

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° Ph/ENR/06/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par:

YAHIAOUI Reguia

ZOURRIG Rahma

Intitulé

*Etude numérique d'un materiau semi-conducteurs AlGaP2*

*Dans l' applications photovoltaïques*

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

SALMI Mohemed	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure (I.1)</i>	Le bilan radiatif du système terre- atmosphère .	<b>4</b>
<i>Figure (I.2)</i>	les longueurs d'onde de la lumière.	<b>5</b>
<i>Figure (I.3)</i>	Exploitation de l'énergie solaire .	<b>7</b>
<i>Figure (I.4)</i>	Représentation des bandes d'énergie	<b>9</b>
<i>Figure (I.5)</i>	Tableau périodique	<b>10</b>
<i>Figure (I.6)</i>	Composé Chalcopyrite <b>AlGaP2</b>	<b>10</b>
<i>Figure (I.7)</i>	Exemples d'applications de cellules photovoltaïques à base de plusieurs technologies .	<b>11</b>
<i>Figure (I.8)</i>	Génération de paire électron-trou. $E_C$ est l'énergie du bas de la bande de conduction et $E_V$ , l'énergie du haut de la bande valence .	<b>12</b>
<i>Figure (I.9)</i>	L'effet photovoltaïque .	<b>13</b>
<i>Figure (I.10)</i>	Principe de l'effet photovoltaïque .	<b>13</b>
<i>Figure (I.11)</i>	Constitution d'une cellule photovoltaïque .	<b>14</b>
<i>Figure(I.12)</i>	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	<b>15</b>
<i>Figure (I.13)</i>	Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction P-N .	<b>16</b>
<i>Figure (I.14)</i>	Caractéristique courant-tension I (V) d'une cellule photovoltaïque .	<b>17</b>
<i>Figure (I.15)</i>	Cellule en silicium Monocristallin .	<b>19</b>
<i>Figure I.16 :</i>	Cellule en silicium poly cristallin .	<b>19</b>
<i>Figure (I.17)</i>	Cellule en silicium amorphe .	<b>20</b>
<i>Figure(I.18)</i>	Cellule CIGS .	<b>21</b>

<b>Figure ( I.19)</b>	Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 .[22]	<b>22</b>
<b>Figure ( I.20)</b>	Rendements photovoltaïque record (source NREL, www.nrel.gov) [26]	<b>23</b>
<b>Figure ( I.21)</b>	Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces .	<b>24</b>
<b>Figure (I.22)</b>	Evolution de constructions des systèmes de production PV .[28]	<b>25</b>
<b>Figure (I.23)</b>	Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en parallèle.	<b>26</b>
<b>Figure (I.24)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnP <sub>2</sub> Calculée par l'approximation LDA.	<b>26</b>
<b>Figure (I.25)</b>	Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en série.	<b>27</b>
<b>Figure (I.26)</b>	Caractéristique I-V des cellules photovoltaïques raccordées en série.	<b>27</b>
<b>Figure (I.27)</b>	Quelques exemples d'applications de cellules solaires photovoltaïques : a) Avion 100% solaire du projet Solar Impulse, qui a bouclé un tour du monde en 2016 [30]. b) Panneaux solaires flottants dans le réservoir du parc industriel d'Okegawa (japon), la centrale devrait produire environ 1,2 MW par an [31]. c) Tronçon routier de 1 km recouvert de panneaux photovoltaïques en Normandie (France) [32]. d) Batterie nomade solaire, pour smartphone, produit par InfinityPV , une société Danoise,	<b>28</b>

	utilisant des cellules solaires organiques imprimées [33] .	
<i>Figure (II.1)</i>	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	<b>40</b>
<i>Figure (II.2)</i>	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>45</b>
<i>Figure (II.3)</i>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	<b>47</b>
<i>Figure (II.4)</i>	L'organigramme des programmes du code Wien2K	<b>50</b>
<i>Figure (III-1)</i>	La maille conventionnelle de la structure tetragonale simple des matériaux AlGaP2	<b>54</b>
<i>Figure (III-2)</i>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de AlGaP2 avec les deux approximations <b>GGA</b> et <b>LDA</b>	<b>56</b>
<i>Figure (III-3)</i>	La structure de bandes de AlGaP2 dans les approximations <b>GGA</b> , <b>LDA</b> . <b>mBJ-GGA</b> et <b>mBJ-LDA</b> .	<b>58</b>
<i>Figure (III-4)</i>	La densité d'états totale et partielle de composé AlGaP2 obtenue par <b>GGA</b> , <b>LDA</b> , <b>mBJ-GAA</b> et <b>mBJ-LDA</b> .	<b>60</b>

## *Liste des Tableaux*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau. (I.1)</b>	Les avantage et les inconvenients du premiere generation	<b>19</b>
<b>Tableau. (I.2)</b>	Les avantage et les inconvenients du Cellule en silicium amorphe.	<b>20</b>
<b>Tableau. (I.3)</b>	Les avantage et les inconvenients du deuxieme generation .	<b>21</b>
<b>Tableau. (I.4)</b>	Rendement des differentes technologies .	<b>24</b>
<b>Tableau. (III.1)</b>	Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$ , $K_{points}$ , $R_{mt}$ pour le compose AlGaP2..	<b>53</b>
<b>Tableau. (III.2)</b>	Les Configurations electroniques du compose AlGaP2.	<b>53</b>
<b>Tableau.(III.3)</b>	le parametre du reseau d'equilibre, le module de compressibilite de AlGaP2 calculees par les deux approximations GGA et LDA.	<b>55</b>
<b>Tableau. (III.4)</b>	Les valeurs des gaps energetique pour le compose AlGaP2 calculee par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .	<b>59</b>

## إهداء

إلى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدمها ووقرها في كتابه العزيز ' سهرت  
معي لأنجح ، وتعثرت لأسير ، وتحملت معي عناء سفري ودراستي ' وتطلعت بشوق  
لتفوقي و وصولي إلى هاته اللحظة شمس أيامي وقمر ليالي .. أُمي

إلى رفيق الكفاح في مسيرة الحياة ومن أعتمد عليه في كل صغيرة وكبيرة ' إلى من فتح  
باب الأمل أمامي مشرعا.. و شحذ همتي .. وسقى بصبره وجهده غراس نجاحي...زوجي  
إلى من بعثنا في الهمة والنشاط كلما تهاوت الهمم وضعف الطلب ' مصدر راحتي ... قرتنا  
عيني أمينة و سارة

إلى من لم يدخر جهدا في مساعدتي وكان المفتاح الذي فتح منارة العلم بوجهي بعد أن  
أغلقت مرات عديدة... أستاذي "سالمي محمد"

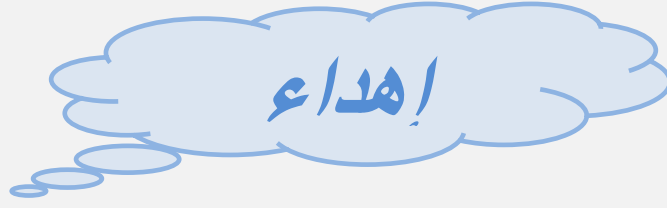
إلى من وجهني ودعمني في هذا العمل أستاذي " بعزیز حكيم"

إلى من كان عوناً في مسيرتي ولبسم للجروح في فتراتي الحرجة... خالي فتحي

إلى رفيقة دربي وصديقتي التي تقاسمت معها مسيرة هذا العمل بجلوه ومره.... رحمة

إلى فلذات كبدي محمد ماهر،المنتصر بالله ،جمال الدين وكل من دعمني

يحياوي رقية



الى معلمي "زريق عبد الوهاب" الذي تنبأ ذات حصة مخاطبا معلمة:  
"رحمة... لها مستقبل عظيم" كلماتك لا زالت محفورة في ذهني،  
فأنا من يومها لم أفرط في طلب العلم، رغم أن الحياة أوقعتني أرضا يوما ما .  
أعدك أن مذكرة تخرجي هي بداية مستقبلي العظيم،  
اليك هذا العمل، وكل نجاحاتي في الحياة ...شكرا لك

رحمة زريق

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant , pour son aide, courage et la chance qu'il nous a donné afin de mener à ce modeste travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements , respect , gratitude et gratitude à tous ceux qui nous ont aidés et dirigés dans la réalisation de ce travail .*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur monsieur le professeur **BAAZIZ Hakim** pour son encadrement et pour l'orientation , la confiance, la patience et ses précieuses conseils afin de réaliser ce projet.*

*Nous transmettons nos sincères remerciements aux membres du jury (Monsieur l'examineur Prof. **CHARIFI Zoulikha** et Prof. **SALMI Mohamed** le président de jury) qui nous ont fait l'honneur d'accepter le jugement de notre travail.*

*Notre remerciements vont également à tous l'équipe de laboratoire de recherche du physique des matériaux sous la direction de Mme **CHARIFI Zoulikha***

*Enfin , on remercie tous ceux qui ,de près ou de loin ,ont contribué à la réalisation de ce travail .*

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	01
Références.....	03
 <b>Chapitre I: Généralité sur l'énergie solaire et le candidat AlGaP2</b>	
I.1. Introduction .....	04
I.2. Energie solaire .....	04
I.2.1 L'énergie solaire reçue sur Terre.....	05
I.2.2 La propagation du rayonnement solaire dans l'atmosphère.....	05
I.2.3 Exploitation de l'énergie solaire .....	06
I.2.3.1 L'énergie solaire thermique.....	06
I.2.3.2 L'énergie solaire photovoltaïque.....	06
I.2.3.3 L'énergie solaire thermodynamique.....	06
I.3 Les semi-conducteurs.....	07
I.3.1 Pour un métal.....	07
I.3.2 Pour un isolant.....	07
I.3.3 Pour un semi-conducteur.....	08
I.4 Notions des bandes d'énergie .....	08
I.5 Les semi-conducteurs III-V.....	09
I.6 Le solaire photovoltaïque .....	10
I.6.1 Historique de la conversion photovoltaïque .....	10
I.6.2 L'effet photovoltaïque.....	11
I.6.3 Cellule solaire photovoltaïque.....	14
I.6.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	15
I.6.5 Circuit équivalent d'une cellule solaire.....	16
I.6.6 Caractéristiques électriques d'une cellule.....	16
I. 7 Les différentes voies technologiques .....	18
I.7. 1 La première génération (La filière à base de silicium) .....	18
I.7.1.1 Le silicium monocristallin.....	19
I.7.1.2 Le silicium poly-cristallin (multi cristall.....	19

I.7.2 La deuxième génération (La filière en couches minces).....	19
I.7.2.1 Le silicium amorphe.....	20
I.7.2.2 La filière à base de cadmium.....	20
I.7.2.3 La filière à base de l'arséniure de gallium.....	21
I.7.2.4 La filière chalcopyrite.....	21
I.7.3 La troisième génération .....	22
I.7.3.1 Les cellules à colorant de Gratzel .....	22
I.7.3.2 Les cellules organiques.....	22
I.7.3.2 Les cellules organiques .....	22
I.8 Les différentes méthodes de déposition de couche minces.....	23
I.9 Les différentes technologies de panneaux solaires testés.....	24
I.10 Module photovoltaïque.....	25
I.10.1 Association des Cellules Photovoltaïques en Parallèle... ..	25
I.10.2 Association des Cellules Photovoltaïques en Série.....	26
I.11 Application photovoltaïque.....	28
I.12 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque .....	28
I.12.1 Les Avantages.....	28
I.12.2 Les inconvénients.....	29
I.13 Le recyclage des panneaux .....	29
I.14 Avenir de l'énergie photovoltaïque.....	29
Références .....	31

