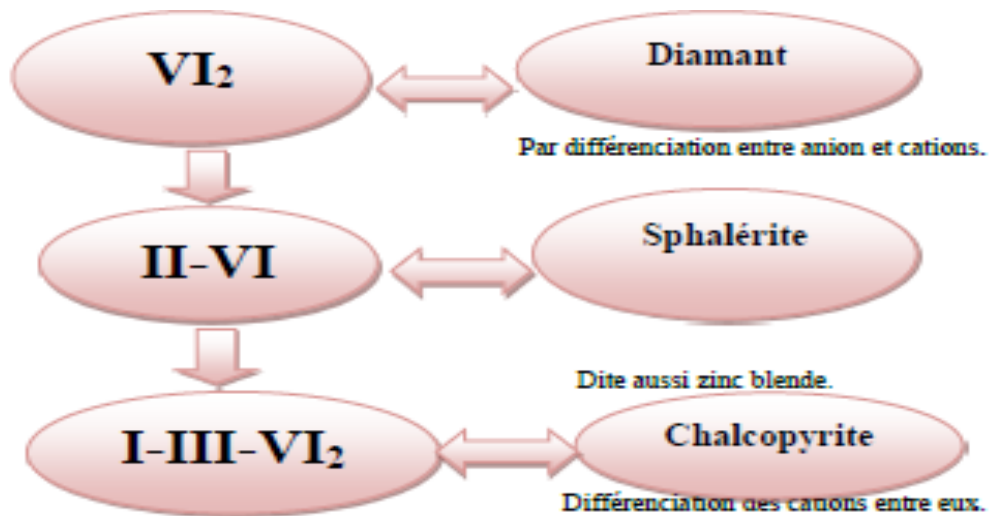


Figure (I.11) : Diagramme de substitution cationique.

Récemment, l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de formule chimique : $AN-1BN+1C28-N$ ($N=3,2$) a attiré une grande attention.

Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-blende de type : $BNC8-N$ ($N=3,2$). Les composés $AN-1BN+1C28-N$ possèdent de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs. [26]

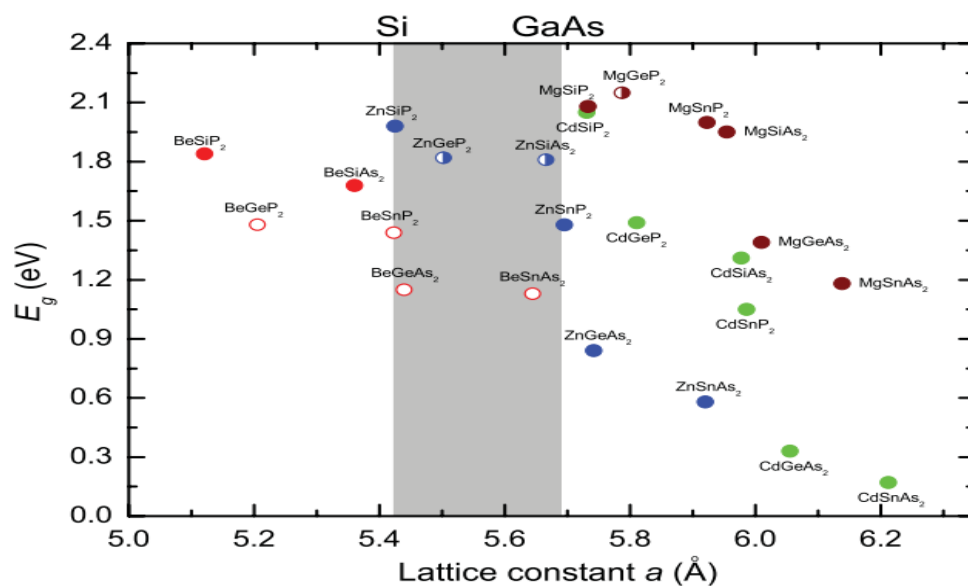


Figure (I-12): l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V₂ [25]

I.6. 1 La structure des matériaux chalcopyrites:

Les chalcopyrites de type (II-IV-V₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale ou ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), avec le groupe d'espace I d 42. Généralement les chalcopyrites (II-IV-V₂) sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc blende de type binaires III-V voir la figure.I.11. , introduit un changement de groupe de symétrie du (F43m) au I d 42 caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels structure chalcopyrite, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une idéale ($c=2a$) [27.28]

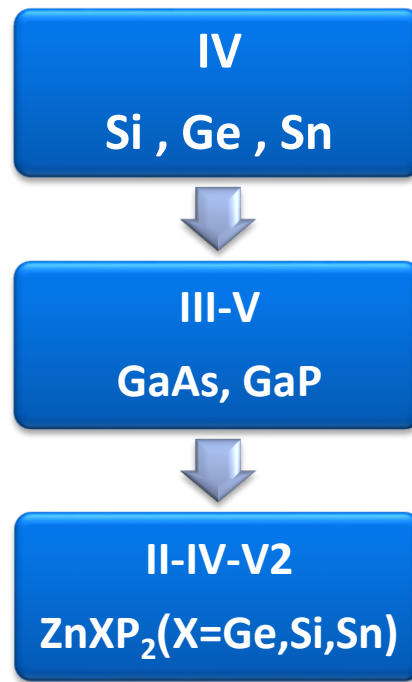


Figure (I-13) : Les chalcopyrites II-IV-V₂ et leurs analogues binaires III-V.

I.6. 2 Applications des chalcopyrites II-IV-V₂:

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers et le domaine de l'optoélectronique (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs, ...). Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V₂ (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique, Figure II.1) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrites (II-IV-VI₂) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont un faible gap énergétique, grande stabilité et grand coefficient d'absorption optique [29].

I.6. 3 Les avantages de la structure chalcopyrite II-IV-V₂:

- Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants :
- Son gap direct avec une valeur de 0.5 eV, cette énergie permet le d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers.

- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations.
- Excellente résistance aux irradiations.
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs [30]

I.7. . Conclusion

Dans ce chapitre, on a été consacré à la description des généralités sur les cellules solaires à savoir le principe de la conversion photovoltaïque, la présentation des différentes générations des cellules solaires, les filières technologiques généralement et la filière de couche mince en particulière.

La chalcopyrite est un matériau prometteur dans de nombreux domaines et applications, en particulier dans les cellules photovoltaïques, dans les cellules solaires à couche mince (Thin film Solar celles), ou utilisé comme absorbeur dans le matériau des cellules solaires multi jonction

Dans cette étude, nous tenterons de calculer les propriétés optoélectroniques du $ZnXP_2$ (en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT pour montrer que ce matériau peut être utilisé comme..matériaux..photovoltaïque.

Références:

- [1] Laboratoires de Systèmes Energétiques, www.fifel.ch/includes/asp, (2001).
- [2] A. PAGES, L'utilisation des énergies renouvelables pour l'électrification rurale décentralisée des pays en développement, Octobre (2000).
- [3] S-H. Wei, S. Chen and X. G. Gong, Phys. Rev B 75,205209(2007).
- [4] Bouraoui . Élaboration et Caractérisation des Couches Minces par Électrodéposition. Thèse doctorat, Univ Mentouri - Constantine. (2009).
- [5] L. Abassi, F. Gaglian, A. Manero, J. Rodriguez, M. Sheeran,Projet de deuxième année, Ecole Nationale des ponts et chaussées (2005).
- [6] O. SOTEHI, « Modes de conversion de l'énergie solaire (Conversions photothermique et photovoltaïque) et leurs utilisations dans l'habitat»,université des frères MENTOURI Constantine 1.(2018).
- [7] A. La bouret , P. Cumunel, J.P. Braun, B. Faraggi. Cellules solaires, les bases de l'énergie photovoltaïque 4^{ème} édition. ETSF: éditions techniques et scientifiques français.(2010).
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/couche-mince>
- [9] E. Be que rel , Comptes Rendus, Vol.9, (1839) P.561.
- [10] S. Brigand ,Les principes de l'énergie solaire photovoltaïque. Complément technique, Techniques de construction. (2008).
- [11] T. Brouri, Élaboration et étu de des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO (Doctoral dissertation, Université Paris-Est). (2011).
- [12] N.Oleksiy, Simulation ,fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière sinter digités. Institut nation al des sciences appliquées de Lyon. (2005).
- [13] S. Astier, Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule. Ed. Techniques Ingénieur. (2008).
- [14] G. Gourdin, "Solar cell technology (current state of the art)", 2007.

- [15] Loic Bailly, « Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [16] http://public.iutenligne.net/etudes-et-realizations/sivert/panneaux_photovoltaiques/3_diffrentes_technologies_de_panneaux_photovoltaiques.html
- [17] http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies_de_cellules_solaires#La_cellule_au_silicium_monocristallin
- [18] D.E. Senouci, DUSILICIUM, D.L. C.I. (Doctoral dissertation, Université d'ORAN).
- [19] https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques
- [20] <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-differentes-technologies-photovoltaiques>
- [21] http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies_de_cellules_solaires#Cellules_organiques
- [22] <https://total.direct-energie.com/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/les-differents-types-de-cellules-photovoltaiques>
- [23] Vighetti Stéphane « Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : Choix et dimensionnement des étages de conversion ». Thèse de doctorat, Université Grenoble, Institut polytechnique de Grenoble, 2010.
- [24] José Miguel Navarro « Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible ». Thèse de doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [25] M.A .Slimani , Cellules solaire s pérovskites imprimée set optimisation des couche pérovskites pour les cellules tandems (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).(2019).
- [26] C. V. De Alvarez, ‘ ‘Electronic structure of Diamond , Zinc blende and chalcopyrite semi-conducteurs‘ ’, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physiques, Université of California.
- [27] V. L. Shaposhnikov et al, Physical Review B 85, 205201 (2012).

[28] David L. Jones, (1974) .‘’ The Leaching of Chalcopyrite‘’, Thèse de doctorat,

University of British Columbia, Vancouver 8, Canada.

[29] Dietz, N. and F. L. Madarasz. (2007). " Confined nonlinear II-IV-V2 wave guide structures for compact chemical and biological sensors.":207-232.

[30] D.E. KERROUM, Propriétés optique et luminescentes des matériaux (Doctoral dissertation). (2013).

Chapitre II

La Théorie de la Fonctionnelle De la Densité (DFT)

II.1 Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs

la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre

L'équation de Schrödinger. Pour qu'elle soit aussi proche que possible de la valeur qui exprime un système physique réel L'un des obstacles qui interpelle les physiciens dans le domaine de la matière est la compréhension précise de la régularité des molécules qui composent le cristal

Dans ce chapitre, nous allons exposer brièvement les fondements de la DFT. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en oeuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2k en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats

II.2 Equation de Schrödinger:

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

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

Avec :

$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$: est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

H_T : l'opérateur Hamiltonien du système.

\vec{R}_I, \vec{r}_i : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

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

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

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.4})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

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

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.6})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} \quad (\text{II.7})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.8})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II.9})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour

pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation)
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation)
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

II.3 L'approximation de Born Oppenheimer:

Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [4].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-10})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-11})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-12})$$

A cause des interactions électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

II.4 L'approximation de Hartree:

En 1928, Hartree [5,6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction

devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-13})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

II.5 L'approximation de Hartree -Fock:

L'approximation de Hartree -Fock [7] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons . Elle est basée sur l'approximation orbitaire qui consiste à écrire la fonction d'onde ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron . Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbital. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales ψ_i [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

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

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_X(\vec{r})$ est le terme d'échange défini par :

$$V_X \psi(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-17})$$

Cette approximation de Hartree - Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree - **Fock** : c'est la corrélation électronique.

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [10] et Hartree- Fock [11]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [12]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange – corrélation. Dirac [13] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

IV.6.1 Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans les méthodes Hartree-Fock [4,5] l'énergie du système est exprimée comme une Fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , alors que pour la théorie de la fonctionnelle de la Densité DFT, le principe fondamental est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs Particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de L'état fondamental $\rho_0(r)$. Les origines de cette théorie commencent par les travaux de Thomas et Fermi dans les années 1927 [15,16] qui ont traité le problème à plusieurs corps en Supposant la densité de charge électronique $\rho(r)$ comme une variable de base. C'est en 1964 Que Hohenberg et Kohn [17] établissent deux théorèmes qui constituent les bases de cette Théorie (DFT) qui sont décrits ci-après.

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg - Kohn:

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [1].

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-18})$$

Où

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

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Où

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

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

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

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

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-20})$$

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

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

II.6.2 Equations de Kohn-Sham:

La théorie de Kohn-Sham [18] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

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

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-22})$$

Où

T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction

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

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

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

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II-22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (II-25)$$

Alors :

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

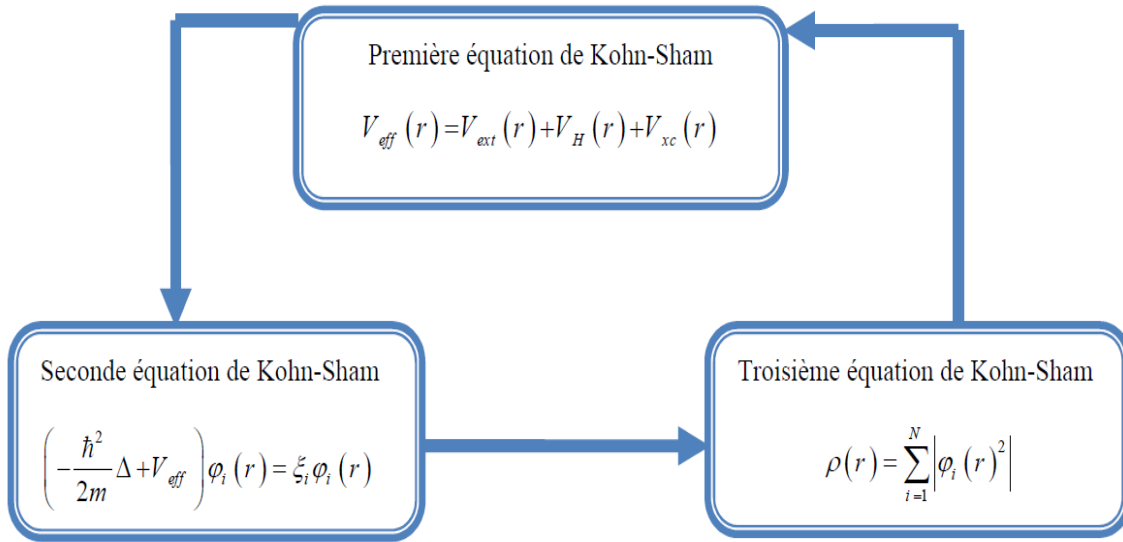


Figure (II.1): Interdependance des équations de Kohn-Sham.

II.6.3. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (II-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (II-1)** La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$). Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (II-27)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

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

α : paramètre de mélange .

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (teste de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (II-1)**

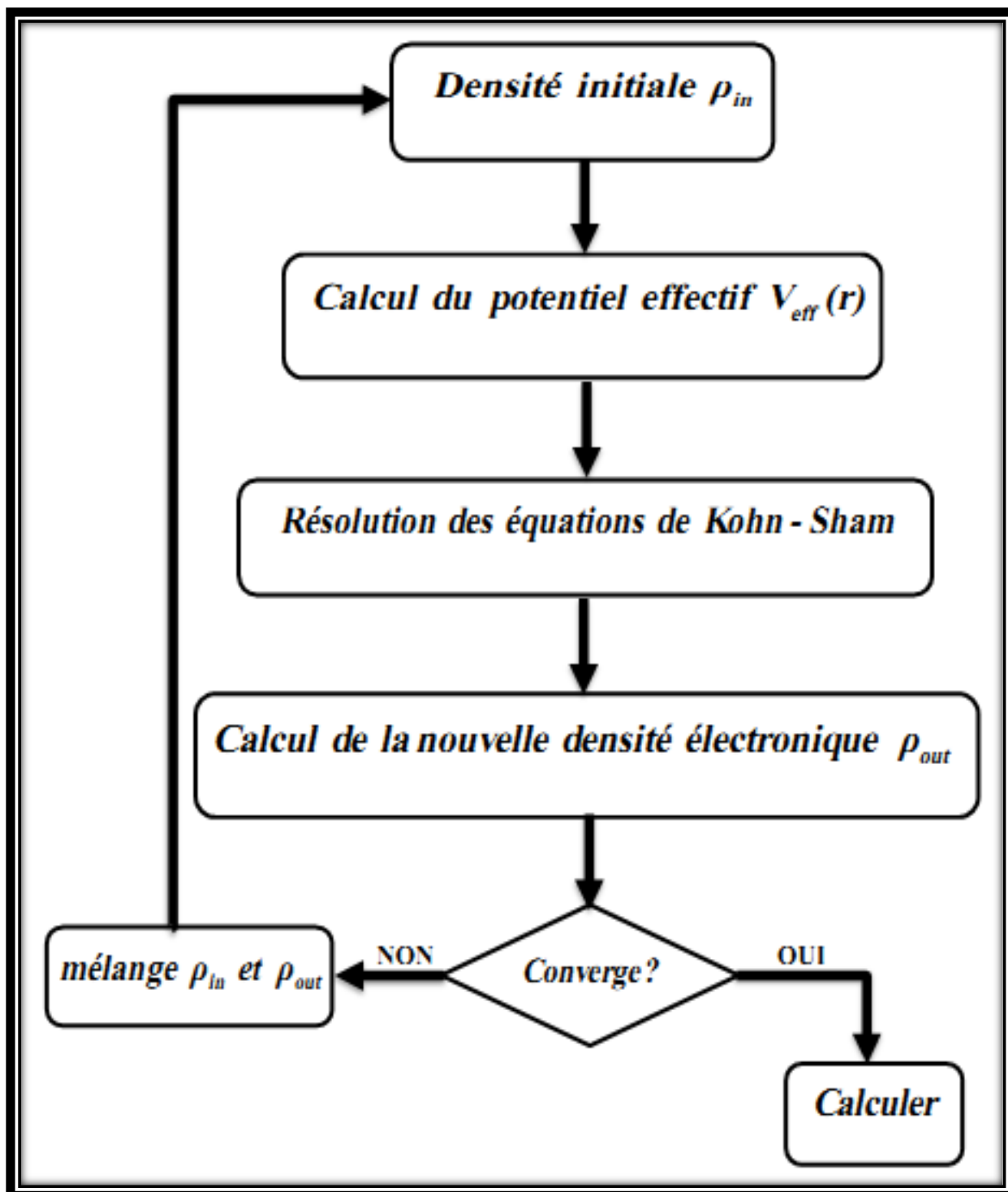


Figure (II-2) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.7 Différents types de fonctionnelles:

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

II.7.1 L'approximation de la densité local (LDA):

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

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

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-30})$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II-29) peut être approximé par une somme de deux contributions.

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-31})$$

Où :

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

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

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [19] :

$$\varepsilon_x^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-32})$$

II.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA généralise Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{xc} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [20]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{xc} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement

non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

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

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [21, 22].

Référence :

- [1] F. Menzer & B. Zouhoune. Modélisation moléculaire et structure électronique des Composés organométalliques de type à ligands hétéropolycycliques. (2013).
- [2] W. Kohn et L.J.Sham, Phys.Rev.A1133, 140(1965).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Starlingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [12] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc., 26,376(1930).
- [13] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [14] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 ,111(1928).
- [15] V. Fock, Z. Physik 61 126-148 (1930).
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [15] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927) .
- [16] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).

- [17] Kerroum Djamel Eddine, « Etude des propriétés structural, électroniques, élastiques et Optiques Des chalcopyrites CuInX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$) », Mémoire de Magister en physique, Université des Science et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (Algérie), (2013).
- [18] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138.140 (1965).
- [19] P. A. M. Dirac, “ Noteon exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46,6671 (1992).
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77, 3865 (1996).
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [23] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).

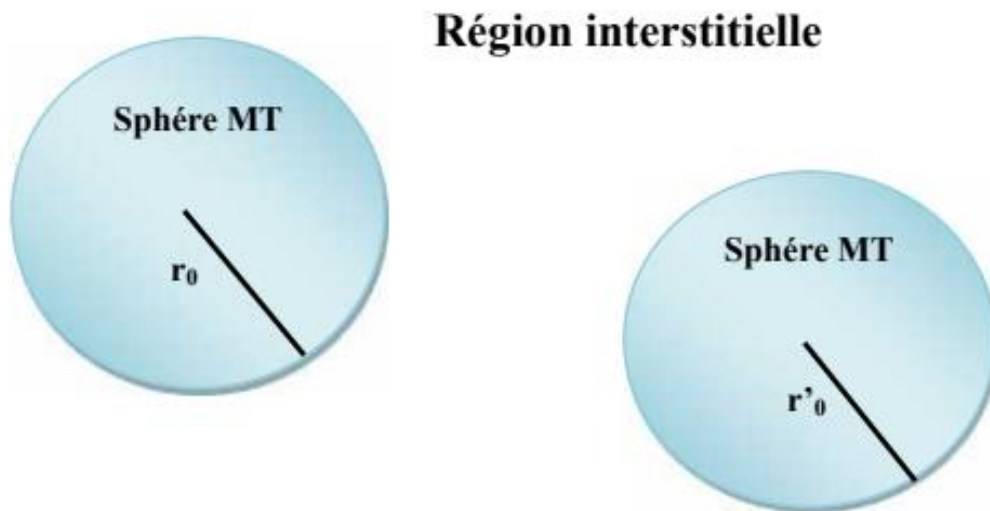
Chapitre III :
La méthode des ondes planes
augmentées linéarisées (FP-
LAPW)

III.1. Introduction:

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 fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. 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) [1-2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [2- 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, **Slater** développée la méthode APW (Augmented Plane Wave) [4]. 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 (III-1)**



Figure(III-1) : Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

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

Où :

R_{MT} : Le rayon de la sphère.