## *Chapitre II: Méthodes de calcul*

II.1.Introduction.....	34
II.2.L'équation de Schrödinger .....	34
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	35
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock .....	36
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	37
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	38
II.3.1.1 Théorème 1 .....	38
II.3.1.2 Théorème 2.....	39

II.4 Approche de Kohn-Sham (1965) .....	39
II.5 Les fonctionnelles de la DFT.....	40
II.5.1. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA.....	41
II. 5.1.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	41
II.5.1.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	43
II.5.1.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) .....	43
II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	46
II.6.1. Introduction.....	46
II.6.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	46
II.6.3 La méthode LAPW .....	47
II.7 Le code de calcul Wien2k .....	49
II.7.1. Structure du code Wien2k.....	50
References.....	51

### *Chapitre III: Résultats et discussion*

III.1.Introduction.....	52
III.2. La structure cristalline des composés AlGaP2.....	45
III.3. Détails de calcul .....	46
III.4. Les Propriétés Structurales .....	48
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux.....	48
III.5.Propriétés électroniques du composéAlGaP2.....	51
III.5.1. La structure de bande d'énergie.....	51
III.5.2 Gap énergétique.....	54
III.5.3. La densité d'états électronique .....	55



# *Introduction générale*

L'énergie est listée comme la première priorité de l'humanité pour les années prochaines . Elle est largement utilisée dans l'industrie, le transport, la communication, l'agriculture et la vie quotidienne . Elle provient sous multiple formes divisées en deux catégories principales . Le premier est la catégorie des énergies dites non renouvelables extraient du charbon , du gaz, du pétrole et d'Uranium . La deuxième est celle des énergies appelés renouvelables comme l'éolienne , la biomasse , la géothermique , l'hydroélectrique et le solaire thermique et photovoltaïque.[1]

L'inconvénient des énergies non renouvelables est qu'ils sont des ressources de disponibilité limitée d'une part et leur combustion est l'une des causes principales de la pollution de l'environnement d'autre part . Ainsi que, vu les risques d'accidents que présente , l'énergie nucléaire nécessite une commande et une sécurité très élevée pour son utilisation. [2]

Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (PV) est la seule source d'énergie qui peut fournir de l'énergie de l'échelle de milliwatts à plusieurs mégawatts à partir d'une technologie modulaire . Elle est en outre , non polluante , silencieuse et sans pièces rotatives . Cette énergie est l'énergie électrique produite de la conversion directe du rayonnement solaire à l'aide des cellules solaires photovoltaïques.

Les composés semi-conducteurs sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à la richesse de leur propriétés structurales , électroniques , optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle majeur dans les composants optoélectroniques.[3]

Les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs peuvent être améliorées par l'emploi des alliages ( ternaires , quaternaires , ....) qui présentent l'avantage de contrôler indépendamment le paramètre cristallin et la largeur de la bande interdite . [4]

Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurales et électronique des

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

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V tel que **AlGaP2** .

Ce travail est subdivisé en trois chapitres . Dans le premier chapitre , nous exposons une généralité sur l'énergie solaire et les semi-conducteurs . Dans le deuxième chapitre on présente un rappel sur les fondements de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) , et l'approximation de la densité local (**LDA**) et la densité du gradient généralisé (**GGA**), et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k [3] qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques , de notre composé . Dans le troisième chapitre , nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales ( paramètre du réseau , module de compressibilité et sa dérivé), les propriétés électroniques (structure de bandes , densité d'états électronique) , du composé **AlGaP2** .

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

## Références

- [1] B.Flèche-D. Delagnes,Energiesolairephotovoltaïque.doc,juin07
- [2] Hassina Derbal- Habak , Cellules solaires photovoltaïques plastique nano structures , UNIVERSITED'ANGERS2009 N° 929.
- [3] B. Equer , Energie solaire photovoltaïque , physique et technologie de la conversion photovoltaïque ,volume1, 2007.
- [4] S. M. Sze, Physics of Semi conductor Devices, second edition, Copyright. C.1981 by john ,Wileyand Son,Inc .

## I.1 Introduction :

Dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude, nous nous intéresserons à l'énergie solaire photovoltaïque faisant partie des énergies renouvelables. Ces dernières sont particulièrement intéressantes vu qu'elles sont inépuisables, propres et ne produisent aucun impact nocif pour l'environnement. De nombreuses filières technologiques existent dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque. Elles se caractérisent aussi bien par les matériaux employés que par le principe de mise en œuvre.

## I.2 Energie solaire:

L'énergie solaire est une source d'énergie qui dépend du soleil. Cette énergie permet de produire de l'électricité à partir de panneaux photovoltaïques ou des centrales solaires thermiques, grâce à la lumière du soleil captée par des panneaux solaires. [1]

L'énergie solaire est propre, n'émet aucun gaz à effet de serre et sa matière première, gratuite, inépuisable et disponible partout dans le monde. [1]

Le Soleil est une boule de  $7 \times 10^5$  km de rayon, soit environ 110 fois celui de la Terre !

Au cœur, la température est de l'ordre de 15 millions de degrés. L'énergie produite doit traverser plusieurs couches jusqu'à la photosphère : la température n'y est plus que d'environ 6 000 °C. Mais c'est cette fine couche gazeuse qui émet la lumière du soleil.

Le rayonnement solaire qui arrive au sol se décompose en deux parties : L'une provient directement du soleil (direct), l'autre a été diffusée par l'atmosphère (diffusée). L'atmosphère et la terre possèdent également un rayonnement propre. La connaissance de ces divers rayonnements permet d'établir un bilan radiatif du système terre- atmosphère. [2]

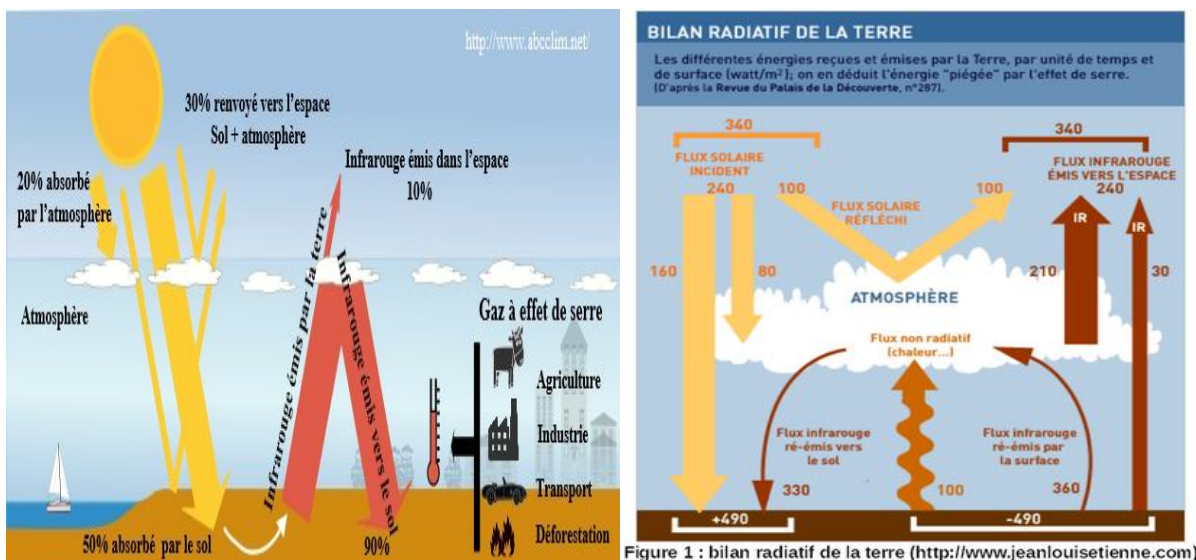
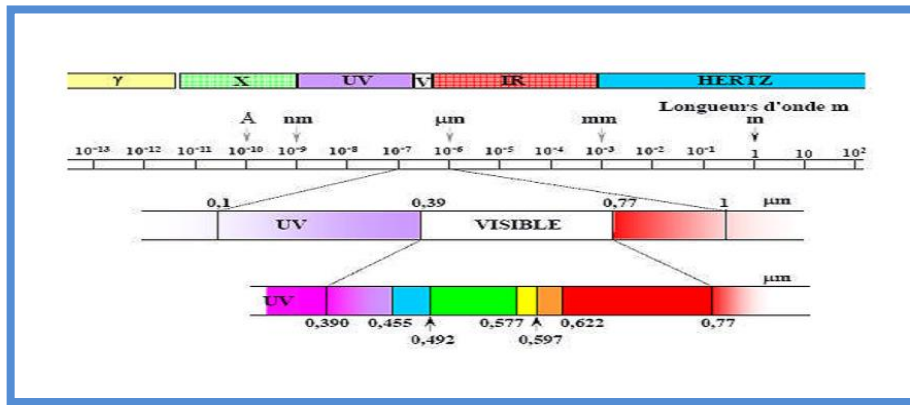


Figure I.1 : Le bilan radiatif du système terre- atmosphère .

## I.2.1 L'énergie solaire reçue sur Terre :

La Terre est située à 150 millions de km du Soleil. Celui-ci émet en permanence 1026 Watt sous forme de rayonnement et la Terre reçoit 178 millions de milliard de Watt sur sa face éclairée soit 350 Watt par  $m^2$  à l'équateur. Le rayonnement solaire est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement :

- de lumière visible de longueur d'onde comprise entre 400 nm et 800 nm ;
- de rayonnement ultraviolet (UV) de longueur d'onde inférieure à 400 nm ;
- de rayonnement infrarouge de longueur d'onde supérieure à 800 nm.



**Figure I.2 :** les longueurs d'onde de la lumière.

Sur Terre, l'atmosphère (via le dioxyde de carbone, l'ozone, la vapeur d'eau...) absorbe en grande partie les IR et les UV et un peu la lumière visible. Ainsi plus l'épaisseur d'atmosphère traversée est importante, plus la quantité d'énergie solaire reçue par le sol est faible. Quand on se rapproche des pôles, les rayons sont plus inclinés : la même quantité d'énergie se répartie sur une plus grande surface. C'est pourquoi le rayonnement solaire par unité de surface reçu diminue de l'équateur vers les pôles (ceci, avec l'inclinaison de l'axe de la Terre, est à l'origine du phénomène des saisons). L'énergie solaire est également réduite :

- par l'alternance des jours et des nuits ;
- par la couverture nuageuse (celle-ci réduit à 50 % l'énergie solaire) ;
- par la variation saisonnière. [2]

## I.2.2 La propagation du rayonnement solaire dans l'atmosphère:

Lorsque le rayonnement solaire se propage dans l'atmosphère, il interagit avec les constituants gazeux de celle-ci et avec toutes les particules présentes en suspension (aérosols, gouttelettes d'eau et cristaux de glace). Les particules dont on parle ici ont des dimensions variant du centième de  $\mu m$  à quelques centaines de  $\mu m$ .