Ω : Le volume de la cellule unitaire.

A_{lm}, C_G : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

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

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

Avec :

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

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 [6] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Et U_1, U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

Avec :

j_l : La fonction de Bessel.

R_{MT} : est le rayon de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variables dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté de variation due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [7] et Andersen [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

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

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [5] Koelling et Arbman [7].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l Y_{lm}$ et leurs dérivées $U_l^* Y_{lm}$. Par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec E_l fixe et la fonction U_l^* doit satisfaire la condition suivante[9]:

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

Les fonctions radiales U_l^* et U_l assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère R_{MT} . Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [10], ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où :

β_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . Comme dans la méthode **APW**, les fonctions **FP-LAPW** sont des ondes planes

uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [11] :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l^*(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III-7})$$

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

La méthode **FP-LAPW** assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions **FP-LAPW** forment une bonne base permettant, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. 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**.

III.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur propre E , la méthode **LAPW** est réduite à la méthode **APW**. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode **LAPW** dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [13].

III.3.2 Détermination des fonctions de base:

La méthode **FP-LAPW** utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l^*(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients A_{lm} et β_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT} \cdot G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique [14].

III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

- ✓ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

III.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW:

Le but de la méthode **FP-LAPW** est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation U_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies U_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de U_l n'est

pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple , les matériaux avec des orbitales $4f$ [12, 13] et les éléments des métaux de transition [15,16].C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1 Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure(III-2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres , une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et U_l^* sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier , à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [17].

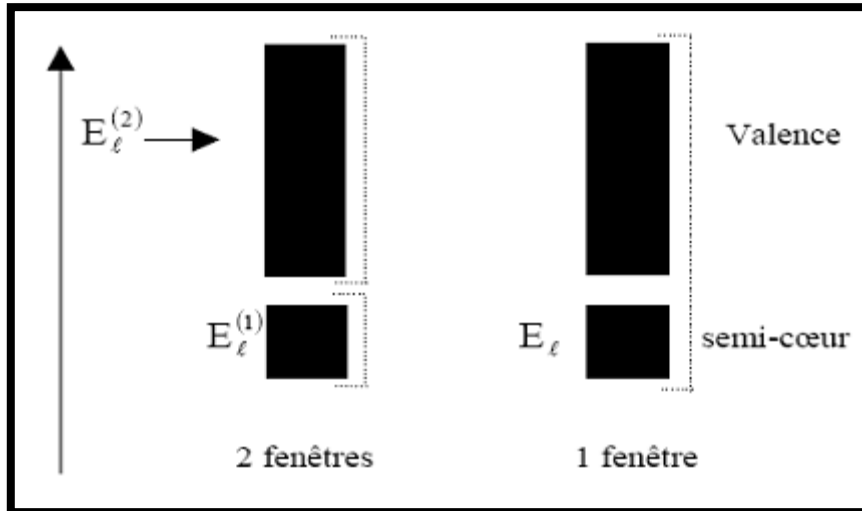


Figure (III-2) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.5.2.Méthode LAPW+Lo :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

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

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation

basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.5.3 Méthode APW + l o:

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted, Nordström** et **Singh**[18] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW +LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}^* U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW + l o) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode

(LAPW+LO). On utilise (APW + l o) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

III.6. Le code Wien2k :

Introduction

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [57] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été Wien93, Wien97, Wien2k. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz[19]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température [20], les minéraux [21], les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules.

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (III-3) les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont.

III.7 Code de calculs Wien2k :

Le code **Wien2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [19]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant **Figure (III-3)**.

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

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

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

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

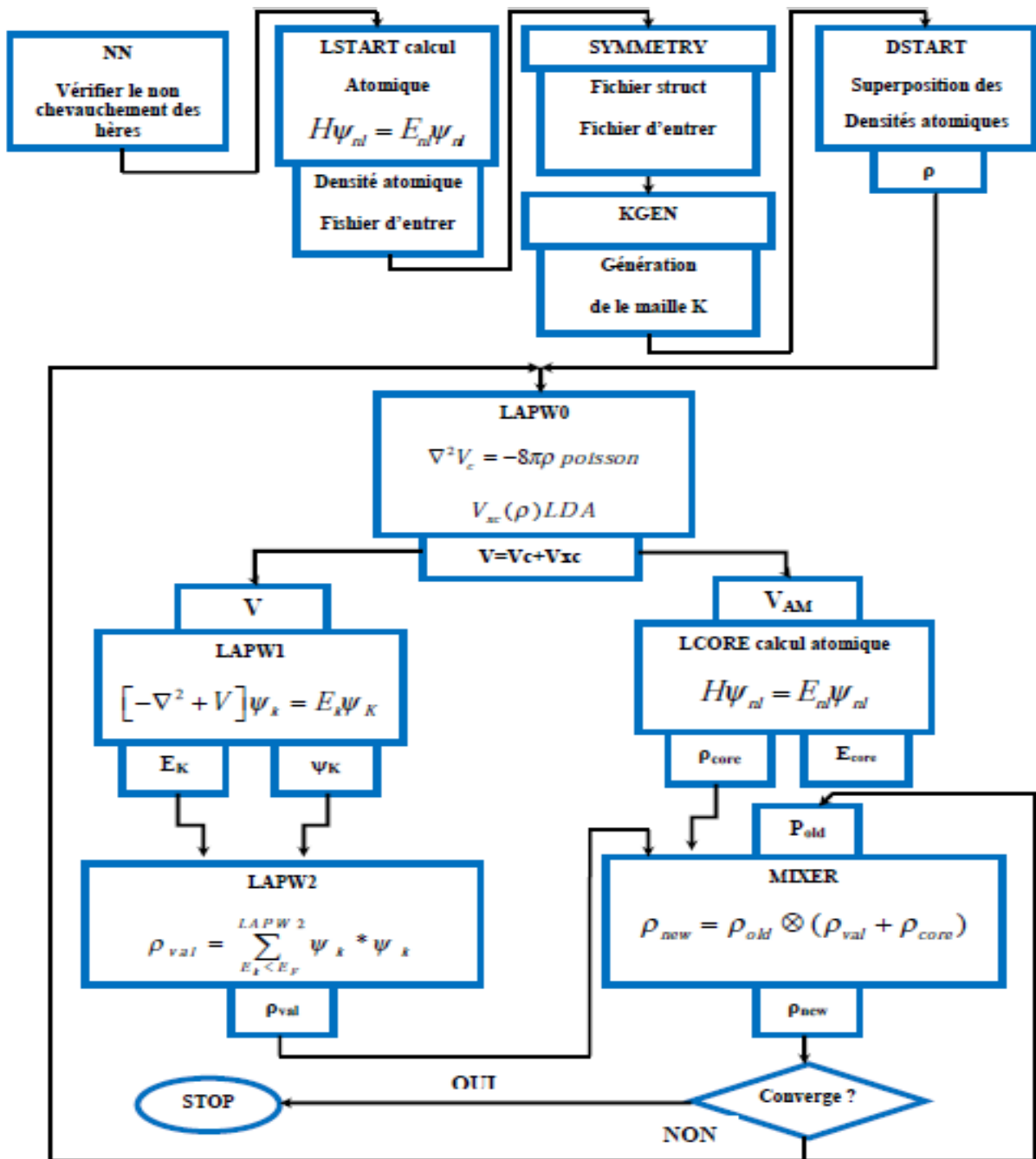


Figure (III-3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

III.8 Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Dans ce chapitre on a présenté la théorie de la DFT et la méthode FP-

LAPW qui nous avons utilisés dans le but de calculer les propriétés électronique et optique de la chalcopyrite $ZnXP_2$ ($X= Ge, Si$) Dans le chapitre suivant on va présenter nos résultats et leur interprétation.

Référence :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C.Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [6] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1, p. 35, (1964).
- [7] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5,2041(1975).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [9] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi- conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004)
- [10] J.M. Thijsen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90- 807215-1-4.
- [12] D.J. Singh, Phys.Rev. B44,7451(1991).
- [13] S.Goedecker, K.Maschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [14] C. SIFI. Thèse Doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [15] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [16] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [17] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [20] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. 42 2051(1990) .
- [21] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist.81 545(1996).
- [22] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.74 1387(1995)
- [23] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81 1038(1998).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction:

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés électroniques du composé ternaire $ZnXP_2$ ($X=Si,Ge$). Nous utiliserons le code wien2k.

Le calcul est effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Les potentiels d'échange et de corrélation sont déterminés par plusieurs approximations, à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA. L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés $ZnXP_2$ ($X=Si,Ge$) et les propriétés électroniques par simulation numérique.

Donc, dans ce chapitre, on va commencer avec la structure de band Électronique, ou, en se focalisant beaucoup plus sur le gap d'énergie.

IV.2 . Détails de calculs :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [2-3].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Généralised Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [4].
- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [5].

- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [6].

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

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

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques Sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin pour une valeur maximale de $G_{max}=14$ et en Série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes plane) [7].

Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) sont donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT} que nous avons utilisées pour $ZnXP_2$ (Tableau (III -1)) représentent un bon choix

pour notre calcul.

Les positions des atomes Zn,Ge,Si,p :

L'élément	Les positions	L' approximation	
		GGA	LDA
Ge	X	0.5	0.5
		0.5	0.5
	Y	0	0
		0.5	0.5
	Z	0.25	0.25
		0	0
Si	X	0.5	0.5
		0.5	0.5
	Y	0.5	0.5
		0	0
	Z	0	0
		0.25	0.25

Tableau(IV.1) : Les positions des atomes Zn,Ge,Si,p

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Tableau(IV.2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopryrite $ZnXP_2$ (X=Si,Ge)

Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés $ZnXP_2$ (X=Si,Ge) dans les deux approximations LDA et GGA.

IV.3 La structure cristalline des composés $ZnXP_2$ (Ge,Si) :

Les composés $ZnXP_2$ (X=Si,Ge) se cristallisent dans la structure tétragonale de chalcopryrite, avec le groupe d'espace 122_I42d (classé dans le tableau international de la cristallographie).