Le rayonnement solaire peut être réfléchi, diffusé ou absorbé. [2]

### **I.2.3 Exploitation de l'énergie solaire :**

Trois familles de procédés de transformation de l'énergie solaire se distinguent aujourd'hui Sont:

#### **I.2.3.1 L'énergie solaire thermique:**

Source d'énergie gratuite et écologique, l'énergie solaire thermique repose sur la récupération de la chaleur du soleil. Les rayonnements captés sont transformés en électricité destinée à être utilisée dans des installations industrielles ou dans des foyers.

Différents capteurs thermiques peuvent être utilisés pour absorber la chaleur solaire et la restituer à un fluide caloporteur circulant vers les zones d'utilisation. Parmi les capteurs couramment utilisés pour l'énergie solaire thermique, l'on retrouve notamment le chauffe-eau solaire, le chauffage solaire à eau ou à air, ou encore le cuiseur solaire. [3]

#### **I.2.3.2 L'énergie solaire photovoltaïque:**

Le photovoltaïque se base sur la conversion de l'énergie solaire en électricité grâce à des panneaux solaires. Entièrement renouvelable, ce système permet de produire sa propre électricité. Bien que toujours raccordé à un réseau électrique, vous profiterez d'une réduction certaine sur votre facture d'électricité. [3]

#### **I.2.3.3 L'énergie solaire thermodynamique:**

L'énergie solaire thermodynamique désigne un moyen de générer de l'électricité et d'accumuler de l'énergie thermique nécessaire à sa production grâce à des centrales solaires à concentration . Son principe se base sur la concentration du rayonnement solaire à l'aide de collecteurs pour chauffer un fluide caloporteur à haute température (huiles, gaz...). Après un échange thermique, la vapeur générée fait tourner une turbine produisant de l'électricité. L'un des avantages de cette technique est la capacité du fluide à conserver sa chaleur durant plusieurs heures après le coucher du soleil , permettant ainsi de générer de l'électricité en soirée . [3]

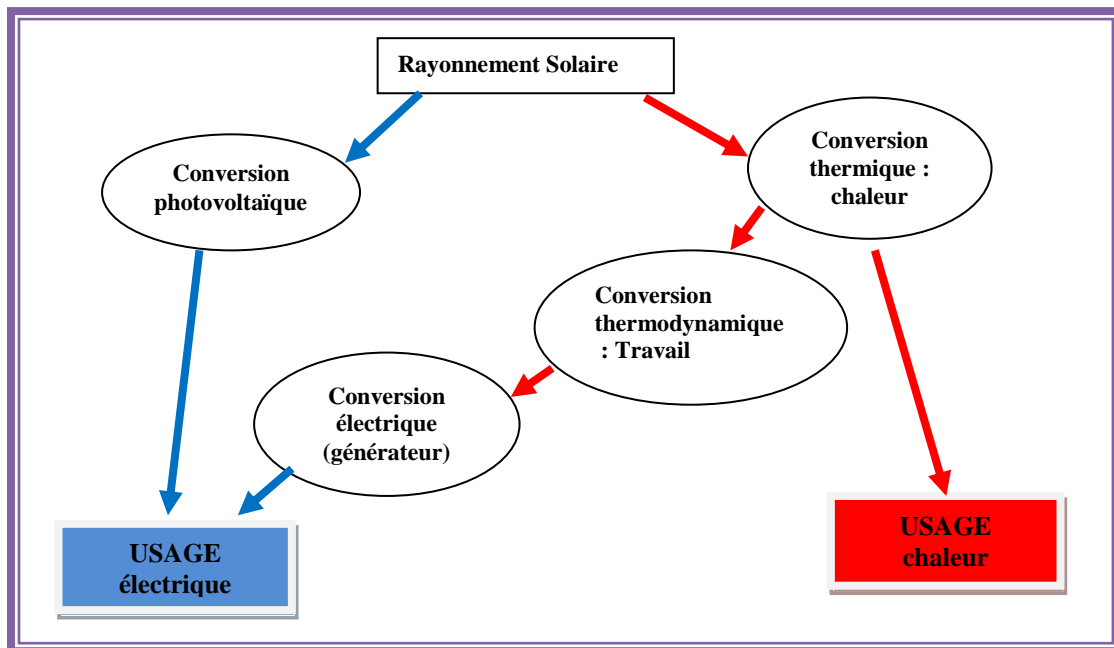


Figure I.3 Exploitation de l'énergie solaire .

### I.3 Les semi-conducteurs:

Quand un photon interagit avec un électron, le photon transfère intégralement son énergie à un électron à condition que le niveau énergétique final de l'électron soit autorisé et libre . [4]

#### I.3.1 Pour un métal :

tous les niveaux supérieurs à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) sont autorisés et libres (à 0 K). A température ambiante, la quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés. Toutes les longueurs d'onde peuvent donc être absorbées . Pourtant, cet électron reviendra à son énergie initiale en un temps très bref (de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  s) , l'énergie étant immédiatement transformée en chaleur. L'énergie apportée par le rayonnement au métal est donc perdue sous la forme de phonons à travers un processus appelé thermalisation de l'électron. Donc, un métal absorbera le rayonnement mais il ne sera pas possible d'utiliser l'énergie reçue par les électrons autrement que sous forme thermique [4] .

#### I.3.2 Pour un isolant :

le photon ne pourra interagir avec un électron que s'il peut fournir à ce dernier une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) afin qu'il atteigne les premiers niveaux autorisés et libres. Dans le cas d'un isolant,  $E_g \geq 5-6$  eV.

Il faut donc que l'énergie des photons  $E_{ph} \geq 5-6$  eV soit donc une longueur d'onde  $\lambda \leq 250$  nm. De fait, seule une infime partie du rayonnement solaire ne peut être absorbée dans un isolant. Pour utiliser ces matériaux pour la conversion photovoltaïque, il faudra leur adjoindre des colorants (cellules hybrides). [4]

### I.3.3 Pour un semi-conducteur :

la largeur de la bande interdite est plus faible que pour les isolants et varie, pour les matériaux, d'environ 0,6 à 2 ou 3 eV. Comme dans le cas des isolants, pour que les photons du spectre solaire puissent être absorbés, l'énergie du photon  $E_{ph}$  doit être supérieure à  $E_g$ .

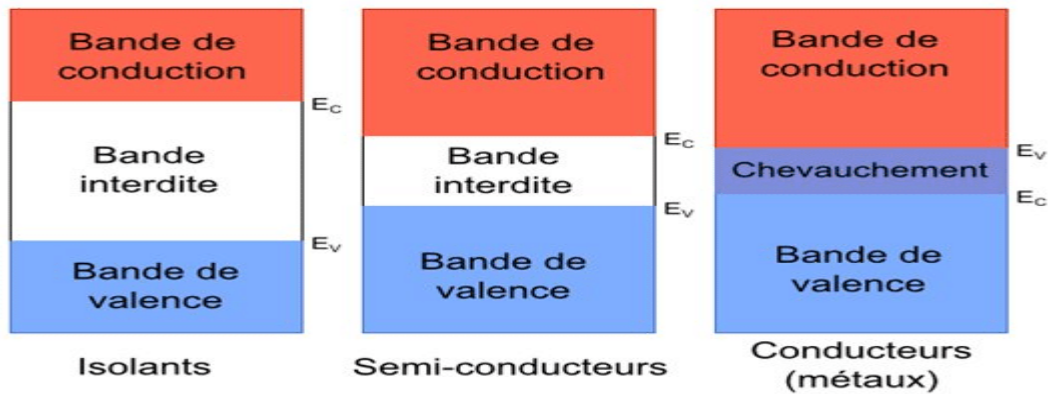
**Exemple :** pour le silicium, tous les photons d'énergie  $E_{ph} > 1,12$  eV soit de longueur d'onde  $\lambda < 1100$  nm pourront fournir de l'énergie à un électron pour l'amener de la bande de valence à la bande de conduction. [4]

En conclusion, seuls les matériaux semi-conducteurs possèdent la structure électronique ad hoc permettant de générer, à partir de rayonnement solaire, des paires électron-trou utilisables pour la conversion photovoltaïque. [4]

### I.4 Notions des bandes d'énergie :

Le semi-conducteur est un matériau qui à l'état solide ou liquide conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux. [5]

Considérons la structure cristalline d'un semi-conducteur. Tous les atomes sont liés entre eux par leurs électrons périphériques : Ce sont les électrons de valence. Certains électrons plus énergétiques sont moins liés aux atomes : Ce sont les électrons de conduction. Ainsi, pour les électrons, deux états distincts relatifs à deux états d'énergie existent. Il est donc possible de les classer dans deux bandes d'énergie différentes. Les électrons de valence seront donc associés à la bande de valence et les électrons de conduction à la bande de conduction. Ces deux bandes d'énergie sont séparées par une bande d'énergie où aucun état d'énergie électronique n'existe. C'est la bande interdite. Nous noterons  $E_V$  le haut de la bande de valence,  $E_C$  le bas de la bande de conduction et  $E_g$  la bande interdite. [6]



**Figure I.4** Représentation des bandes d'énergie

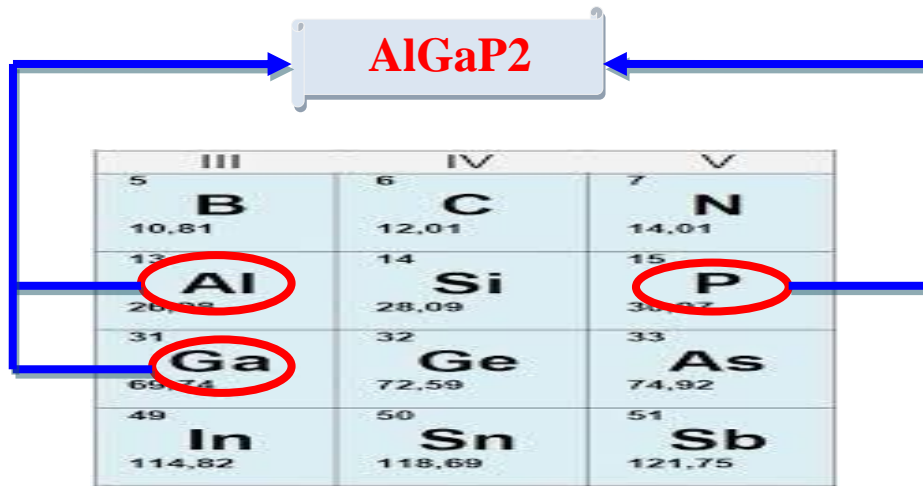
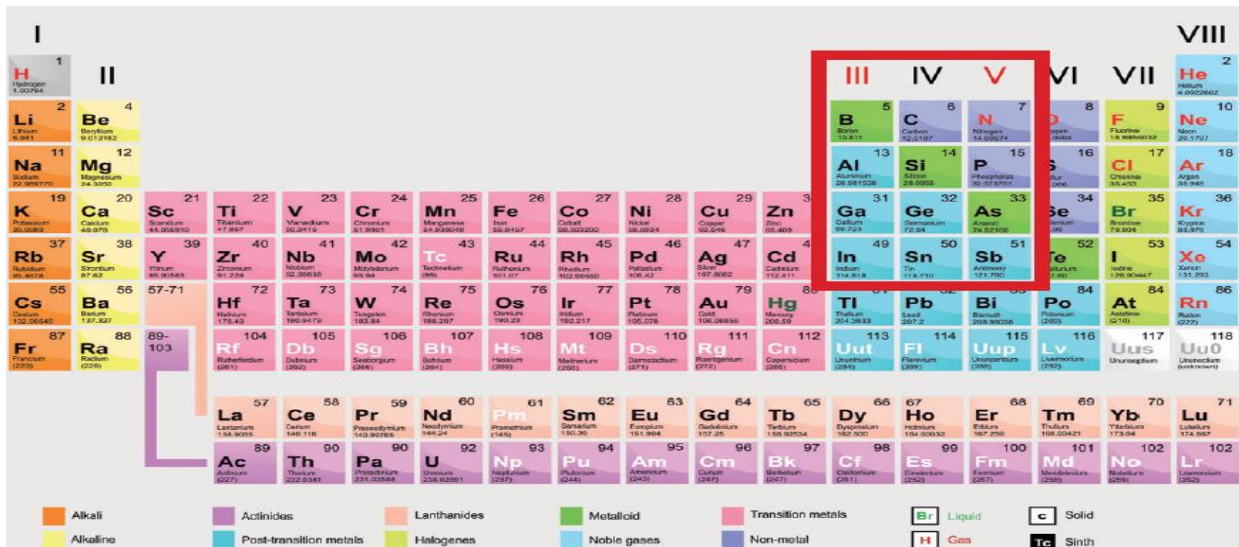
Ainsi l'énergie de bande interdite correspond à la différence entre le bas de bande de conduction et le haut de la bande de valence, c'est à dire:

$$E_g = E_c - E_v$$

Si un électron acquiert suffisamment d'énergie (grâce à l'agitation thermique par exemple) et passe de la bande de valence à la bande de conduction alors il laisse un vide (un trou) dans la bande de valence. Dans un cas extrême, si une des deux bandes est totalement remplie, la conduction électrique n'existe plus. [6]

### I.5 Les semi-conducteurs III-V:

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des composés formés à partir d'un élément de la troisième (III) colonne et d'un élément de la cinquième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau (I.5) regroupe un extrait de cette classification ( les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). [6]



### I.6 Le solaire photovoltaïque :

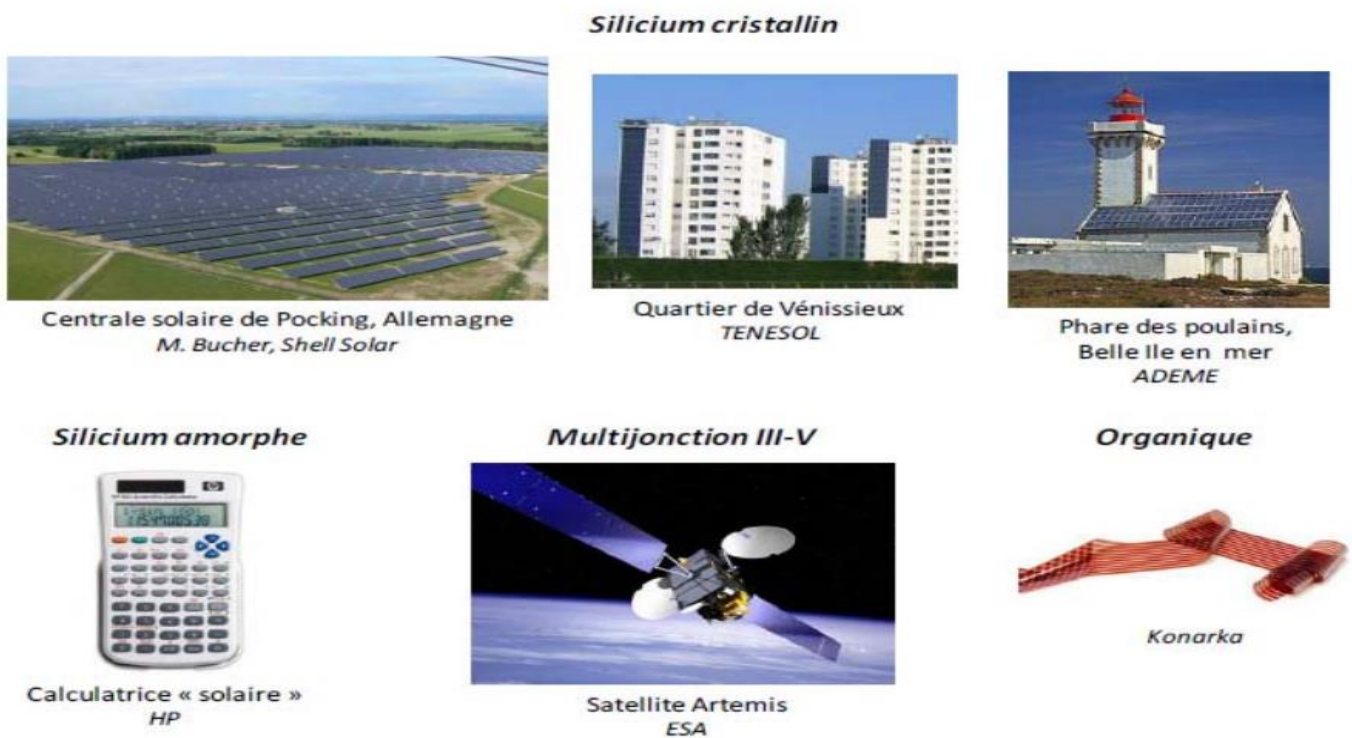
L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables et la plus utilisée.

Elle est transmise à la terre à travers l'espace sous forme de photons et de rayonnement électromagnétique. Elle consiste à convertir directement le rayonnement solaire en électricité. On utilise des convertisseurs photovoltaïques ou cellules photovoltaïques qui représentent l'élément de base dans la conversion photovoltaïque.[7]

#### I.6.1 Historique de la conversion photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement

utilisable. Il a été découvert par Antoine Becquerel en 1839 qui mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle. Ce n'est que 115 ans plus tard en 1954 que Chapin et al. des laboratoires Bell Telephone ont développé la première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %. Dès lors, de nombreux et rapides progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment motivés par la conquête de l'espace. Cependant pour des raisons techniques et économiques, cette nouvelle source d'énergie a tardé à s'imposer en dehors du domaine spatial et ce n'est qu'au cours des années 1980, que la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et est même devenue familière des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel (montres, calculatrices,...). Depuis les années 1990, et pour les raisons évoquées auparavant, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques . [8]



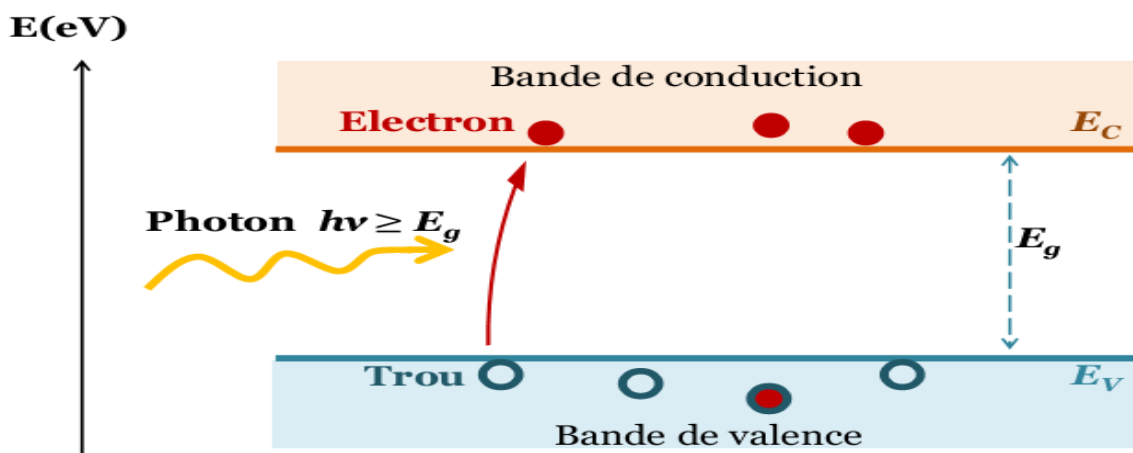
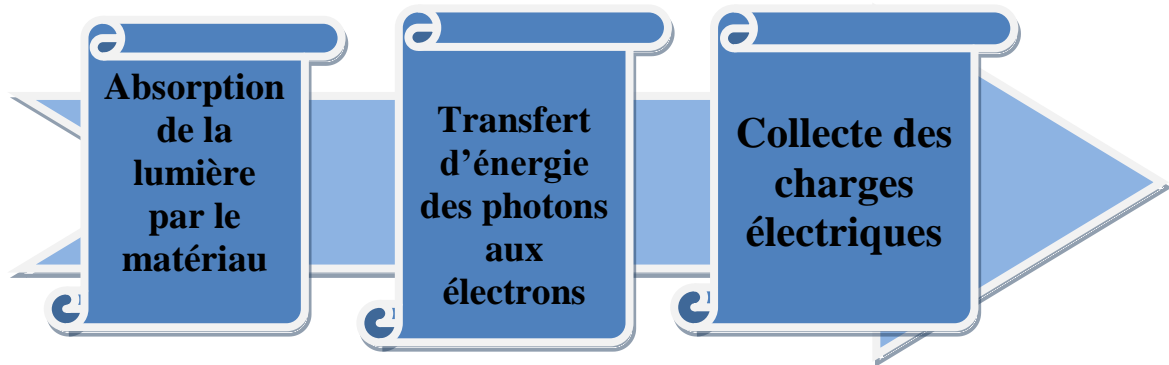
**Figure I.7** Exemples d'applications de cellules photovoltaïques à base de plusieurs technologies.

## I.6.2 L'effet photovoltaïque:

L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de

manière permanente (comme un aimant possède un champ magnétique permanent). Quand un photon incident (grain de lumière) interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie ( $h\nu$ ) à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque. Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse. Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure, ainsi se crée un courant électrique. [9]

- Trois étapes sont nécessaires pour cette conversion, à sa voir le diagramme suivant:



**FIGURE I.8** – Génération de paire électron-trou.  $E_C$  est l'énergie du bas de la bande de conduction et  $E_V$ , l'énergie du haut de la bande valence .

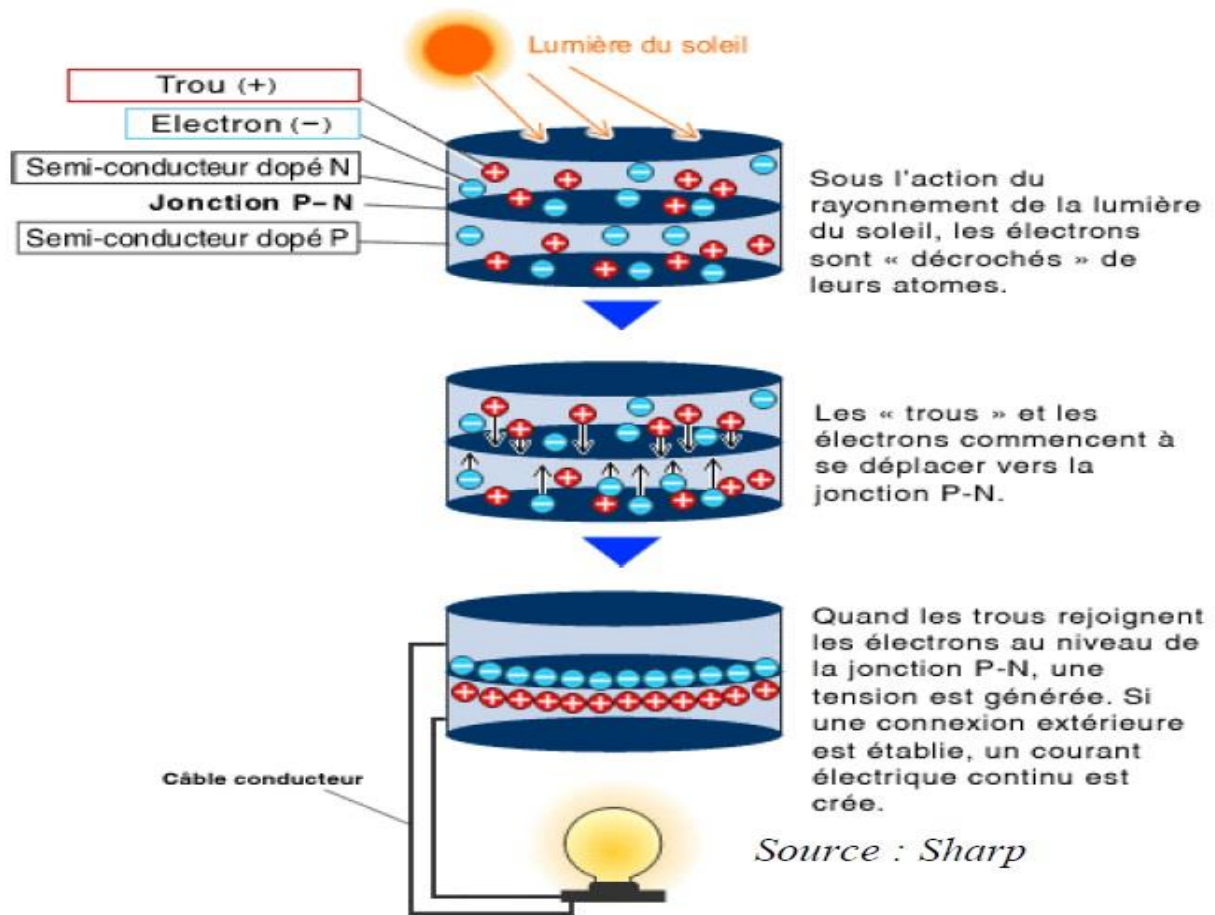


FIGURE I.9 L'effet photovoltaïque

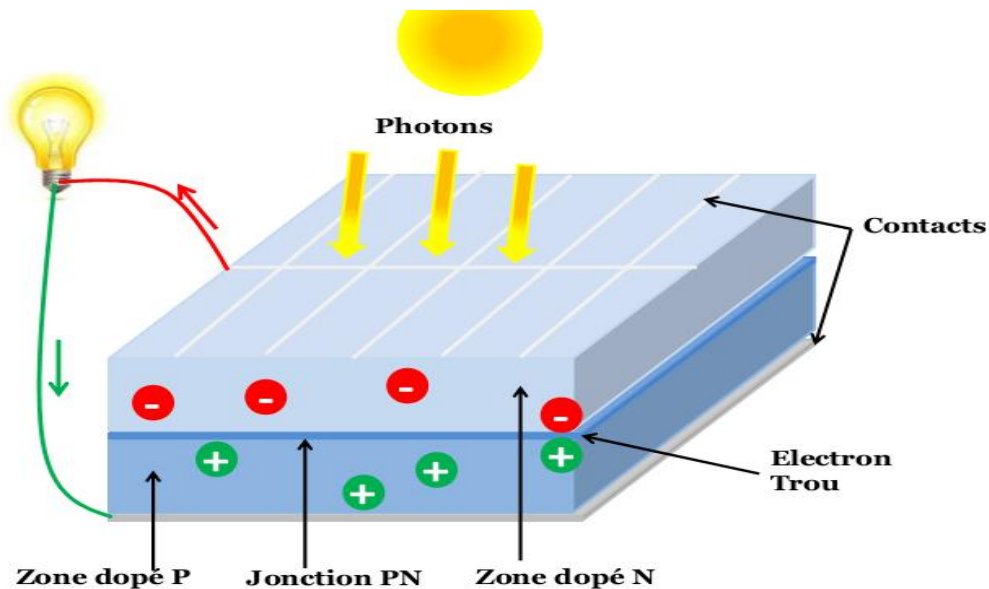


FIGURE I.10 – Principe de l'effet photovoltaïque

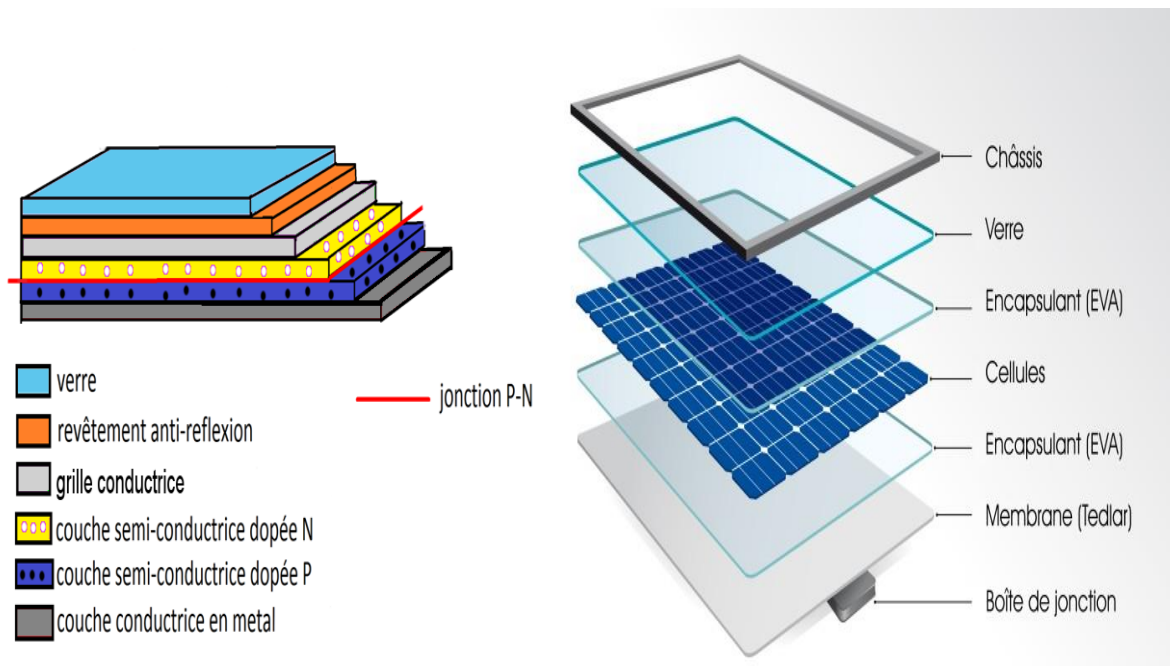
### I.6.3 Cellule solaire photovoltaïque:

La cellule photovoltaïque est l'élément de base qui permet la conversion directe de l'énergie solaire (rayon lumineux), à une énergie électrique. Ce mode de conversion repose sur un principe très connu qui est l'effet photovoltaïque.

Et pour passer de l'effet photovoltaïque à l'application pratique, il est nécessaire de trouver des matériaux semi-conducteur qui permettent d'optimiser les deux phases essentielles de ce principe, soit l'absorption de la lumière incidente et la collection des électrons en surface.

Les cellules PV sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs qui sont capables de conduire l'électricité ou de la transporter. Plus de 90 % des cellules solaires fabriquées à l'heure actuelle sont au silicium cristallin, un semi-conducteur. Une des faces de la cellule est dopée n (par exemple du phosphore). L'autre est dopée p (par exemple du bore).

Des électrodes métalliques sont placées sur les 2 faces pour permettre de récolter les électrons et de réaliser un circuit électrique. La face supérieure de la cellule est traitée de manière à optimiser la quantité de lumière entrant dans la cellule au moyen de traitement de surface, par l'application d'une couche anti réflexion, et d'autre couche en verre pour l'étanchéité et la protection de la cellule. En fin les faces supérieure et inférieure sont équipées d'électrodes pour récolter les électrons. [9]

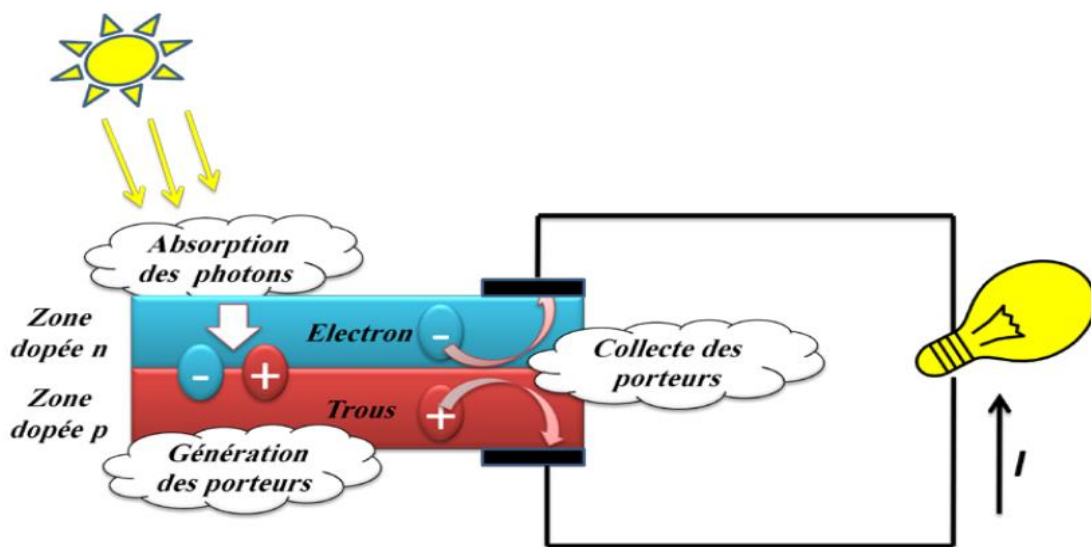


**Figure (I.11) :** Constitution d'une cellule photovoltaïque

### I.6.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants [10]:

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur.
- collecte des particules générées dans le dispositif.