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

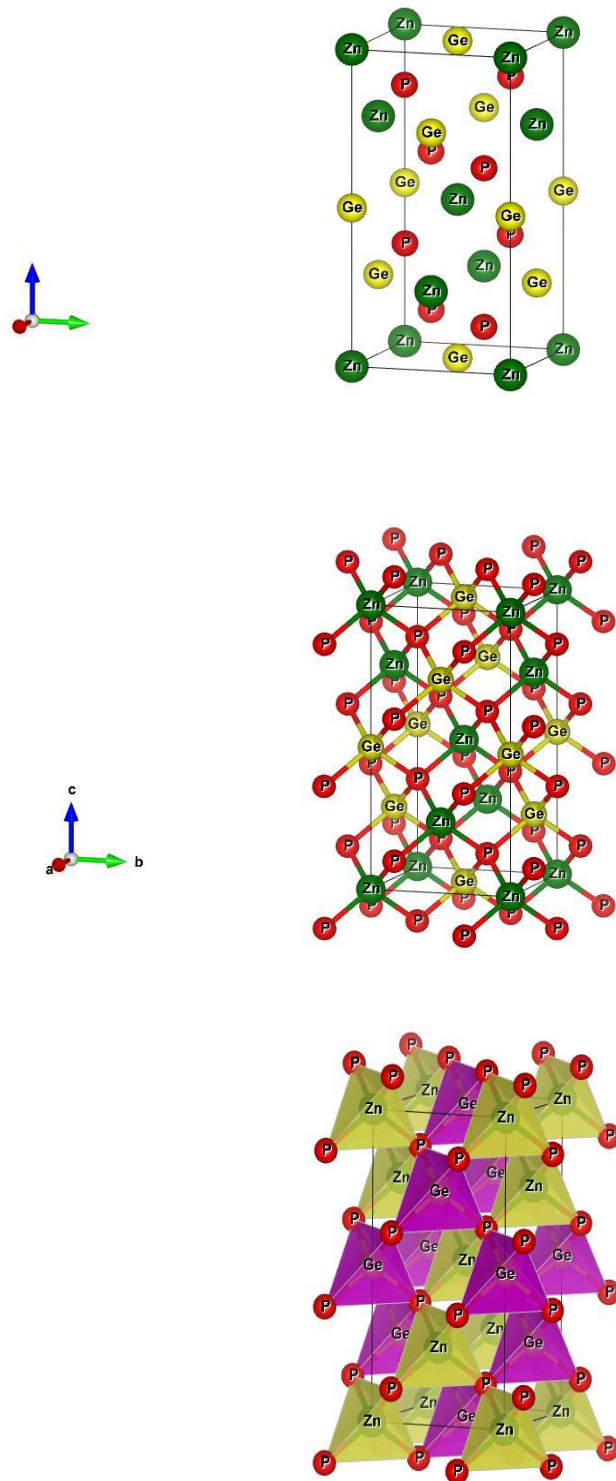


Figure IV-1 : La structure cristalline du ZnGeP₂.

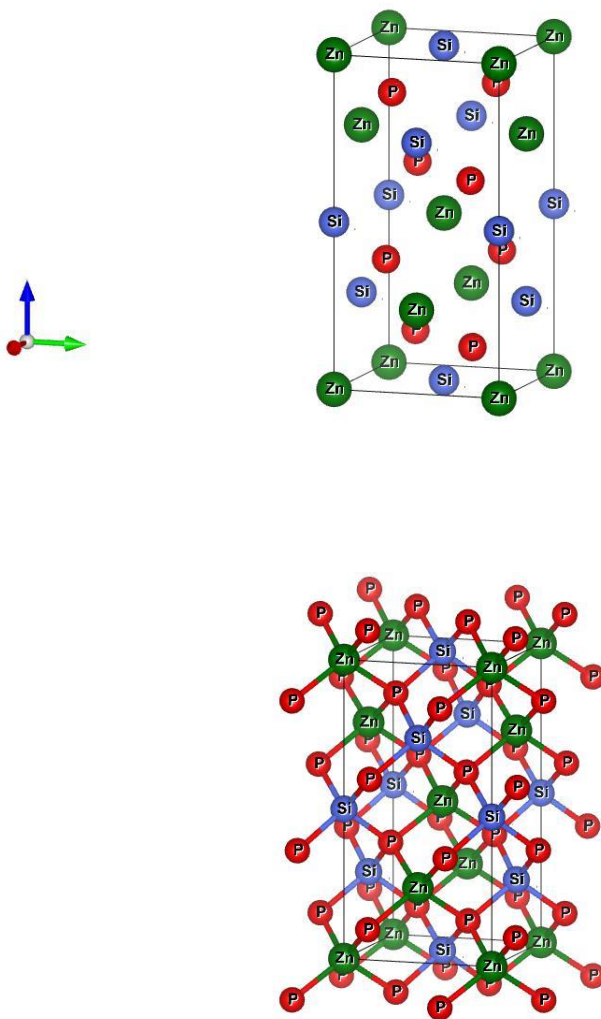
(a) la structure cristalline de ZnGeP_2 . Dans la phase tétragonale,

(b) la configuration tétraédrique. Violet : Ge ; Vert : Zn ; rouge : p.

Chaque atome de cuivre est entouré par quatre atomes de sélénium de même chaque

Atome d'indium est entourée par quatre atomes de sélénium formant un tétraèdre. Tous les

Tétraèdres sont orientés dans la même direction.



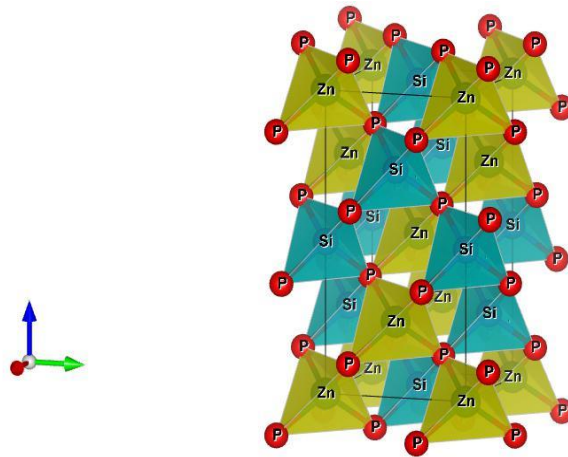


Figure IV-2 : La structure cristalline du ZnSiP_2 .

(a) la structure cristalline de ZnSiP_2 . Dans la phase tétragonale,

(b) la configuration tétraédrique. blue: Si; Vert : Zn ;roge : p.

Chaque atome de cuivre est entouré par quatre atomes de sélénium de même chaque

Atome d'indium est entourée par quatre atomes de sélénium formant un tétraèdre. Tous les

Tétraèdres sont orientés dans la même direction

IV.4 Détails de calcul :

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide code de calcul de la structure électronique ab-initio (WIEN2K) [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

-L'approximation du gradient généralisé (GGA : Généralise Gradient Approximation) paramétrées par **Perdew, Burke et Ernzerhof** [3].

-L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrées par Perdew et Wang [4].

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

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

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmonique sphérique 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 cutoff (rayon de coupure) $R_{MT\min} K_{\max}$ (ou $R_{MT\min}$ est le plus petit rayon de la sphère atomique, K_{\max} est le Cut off du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de 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 utilisées pour $ZnGeP_2$ (**Tableau (IV-3)**) 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).
3. Le paramètre de coupure $R_{MT\min} K_{\max}$ et le nombre de point K.

Les valeurs que nous avons utilisées pour Zn, Ge, Si, P (**Tableau (IV-3)**) 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 point 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	$R_{MT\min} * K_{\max}$	K_{points}	$R_{MT}(Zn)$	$R_{MT}(P_2)$	$R_{MT}(y)$
$ZnGeP_2$	GGA	9	900	2.3	1.88	2.26
	LDA	9	900	2.3	1.88	2.22
$ZnSiP_2$	GGA	9	1000	2.32	1.9	1.91
	LDA	9	1000	2.3	1.88	1.9

Tableau (IV-3) : Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{mt} * K_{\max}$ des composés $ZnXP_2$ ($X=Si, Ge$).

➤ A titre d'exemple nous montrons sur la et Figure IV-3 la variation

De l'énergie totale du système à partir d'un nombre de points spéciaux k de l'ordre

De 1000 et MT max R K l'ordre de 9.

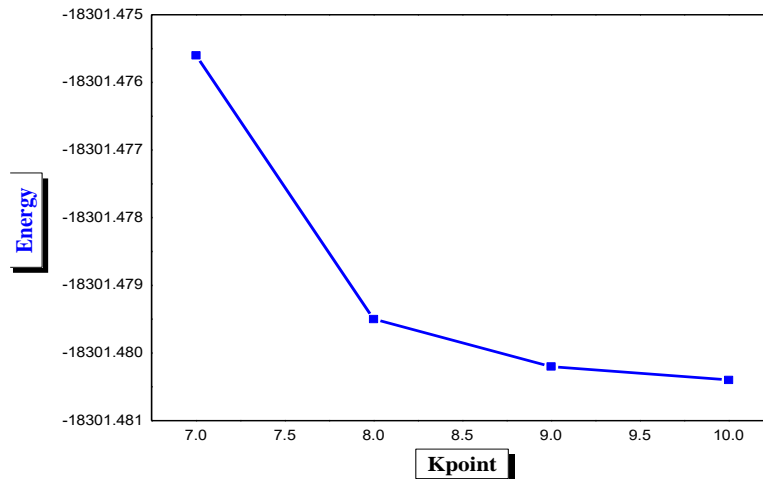


Figure (IV -3): Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction De paramètre de coupure K_{point} des composés $ZnXP_2$ ($X=Si,Ge$)

IV.5 Les Propriétés structurales:

IV.7.1 Détermination des paramètres structuraux:

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes ci-dessous :

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale.

L'étape suivante consiste à déterminer a, V, E, B et B' . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de **Murnaghan** [8] :

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

Où E, V, B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

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

Et la dérivée du module de compressibilité B' :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le volume V et l'énergie E sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les **Figures (IV:3,4,5)** représente l'interpolation des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan (IV.1)** pour les composés $ZnGeP_2$, $ZnSiP_2$ respectivement.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés $ZnGeP_2$, $ZnSiP_2$ sont rassemblés dans le **tableau IV-2**.

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Expr	Erreur relative	
					GGA	LDA
$ZnGeP_2$	$a(\text{Å})$	5.4472	5.4059	5.5039[9]	-1.04	-1.78
	$C(\text{Å})$	10.7814	10.6573	10.8432[9]	-0.56	-1.72
	c/a	1.979228	1.043210	/		
	$B(\text{GPa})$	84.1706	89.8006			
	B'	4.7813	4.9323			
	$E_{min} (\text{Ry})$	-18301.49854	-18286.76012			
	V_0	1074.4817	1050.1922			
$ZnSiP_2$	$a(\text{Å})$	10.16257	10.245770	10.0845[10]	0.77	1.59
	$C(\text{Å})$	19.7725967	19.599224	19.9125[10]	-0.7	-1.60
	c/a	1.945629	1.9129			
	$B(\text{GPa})$	93.4044	98.9077			
	B'	4.5869	4.7402			
	$E_{min} (\text{Ry})$	-11069.313751	-11058.239029			
	V_0	1019.9136	996.5970			

Tableau (IV-4) : Les paramètres structuraux des composés $ZnXP_2$ ($X=Si,Ge$) calculées par les approximations GGA et LDA.

Dans le Tableau (IV-2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau et le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité et de sa première dérivée et l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA.