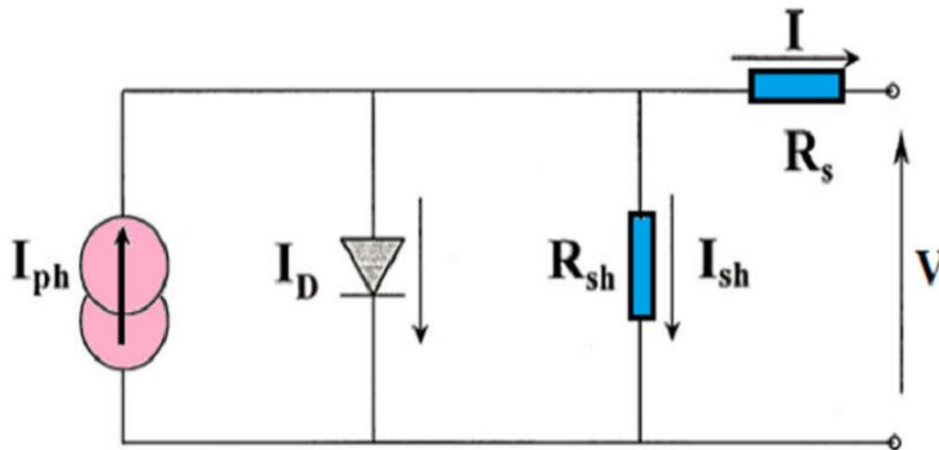
**Figure 1.12** : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Considérons la couche d'absorbeur d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n. Sous une tension appliquée  $V$ , le champ interne élevé régnant dans la zone de charge d'espace entraîne la séparation des paires électron-trou photogénérées. Les porteurs minoritaires (électrons dans la couche p et trous dans la couche n) diffusent dans la structure vers les contacts, les électrons se dirigeant vers la zone dopée n et les trous vers la zone p. Cela crée donc un courant à travers la cellule. De plus, par le dopage des couches p et n, il existe une différence de potentiel dans la cellule. Cela conduit donc à la production d'une puissance électrique. [11]

La collection des porteurs minoritaires est assurée par les deux couches conductrices dites contact avant et contact arrière. [11]

### I.6.5 Circuit équivalent d'une cellule solaire:

Le circuit équivalent d'un système électrique est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques élémentaires (source, résistance, diode, bobine, condensateur, etc.). le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle est représenté sur la figure suivante (figure I.13) par un générateur de courant ( $I_{ph}$ ), une diode et deux résistances ( $R_s$ ), et ( $R_{sh}$ ). [12]

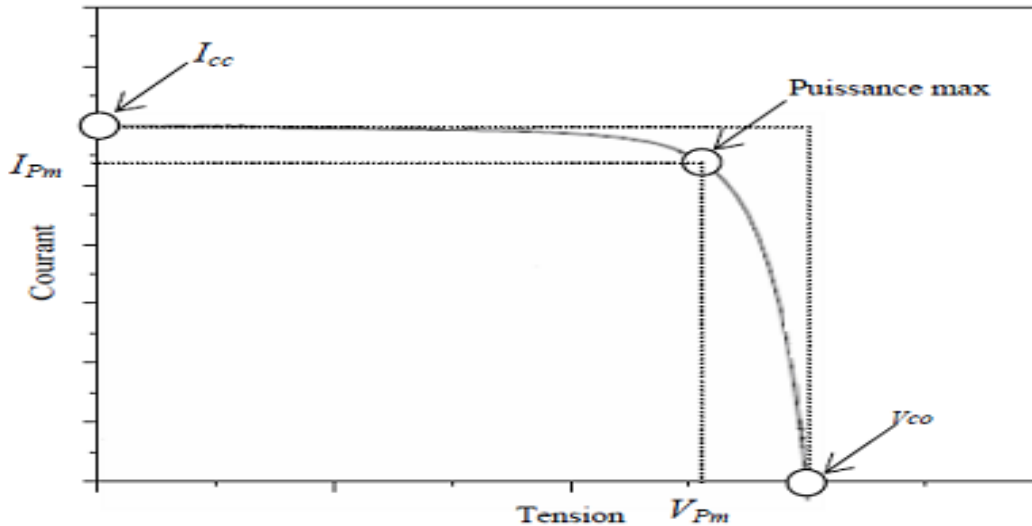


**Figure I.13:** Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction P-N

- Le générateur du courant ( $I_{ph}$ ) : il délivre le courant  $I_{ph}$  correspondant au courant photo-généré.
- La diode (D) : modélise la jonction P-N.
- La résistance série  $R_s$  : modélise les pertes résistives au sein de la photopile.
- La résistance parallèle  $R_{sh}$  (résistance shunt) : correspond à la présence de courants de fuite dus aux recombinaisons. [12]

### I.6.6 Caractéristiques électriques d'une cellule :

La définition des paramètres d'une cellule s'effectue à partir de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour une illumination donnée. L'exemple d'une telle courbe est représenté sur la figure I.14. Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement ; une température et une vitesse d'air ambiant données. Les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque peuvent être déterminés d'après le tracé de la courbe  $I(V)$  [13] à savoir :



**Figure I.14 :** Caractéristique courant-tension I (V) d'une cellule photovoltaïque

- La tension de circuit ouvert (VCO) est la tension qui correspond à un courant nul. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.



- Le courant de court-circuit (ICC) est le courant qui correspond à une tension nulle. Sa valeur est obtenue en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.



- La puissance max  $P_{max idéal}$  correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant soit maximal. Ce paramètre est mesuré aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt .

$$P_{max idéal} = V_{co} \times I_{cc}$$

- Le facteur de forme ( $ff$ ) est défini par :

$$ff = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{V_{pm} I_{pm}}{V_{co} I_{cc}}$$

$V_{pm}$  et  $I_{pm}$  sont représentés sur la figure I.14.

- Le coefficient ( $\eta$ ) désigne le rendement de conversion en puissance et il est calculé d'après l'expression suivante :

$$\eta = \frac{ff V_{co} I_{cc}}{P_{in}}$$

Avec  $P_{in}$  : puissance lumineuse incidente . Le rendement de panneaux solaires dépend du lieu géographique, la couverture nuageuse, le moment dans l'année ,etc. [13]

## I. 7 Les différentes voies technologiques :

Nous résumons ici les différents types de photogénérateurs. La première génération, celle du silicium cristallin existe depuis plusieurs dizaines d'années, elle représente la principale filière actuellement commercialisée. Celle du silicium cristallin atteint des rendements de 23% et représente 80% du marché mondiale. Les 17% du marché constitue la deuxième génération regroupant les filières en couches minces, actuellement en plein développement. Le principe de cette filière est la déposition d'une fine couche de silicium amorphe ou d'autres semi-conducteurs telles que (tellurure de cadmium **CdTe**, ou un alliage de cuivre d'indium de gallium et de sélénium **CIGS**) sur un substrat en verre, en métaux ou sur du plastique. La dernière génération est en cours de développement est basée sur les matériaux organiques. [14]

### I.7.1 La première génération (La filière à base de silicium):

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques, deux types de silicium sont utilisés dans cette filière.

### I.7.1.1 Le silicium monocristallin:

Le silicium monocristallin représente 80% du marché du silicium avec un bon rendement 26.7 % . La cellule photovoltaïque monocristalline est composée d'un seul cristal divisé en deux couches. [15]

### I.7.1.2 Le silicium poly-cristallin (multi cristallin):

Le silicium poly-cristallin est un matériau composé de cristaux juxtaposés obtenus par Moulage . Ce matériau est moins coûteux ( que le monocristallin ) mais , les rendements sont faibles à ceux de monocristallins. Les cellules carrées ou rectangulaires sont souvent utilisés . [16]

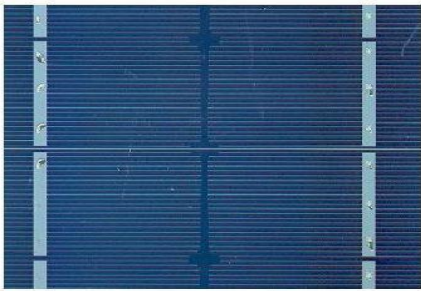

Type de la cellule	Texture	Avantages	Inconvénients
Cellule en silicium Monocristallin	 <p>Figure I.15 Cellule en silicium Monocristallin</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bon rendement, de 25 % à 26% (~150 Wc/m<sup>2</sup>)</li> <li>• nombre de fabricants élevé.</li> </ul> <p>[17]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coût élevé</li> <li>• baisse du rendement quand la température augmente.</li> </ul>
Cellule en silicium poly cristallin	 <p>Figure I.16 Cellule en silicium poly cristallin</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cellule carrée</li> <li>• bon rendement de conversion, environ 100 Wc/m<sup>2</sup>,</li> <li>• moins cher à produire que le monocristallin.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rendement faible sous un faible éclaircissement</li> <li>• rendement de 11 à 14 %</li> </ul>

Tableau (I-1) :Les avantage et les inconvénients du première génération

### I.7.2 La deuxième génération (La filière en couches minces):

Dans le domaine de couches minces, il existe quatre principales filières :

### I.7.2.1 Le silicium amorphe:

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


Type de la cellule	Texture	Avantages	Inconvénients
Cellule en silicium amorphe	 <p>Figure I.17 Cellule en silicium amorphe</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fonctionne avec un éclairage faible</li> <li>• un peu moins chère que les autres techniques,</li> <li>• intégration sur supports souples ou rigides.</li> <li>• rendement de 10 %.</li> </ul> <p>[17]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rendement faible en plein soleil , de 5 % à 7 %</li> <li>• nécessité de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin</li> <li>• performances qui diminuent avec le temps</li> </ul>

Tableau (I-2) :Les avantage et les inconvénients du Cellule en silicium amorphe.

### I.7.2.2 La filière à base de cadmium:


Les composés semi-conducteurs à base de cadmium tels que : **CdTe**, **CdS** et **CdSe** permettent d'obtenir des piles solaires. Les cellules au tellure de cadmium présentent une efficacité de conversion assez élevée environ 21% [18] , ce qui explique probablement leur succès actuel. Le tellure de cadmium est employé entant que semi-conducteur dopé P, l'emploi de ce dernier procure plusieurs avantage aux cellules ; seuls 1 à 8  $\mu\text{m}$  de **CdTe** suffisent pour absorber une grande quantité de lumière. Cette filière a rencontré des difficultés à savoir : la présence de **Cd**, matériau toxique pour l'homme et l'environnement.

### I.7.2.3 La filière à base de l'arséniure de gallium:

Le **GaAs** est l'un des matériaux semi-conducteurs dits (III-V), possède une bande interdite optimale 1.42 eV cela rend **GaAs** parmi les matériaux les plus couramment utilisés dans les applications photovoltaïques. Aujourd'hui le rendement des cellules de **GaAs** à jonction simple atteint 28.8% [19]. Cette valeur lui donne la particularité d'être réservé aux applications spatiales.