Nous avons aussi reporté dans le tableau les valeurs expérimentales calculées par la même méthode pour faciliter la comparaison.

Pour le composé $ZnGeP_2$, Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 1.03 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1.78 % par rapport à valeurs expérimentales.

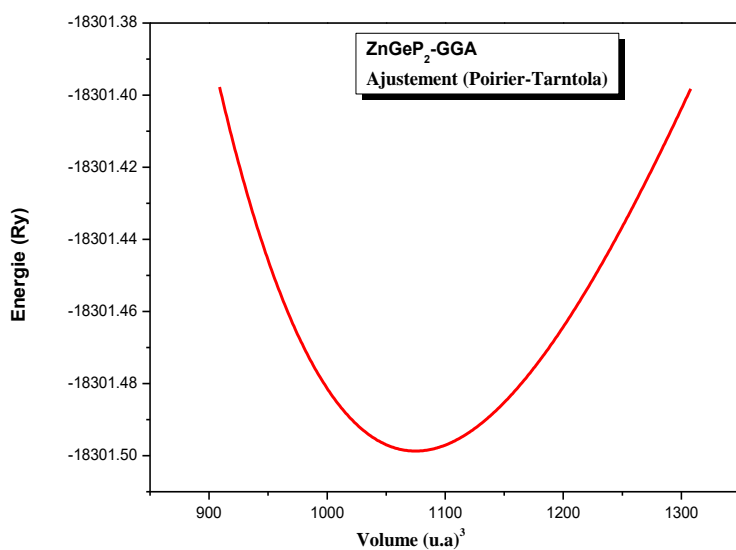
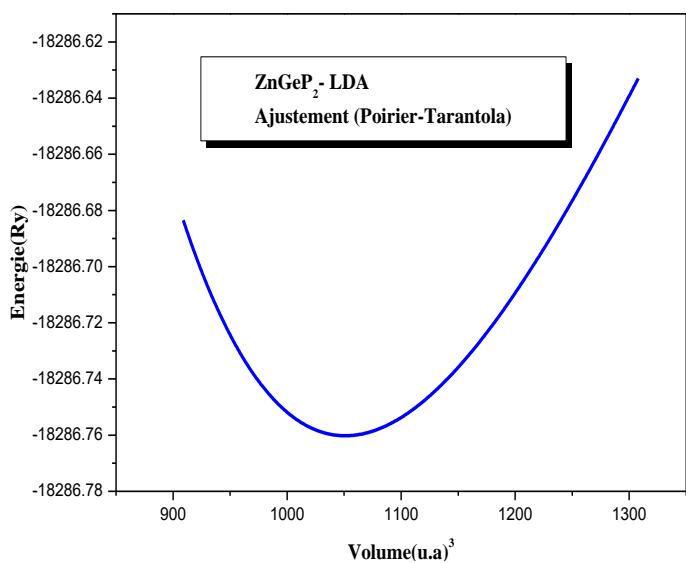
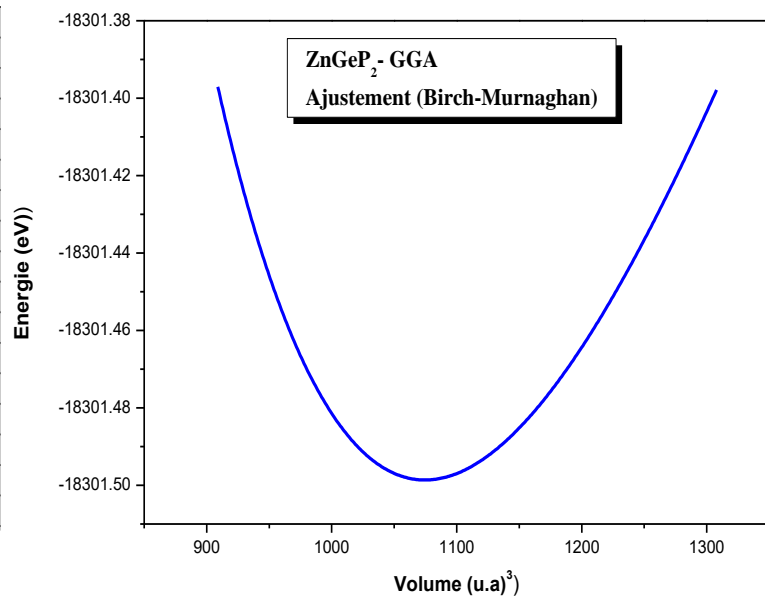
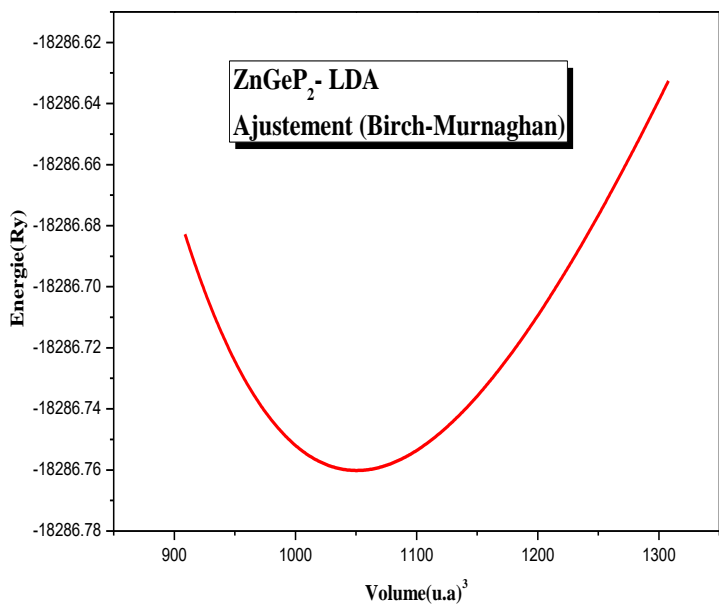
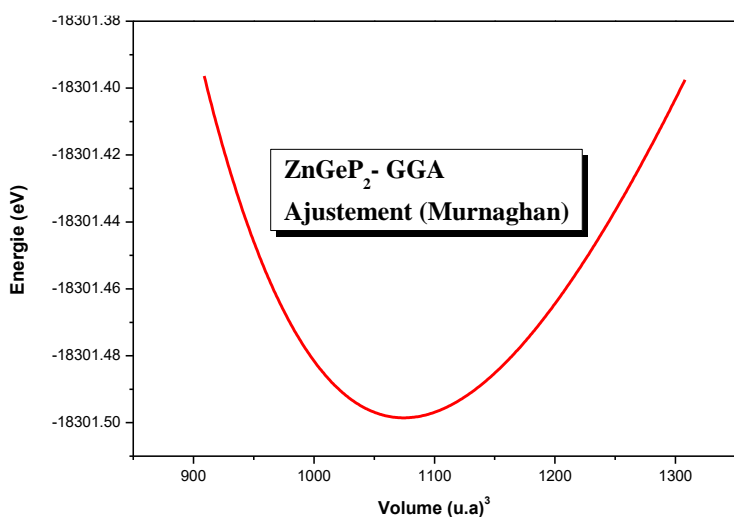
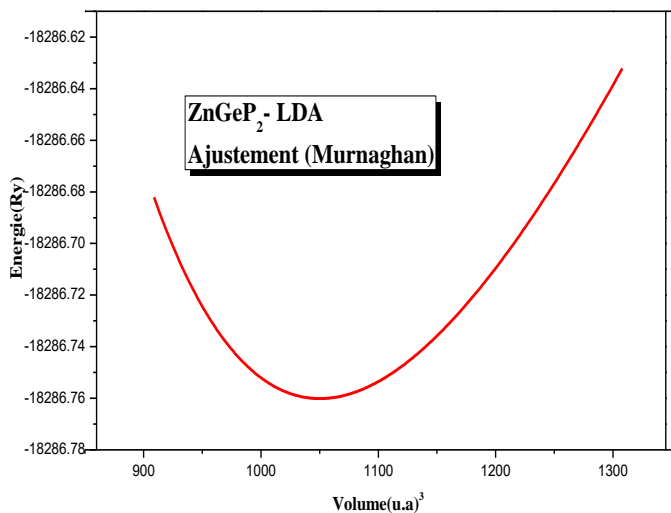
Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre interne u avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

Pour le composé $ZnSiP_2$ Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 0.77 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1.5 par rapport à valeurs expérimentales.

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

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les composés $ZnXP_2$ ($X=Si,Ge$). Les paramètres du réseau à l'équilibre, le volume V et l'énergie E sont déterminés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

La variation de l'énergie du composé considéré en fonction du volume ainsi que calculs par les deux approximations LDA et GGA sont représentés sur le *Figure (III-4)*.



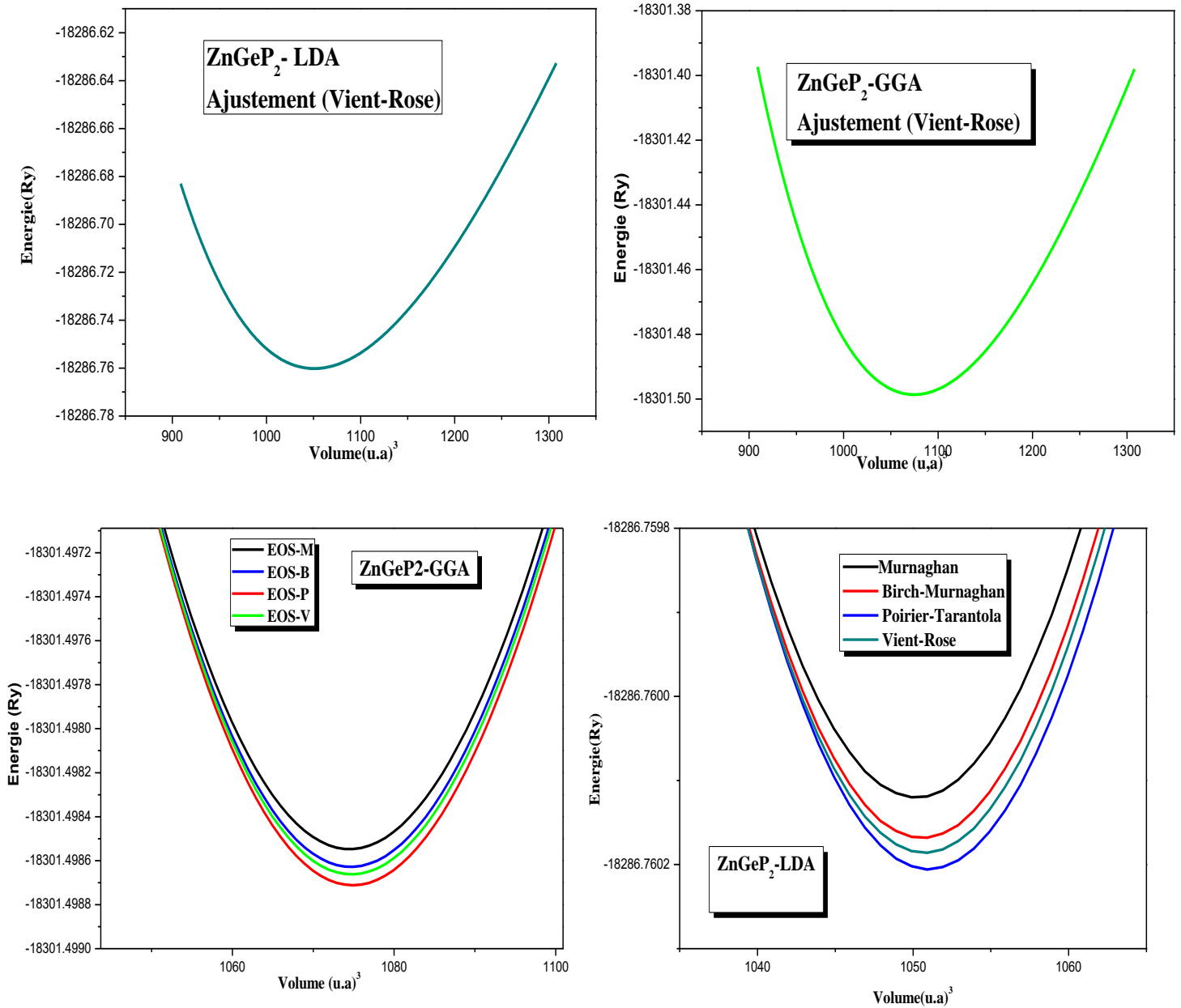


Figure (IV-4): La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les deux approximations GGA et LDA

La variation de l'énergie en fonction du volume du ZnXP₂ (X=Si,Ge) calculée par l'approximation LDA et GGA.

IV.6 Les propriétés électroniques:

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 électroniques . 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 [11].

dans cette partie,on a étudié les propriétés électroniques du composé $ZnXP_2$ (Ge, Si) Le calcul des résultats obtenu est effectué par les quatre approximations GGA, LDA.

IV.5.1 Bandes d'énergies :

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

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le

Plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire Chalcopyrite est obtenu par l'intégration de la structure de bandes dans la première zone de Brillouin du chalcopyrite (Figure (IV-4))

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. 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.

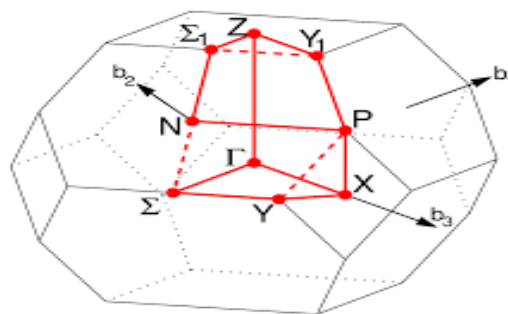


Figure (IV-5) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite.

IV.7.2 Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci.

De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur D'onde.

Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque.

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. 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. Pour les conducteurs le spectre est caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction. De conduction en l'absence du gap énergétique.

Pour les isolants la bande de valence et la bande de conduction sont éparées entre eux par un Gap énergétique très élevé.

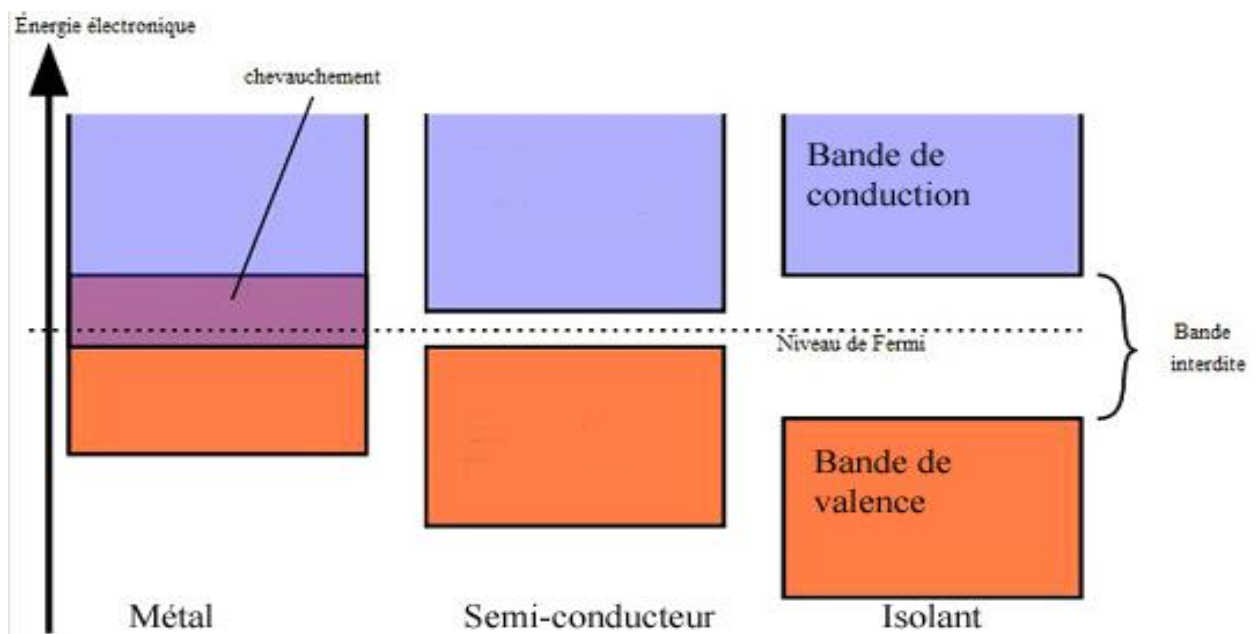


Figure (IV-6) : Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations LDA et GGA, Les courbes de structures des bandes obtenues des composés $ZnSiP_2$ et $ZnGeP_2$ sont représentés sur les **Figures (IV-7,8)**

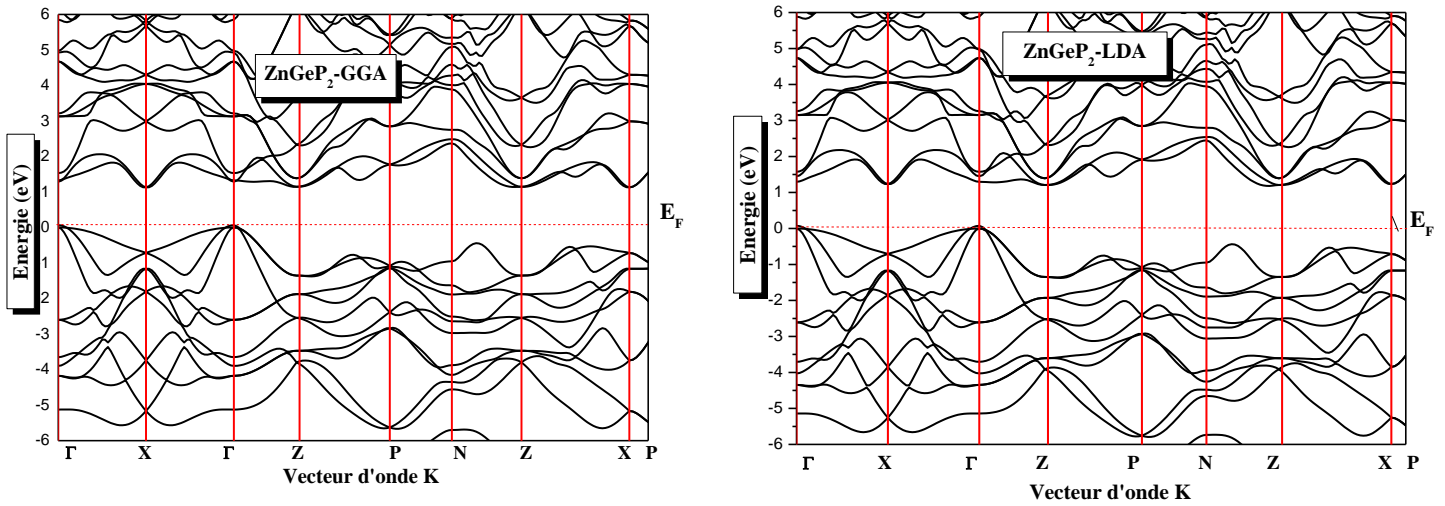


Figure (IV-7) :La structure de bandes du $ZnGeP_2$ en utilisant la GGA et LDA

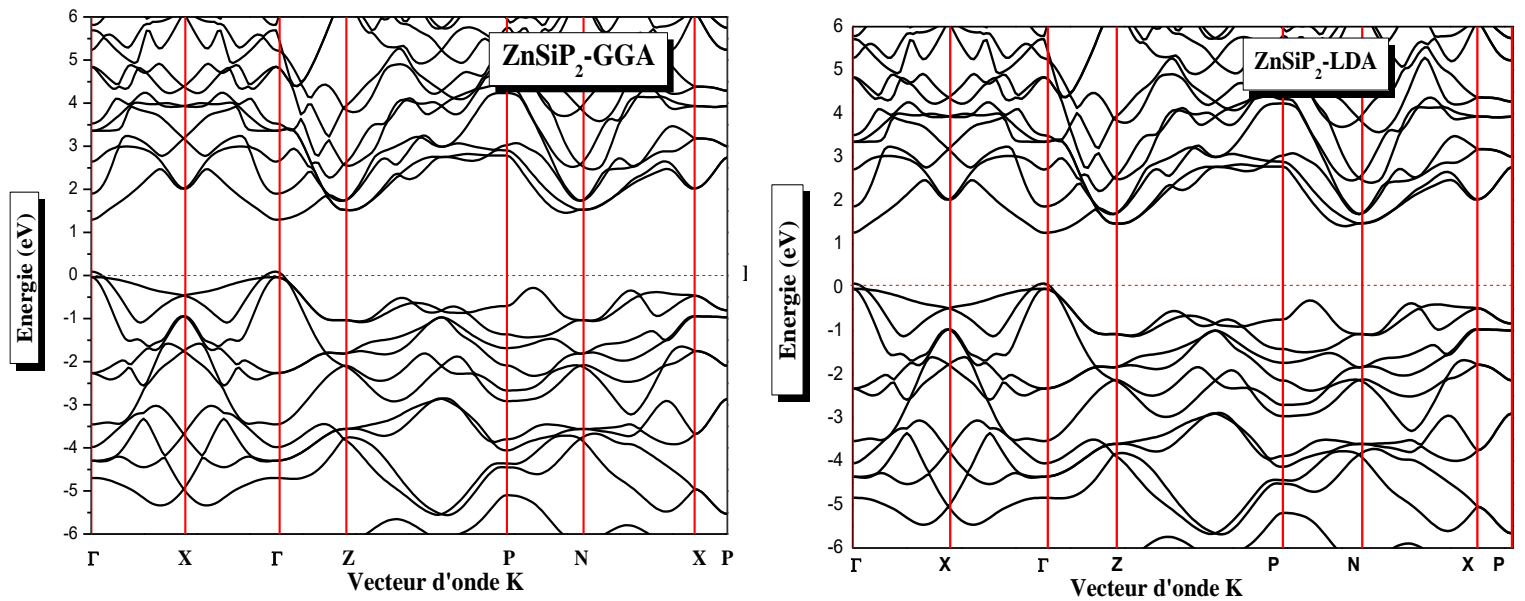


Figure (IV-8): La structure de bandes du $ZnSiP_2$ en utilisant la GGA et LDA

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

Les figures (IV.7.8) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Nous remarquons que les deux composés $ZnGeP_2$, $ZnSiP_2$ ont le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ c'est -à- dire un gap direct dont les valeurs d'énergie de gap sont affichées dans le tableau (IV.4) et sont comparées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

La réduction de l'énergie du gap peut être attribuée au fait que les bandes de conduction se décalent vers le niveau de Fermi (E_F) quand nous remplaçons Si par Ge.