### I.7.2.4 La filière chalcopyrite:

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbeur sont : le **CuInSe<sub>2</sub>**, **CuInS<sub>2</sub>**, **CuGaSe<sub>2</sub>** avec des énergies de gap respectives 1.04 , 1.5 , 1.7 eV. Le **CuInSe<sub>2</sub>** semble être le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5% [20]. Cependant sa faible bande interdite qui est un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire limite le rendement de la photopile et pour augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé **Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>** qui est devenu le matériau le plus répandu de cette filière avec un rendement de 21.7% . [21]

Type de la cellule	Texture	Avantages	Inconvénients
<p><b>La 2ème génération :</b>  <b>CdTe , CIS/</b>  <b>CIGS, silicium</b>  <b>amorphe et</b>  <b>microcristallin</b></p>	 <p><b>Figure I.18</b> Cellule CIGS</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonctionnent avec éclaircment faible.</li> <li>• Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.</li> <li>• Possibilité de créer des panneaux souples.</li> <li>• Panneaux légers.</li> <li>• Plus fines, entre 200 et 350 μm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement global plus faible.</li> <li>• Rendement moindre sous éclaircment direct.</li> <li>• Diminution de performance avec le temps plus importante.</li> <li>• Durée de vie moins grande que les cellules cristallines.</li> </ul>

**Tableau (I-3) :** Les avantage et les inconvénients du deuxième génération .

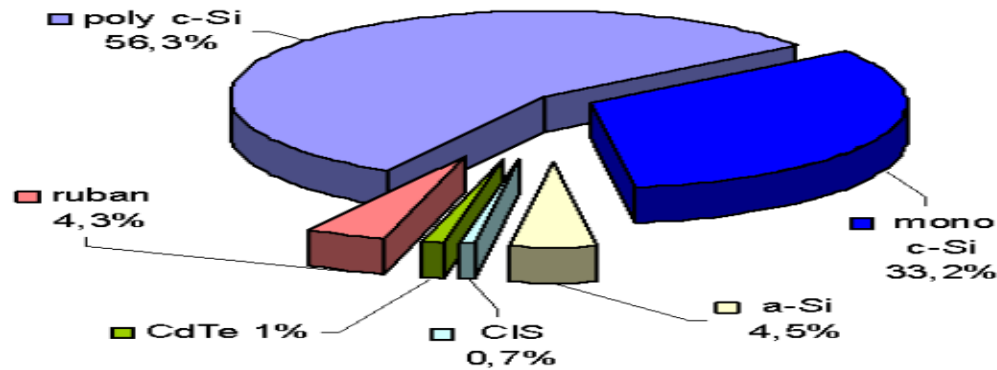


Figure I.19: Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 [22]

### I.7.3 La troisième génération :

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

#### I.7.3.1 Les cellules à colorant de Gratzel :

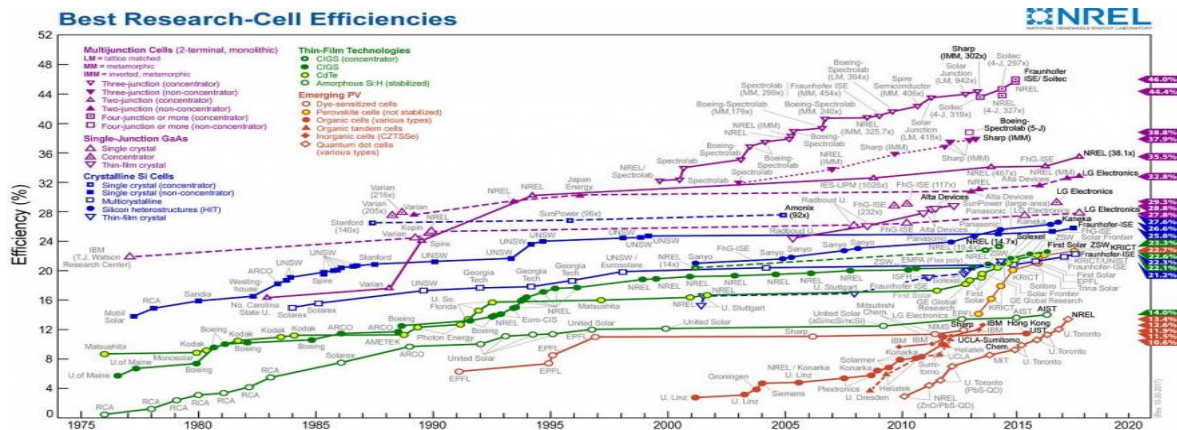
Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Gratzel [23], qui eut l'idée de réaliser un dispositif s'inspirant de la photosynthèse des plantes. Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à capter les photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

#### I.7.3.2 Les cellules organiques :

Les cellules organiques autrement dit les cellules plastiques, sont des cellules photovoltaïques apparus dans les années quatre-vingt-dix. Pour but de réduire le coût de production d'électricité [24]. Il existe principalement deux types de cellules photovoltaïques ; organiques moléculaires et en polymères. L'engouement exceptionnel généré par ces cellules provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligentes.

#### I.7.3.3 Les cellules à pérovskites :

Les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés d'une partie organique et d'une autre inorganique. On fait, officiellement leur entrée dans le monde de photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, ensuite le rendement croit rapidement pour atteindre 20% en 2015 [25]. Ces nouveaux matériaux promettent un bel avenir dans beaucoup d'applications liées à notre vie quotidienne.



**Figure I.20:** Rendements photovoltaïque record (source NREL, [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov)) [26]

**Figure I.20** montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin et polycristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en couches minces comme le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe), et aussi les cellules à base de composés appelés III-V du type GaAs qui appartient à la catégorie des cellules à single-jonctions. À côté du silicium et des couches minces, il existe d'autres filières, moins développées, plus émergentes, comme les cellules pérovskites et le photovoltaïque organique et inorganique (CZTS). Les filières Si, CIGS et CdTe sont actuellement les plus utilisées de façon importante.

### I.8 Les différentes méthodes de dépôt de couche minces:

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. Parmi les méthodes physiques on peut citer: le dépôt à vapeur physique dit "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs. [27]

**Remarque :** Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. [27]

La classification de ces méthodes de dépôts est présentée sur le schéma de la figure I.21.

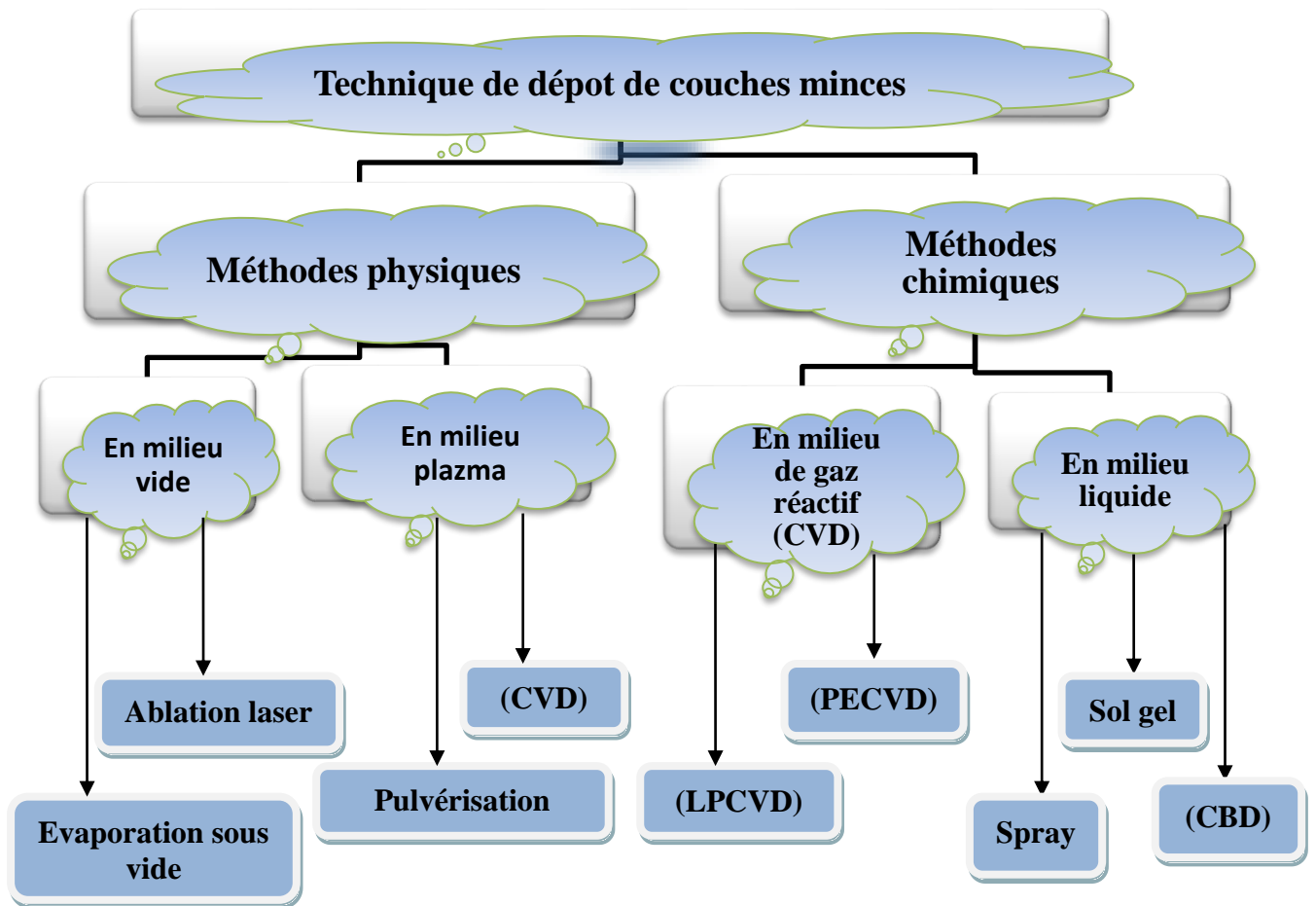


Figure I.21 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces

### I.9 Les différents technologies de panneaux solaires testés :

Le tableau suivant compare le rendement des différentes technologies commercialisées.

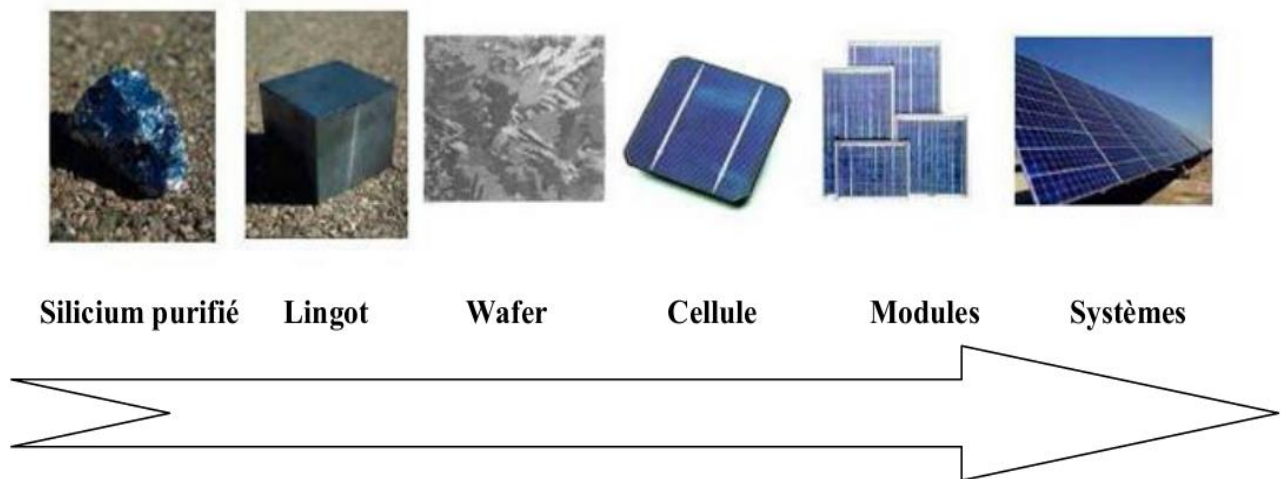
Génération	Type de cellule	Rendement Module Commercial	Module prototype maximum	Record en laboratoire
première	Silicium mono cristallin	12 à 20%	22.70%	24.70%
	Silicium poly cristallin	11 à 15%	16.20%	20.30%
Deuxième	Silicium cristallin (couche mince)	7%	9.4%	-
	Silicium amorphe (couche mince)	5à9%	10.4%	13.4%
	CdTe (Tellure de Cadmium)	6à9%	-	16.7%
	CIS (Cuivre -Indium-Sélénium), CIGS	9à11%	13.5%	19.3%
	Celle multijonction (technologie spatiale)	26à29.5%	25à30%	41%
Troisième	Cellule organique	-	-	5%

Tableau (I-4) : Rendement des différentes technologies .