D'après la comparaison entre nos résultats et les valeurs expérimentales, nous remarquons que nos valeurs de gap d'énergie sont sous-estimées par rapport à ces derniers. Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie.

D'après les figures :

Figure (IV-7) et (IV-8) nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au même point Γ , En conséquence les composés $ZnGeP_2$ et $ZnSiP_2$ sont caractérisés par un gap direct.

composé	Gap direct $E_g (\Gamma - X)(\text{eV})$			
	GGA	LDA	Expérimental	théorique
$ZnGeP_2$	1.119	1.421	1.8-2.25[12] 2.0[13]	1.222[20] 1.079[17] 1.16[14] 1.09 [18] 1.07[21]
$ZnSiP_2$	1.308	1.267	2.1[13]	1.38 [14] 1.383[15] 1.42 [16] 1.135[17] 1.11 [18] 1.23 [19]

Tableau(IV-5): Les valeurs des gaps (eV) pour les composées $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) calculés par GGA, LDA

Nous pouvons constater d'après le Tableau **Tableau(IV-5)** que nos valeurs des gaps fondamentaux pour les deux composés sont pratiquement en bons accords avec la plupart des travaux théoriques disponibles [14-21], avec certaines déviations dues probablement aux différentes méthodes utilisées à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2-22] telle que (FP-LAPW) [16] l'approche (PVMB) [23] sous l'approximation de la densité locale LDA/GGA [24-25]. On note que le type direct (Γ - Γ) du gap fondamental du composé ZnSiP₂ a été confirmé par [26-27] et a été défini comme pseudo-gap direct [16-18]. Par contre, celui du composé ZnGeP₂ de type (Γ -X) coïncide avec les résultats cités dans [17,28] et en désaccord avec les travaux qui ont signalé que le gap fondamental de celui-ci est de type quasi direct [14] pseudo direct [18] et direct [20-21].

Pour le composé ZnGeP₂:

Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont mieux que les autres approximation, Carle gap énergétique expérimental est égal à $E_g = eV$, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g = eV$.

Pour le composé ZnSiP₂:

Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont mieux que les autres approximation, Carle gap énergétique expérimental est égal à E_g , et le gap énergétique calculé est égal à $E_g = eV$.

A travers le **Tableau (IV-5)** nous pouvons remarquer que :

Nous trouvons quand changé l'atome Si à Ge le valeur d'a augmenté.

- ✓ L'approximation est mieux que les autres approximations.

IV.5.2 Densité d'états électroniques:

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) des composés ZnXP₂ ($X = Ge, Si$) en utilisant l'approximation GGA, LDA

Les figures (IV.9,10,11,12) représentent la densité d'états totales et partielles des composés $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) calculée par GGA, LDA:

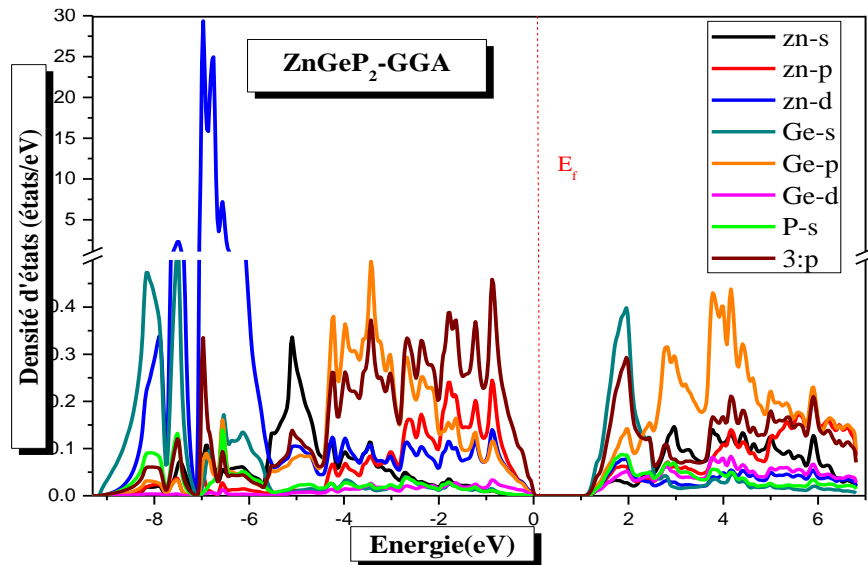


Figure (IV-9): La densité d'états électroniques du $ZnGeP_2$ calculée par GGA.

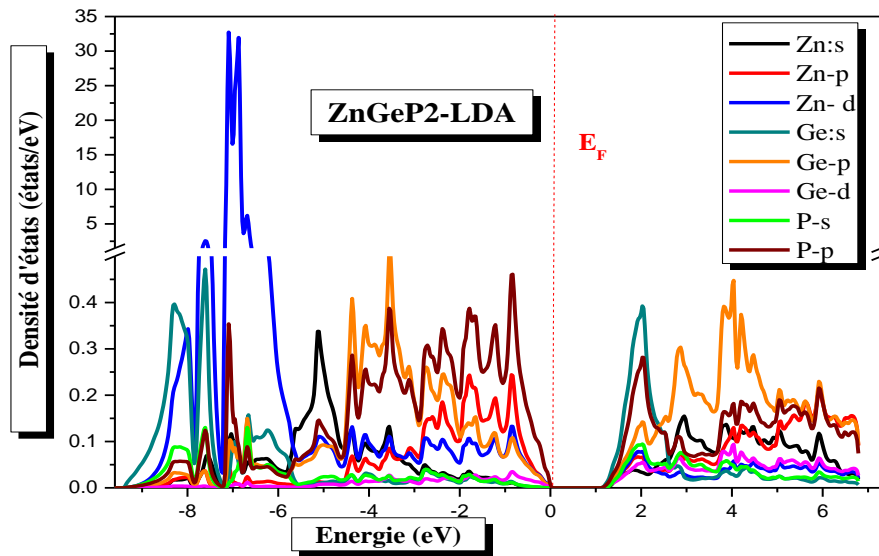


Figure (IV-10) : La densité d'états électroniques du $ZnGeP_2$ calculée par LDA.

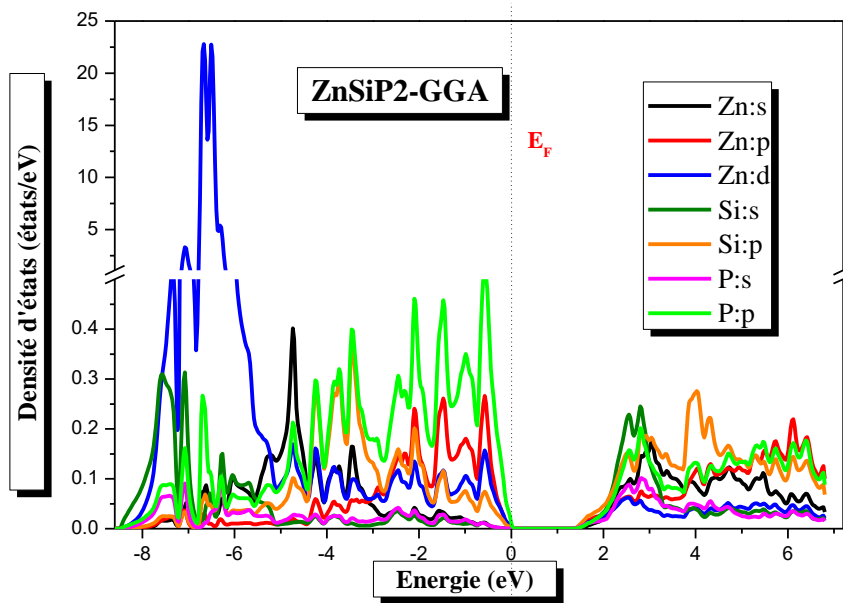


Figure (IV-11) :La densité d'états électroniques du $ZnSiP_2$ calculée par GGA

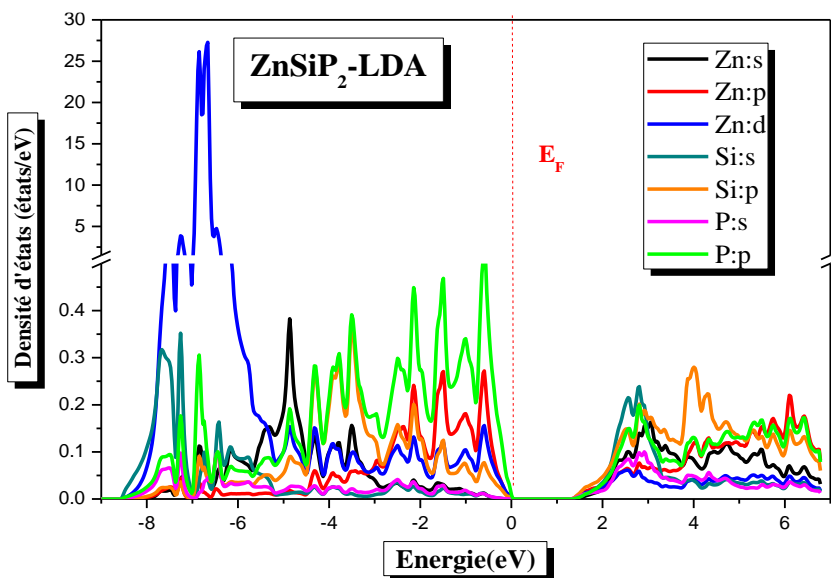


Figure (IV.12) : La densité d'états électroniques du $ZnSiP_2$ calculée par LDA

La Figure (IV-9.10) représente la densité d'états totales et partielles du $ZnGeP_2$ calculée par GGA et LDA .Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, plusieurs régions:

- 1^{ère} Régions est située entre (-9.3 eV et -7.7eV) dans cette région remarque qu'une forte participation de l'orbitale d du Zn et l'orbitale s du Ge.
- 2^{ème} Régions entre (0 eV et -7.1 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Zn avec une faible contribution de l'orbitale p du Ge et l'orbitale p du P.

- 3^{ème} Régions est située entre (6 eV et 0 eV) donc cette région est dominée par la contribution de l'orbitale s et p du Ge avec une très faible contribution de les autres l'orbitale
- Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale d du Zn avec l'orbitales du Ge et une faible contribution du l orbitale p du Ge et l'orbitale p du P.

La Figure (IV-11.12) représente la densité d'états totales et partielles du $ZnSiP_2$ calculée par GGA et LDA .

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions :

- 1^{ère} Régions entre (-8.4 eV et 0eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Zn avec une faible contribution de l'orbitale p du P.
- 2^{ème} Régions entre (0 eV et 7 eV) est par la contribution de l'orbitale s du Si avec l'orbitale p du Si et une faible contribution de l'orbitale p et d du Ga

Référence:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat , Vienna, Austria, (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/ (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865. (1996).
- [5] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [6] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [9] S. A. Mughal, A. D. Payne, B. Ray. Journal of Materials Science 4 , 895-901(1969).
- [10] vS.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Chem. Phys. 52, 5607(1970).
- [11] P. Nayebi et al. / Physica B 416 (2013) 55 –63.
- [12] J.L. Shay, B. Tell, E. Buehler, J.H. Wernick, Phys. Rev. Lett. 30, 983 (1973).
- [13] A. Shileika, Surf. Sci. 37 , 730 (1973).
- [14] V. L. shaposhikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, Phy. Rev. B 85, 205201 (2012).
- [15] V. Kumar, S. K. Tripathy. J. All. Compounds 582, 101-107 (2014).
- [16] Yu M. Basalaev, A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi, Izv.VUZ. Fiz 1, 68 (2005).
- [17] F. Chiker, B. Abbar, S. Bresson, B. Khelifa, C. Mathieu, A. Tadjer, J. Solid State Chem. 177, 3859 (2004).
- [18] J.E. Jaffe, Phys. Rev. B 30, 741 (1984).
- [19] A.S. Poplavnoi, Yu I. Polygalov, V.A. Chaldyshev, Izv.VUZ. Fiz.11, 58 (1969).
- [20] S.K. Tripathy, V. Kumar. Materials Science and Engineering B 182, 52-58 (2014).
- [21] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, phys, Rev. B46, 10070 (1992).

- [22] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [23] J. Jaffe and Zunger, *Phys. Rev. B* 28, 5822 (1983).
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [25] P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048–5079 (1981).
- [26] V. L. shaposhikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *Phy. Rev. B* 85, 205201 (2012).
- [27] V. Kumar, S. K. Tripathy. *J. All. Compounds* 582, 101-107 (2014).
- [28] SukitLimijumnong, Walter R. L. Lambercht, and Benjamin Segall, *Phys. Rev. B* 60, 8087 (1999)

Conclusion générale

Conclusion générale:

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et les propriétés électroniques (structure de bandes et la densité d'états électroniques) et les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et la perte d'énergie) des composés $ZnXP_2$ ($X = Ge, Si$) du chalcopyrite. Ceci en utilisant la méthode ab-initio (méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations : LDA, GGA

Les semi-conducteurs ternaires $ZnXP_2$ ($X = Si, Ge$) appartiennent à la famille II-IV-V₂ qui a reçu une attention considérable en raison de leur application dans les cellules solaires. Leur intérêt est dû à la large gamme de propriétés physiques, notamment leurs bandes interdites (entre 0,9 et 1,5 eV) et leur type de conduction, qui en font des candidats potentiels pour les applications photovoltaïques. Ce matériau cristallise dans la structure chalcopyrite qui est similaire à la blende de zinc non centro-symétrique, cela entraîne une anisotropie supplémentaire intéressante des propriétés physiques. En particulier, une biréfringence suffisante est nécessaire pour atteindre la condition d'adaptation de phase pour les dispositifs non linéaires. Cependant, nous avons étudié la structure, l'électronique semi-conducteurs ternaires de chalcopyrite $ZnSiP_2$, $ZnGeP_2$ en utilisant une méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En traitant le terme de corrélation, nous avons choisi l'approximation de densité locale (LDA). L'approche de l'énergie totale est utilisée pour déterminer le rapport c/a et le volume d'équilibre. Ensuite, une analyse de la structure de bande suggère une bande interdite pseudo directe pour le composé $ZnSiP_2$ qui se réfère à une bande interdite indirecte dans le semi-conducteur composé binaire III-V, une bande interdite indirecte pour le composé $ZnGeP_2$.

Liste des Tableaux

Chapitre I:

N° de Tableau	Titre	page
Tableau I.1	les différentes générations de la cellule PV avec les rendements	23

Chapitre IV:

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau(IV-1)	Les positions des atomes Zn,Ge,Si,p	50
Tableau(IV-2)	Les configurations utilisées dans le calcul pour les ternaires chalcopyrites $ZnXP_2$ (X=Si,Ge)	52
Tableau(IV-3)	Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{mt} * K_{max}$ des composés $CuGaX_2$ (S,Se)..	54
Tableau(IV-4)	Les paramètres structuraux des composés $ZnXP_2$ (X=Si,Ge) calculées par les approximations GGA et LDA	55

Liste des figures

Chapitre I:

N°	Titre	Page
Figure (I-1)	Répartition des ressources de production d'énergie mondiale	11
Figure (I-2)	Un champ photovoltaïque	13
Figure (I-3)	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	15
Figure (I-4)	DopagetypeP	16
Figure (I-5)	DopagetypeN	17
Figure (I-6)	Formation d'une jonction PN	17
Figure (I-7)	photos de cellule monocristalline (a) et multicristalline (b)	19
Figure (I-8)	cellule solaire en couche mince (CIS).	21
Figure (I-9)	cellule solaire à multijonction	22
Figure (I-10)	L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années Tirée de (NREL, 2019).	25
Figure (I-11)	l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V ₂	25
Figure (I-12)	Diagramme de substitution cationique.	26
Figure (I-13)	Les chalcopyrites II-IV-V ₂ et leurs analogues binaires III-V	27

Chapitre II:

N°	Titre	Page
Figure (II-1)	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	39

Figure (II-2)	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham	39
----------------------	--	----

Chapitre III:

N°	Titre	Page
Figure(III-1)	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin	46
Figure(III-2)	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	52
Figure(III-3)	L'organigramme des programmes du code Wien2k	56

Chapitre IV:

N°	Titre	Page
Figure IV-1	La structure cristalline du $ZnGeP_2$.	62
Figure IV-2	La structure cristalline du $ZnSiP_2$.	63
Figure IV-3	Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction de paramètre de coupure K_{point} des composés $ZnXP_2$ (X=Si,Ge)	63
Figure IV-4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les deux approximations GGA et LDA	70
Figure IV-5	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite.	71
Figure IV-6	Comparaison des structures de bande électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants	
Figure IV-7	La structure de bandes du $ZnGeP_2$ en utilisant la GGA et LDA	72
Figure IV-8	La structure de bandes du $ZnSiP_2$ en utilisant laGGA etLDA	72
Figure IV-9	La densité d'états électroniques du $ZnGeP_2$ calculée par GGA	74

Figure IV-10	: La densité d'états électroniques du $ZnGeP_2$ calculée par LDA	75
Figure IV-11	La densité d'états électroniques du $ZnSiP_2$ calculée par GGA	75
	La densité d'états électroniques du $ZnSiP_2$ calculée par LDA	76

Résumé:

Les matériaux II-IV-V2 sont des composés attrayants pour les applications optoélectroniques, photoniques et photovoltaïques en raison de leur précieuses propriétés électroniques et optiques.

Les chalcopyrites ZnSiP2 et ZnGeP2 sont des semi-conducteurs prometteurs qui pourraient satisfaire ces critères. En particulier, ZnSiP2 est connu pour avoir une énergie de bande interdite de ~ 2 eV . Dans ce travail, les calculs de premier principe ont été effectués pour étudier les propriétés structurales et électroniques de ZnSiP2 et ZnGeP2 dans la structure de la chalcopyrite avec la méthode du plein potentiel - onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2K. L'approximation de la densité locale (LDA) et la GGA ont été utilisées comme potentiel d'échange-corrélation pour calculer les propriétés structurales. Enfin, les résultats obtenus indiquent que ZnSiP2 et ZnGeP2 sont des matériaux attrayants dans les cellules solaires, en particulier comme matériau à pour les applications de cellules solaires .

Mots clés : chalcopyrites – semi-conducteurs – cellules solaires – propriétés électronique – propriétés optique – FP-LAPW – DFT – Wien2k – LDA – GGA

Abstract:

II-IV-V2 materials are attractive compounds for optoelectronic, photonic and photovoltaic applications because of their valuable electronic and optical properties.

The chalcopyrites ZnSiP2 and ZnGeP2 are promising semiconductors that could meet these criteria. In particular, ZnSiP2 is known to have a band gap energy of ~ 2 eV . In this work, first-principles calculations were performed to investigate the structural and electronic properties of ZnSiP2 and ZnGeP2 in the chalcopyrite structure with the linearised full potential - augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2K code. The local density approximation (LDA) and the GGA were used as exchange-correlation potential to calculate the structural properties. in order to get best values of the band gap energy and some better degree of precision.

Finally, the results obtained indicate that ZnSiP2 and ZnGeP2 are attractive materials in solar cells, especially as a material for solar cell applications.

Key words: Chalcopyrites – semi-conductor – solar cells – optoelectronic properties – FP-LAPW– DFT – Wien2k – LDA – GGA.

الملخص

مواد II-IV-V2 هي مركبات جذابة للتطبيقات الكهروضوئية والفوتونية والضوئية بسبب خصائصها الإلكترونية والبصرية القيمة.

تعتبر ZnGeP2 و ZnSiP2 من أشباه الموصلات الواعدة التي يمكن أن تلبي هذه المعايير على وجه الخصوص ، من المعروف أن ZnSiP2 لديها طاقة فجوة نطاق تبلغ 2eV. تم إجراء العمليات الحسابية الأولية للتحقيق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية لـ ZnGeP2 و ZnSiP2 في بنية كالكوبيريت ضمن طريقة الموجة المستوية الخطية الكاملة المحتملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). كما هو مطبق في كود WIEN2K. تم استخدام تقريب الكثافة المحلي (LDA) و (GGA) من أجل الحصول على أفضل قيم لطاقة فجوة النطاق ودرجة أفضل من الدقة. أخيراً تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن ZnGeP2 و ZnSiP2 مواد جذابة في الألواح الشمسية. خاصةً كمادة لتطبيقات الخلايا الشمسية .

الكلمات المفتاحية: الشالكوبيرات – أشباه النواقل – الخلايا الشمسية – الخصائص الإلكترونية – الخصائص البصرية –

.mBJ – GGA – LDA – Wien2k - FP-LAPW - DFT.