## I.10 Module photovoltaïque:

Afin d'augmenter la tension d'utilisation, les cellules PV sont connectées en série. La tension nominale du module est habituellement adaptée à la charge, les modules ont généralement 36 cellules . De plus, la fragilité des cellules au bris et à la corrosion exige une protection envers leur environnement et celles-ci sont généralement encapsulées sous verre ou sous composé plastique. Le tout est appelé un module photovoltaïque.

Les modules peuvent également être connectés en série et en parallèle afin d'augmenter la tension et l'intensité d'utilisation. Toutefois, il importe de prendre quelques précautions car L'existence de cellules moins efficaces ou l'occlusion d'une ou plusieurs cellules (dus à de l'ombrage, de la poussière, etc.) peuvent endommager les cellules de façon permanente [28].

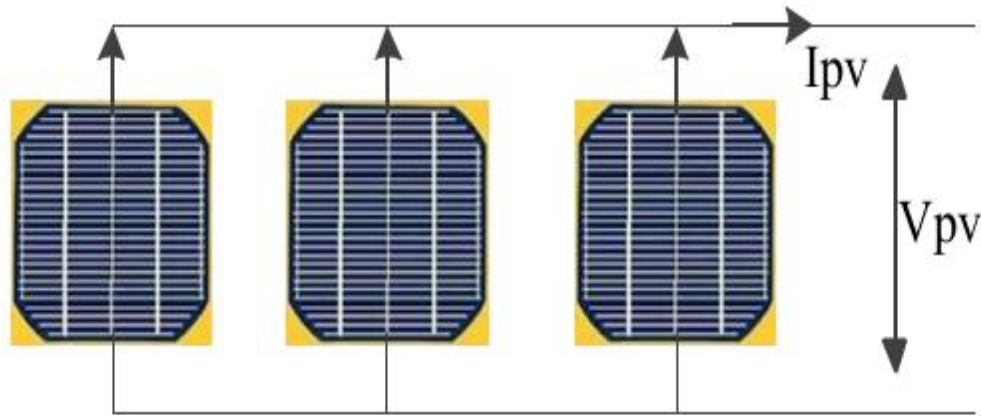


**Figure .I.22.** Evolution de constructions des systèmes de production PV [28]

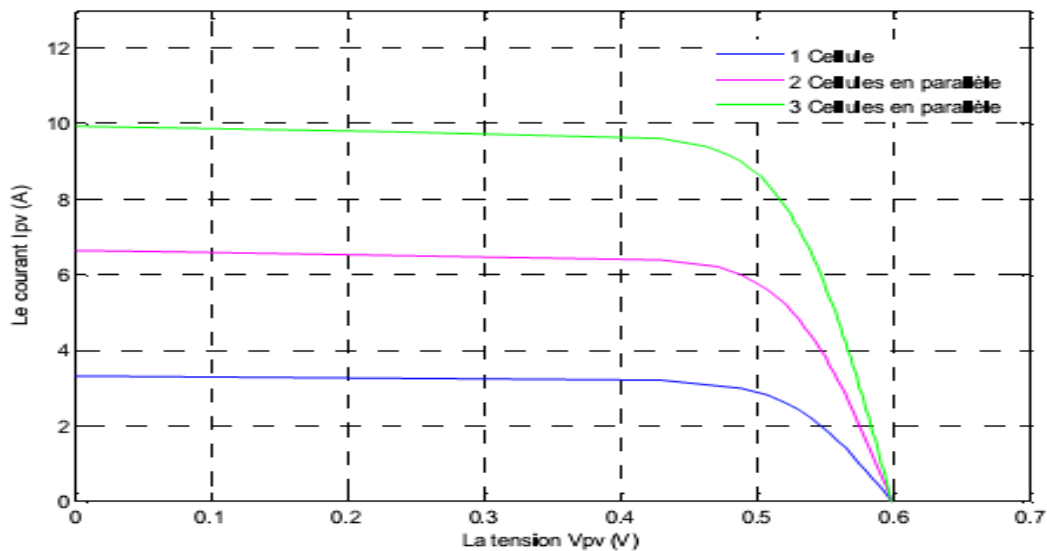
### I.10.1 Association des Cellules Photovoltaïques en Parallèle:

Les propriétés du groupement en parallèle des cellules sont duales de celles du groupement en série. Ainsi, dans un groupement des cellules connectées en parallèle, les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultante du groupement est obtenue par addition des courants à tension donnée. La figures (2. 8) montrent les caractéristiques résultantes ( $I_{PCC}; V_{PCO}$ ) obtenues en associant en parallèle (indice  $p$ )  $N_p$  cellules identiques: [29]

$$I_{PCC} = N_p \times I_{cc} \text{ et } V_{PCO} = V_{CO}$$



**Figure I.23** Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en parallèle.



**Figure I.24** Caractéristique I-V des cellules PV raccordées en parallèle.

### I.10.2 Association des Cellules Photovoltaïques en Série:

Dans un groupement en série, les cellules sont traversées par le même courant et la caractéristique résultante du groupement en série est obtenue par addition des tensions à courant donné. Les figures (2. (10 ; 11)) montrent la caractéristique résultante ( $I_{SC}$ ;  $V_{SCO}$ ) obtenue en associant en série (indice s)  $N_s$  cellules identiques ( $I_{CC}$ ;  $V_{CO}$ ). [29]

$$V_{SCO} = N_s \times V_{CO} \quad \text{et} \quad I_{SC} = I_{CC}$$

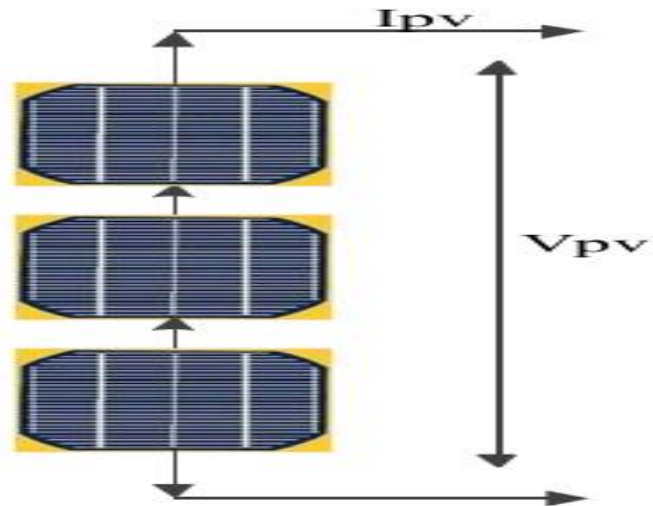


Figure I.25 Schéma de 3 cellules photovoltaïques associées en série.

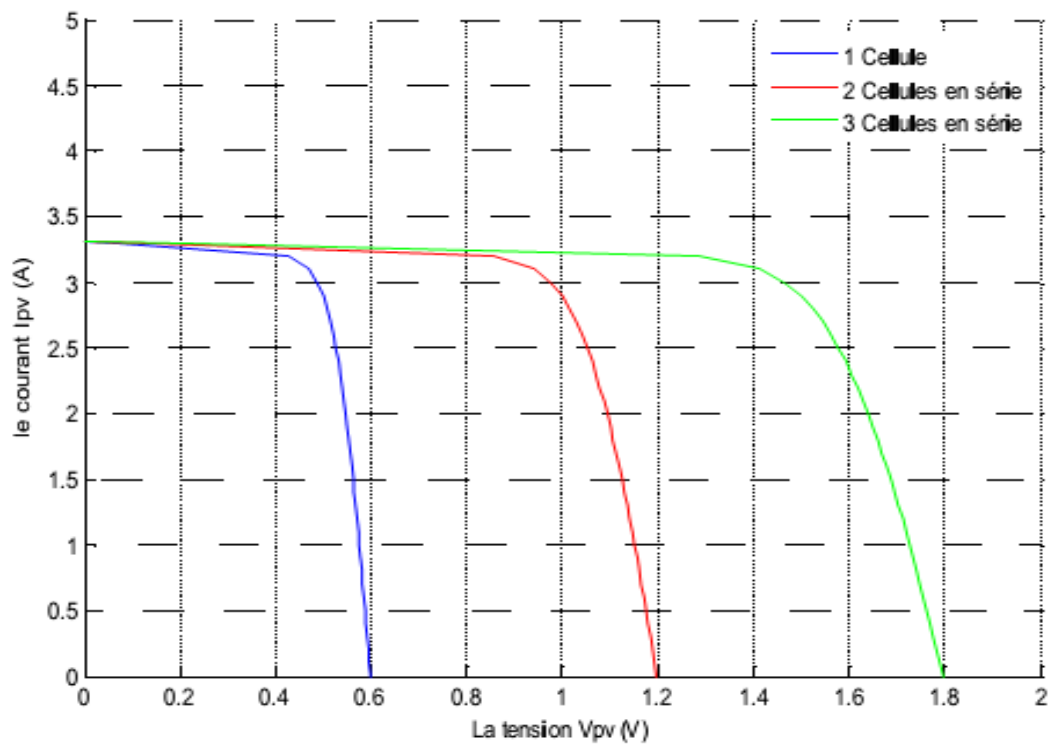


Figure I.26 Caractéristique I-V des cellules photovoltaïques raccordées en série.

## I.11 Application photovoltaïque:



**FIGURE I.27** – Quelques exemples d'applications de cellules solaires photovoltaïques :

- a) Avion 100% solaire du projet Solar Impulse, qui a bouclé un tour du monde en 2016 [30].  
 b) Panneaux solaires flottants dans le réservoir du parc industriel d'Okegawa (japon), la centrale devrait produire environ 1,2 MW par an [31]. c) Tronçon routier de 1 km recouvert de panneaux photovoltaïques en Normandie (France) [32]. d) Batterie nomade solaire, pour smartphone, produit par Infinity PV , une société Danoise, utilisant des cellules solaires organiques imprimées [33] .

## I.12 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque :

Malgré les avantages qu'elle présente, l'énergie photovoltaïque présente certains inconvénients qui peuvent être résumés comme suit :

### I.12.1 Les Avantages :

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages à savoir :

- une haute fiabilité (elle ne comporte pas de pièces mobiles) qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. D'où son utilisation sur les engins spatiaux.
- le caractère modulaire des panneaux photovoltaïque permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissance allant du milliwatt au Mégawatt.
- le coût de fonctionnement est faible vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni

combustible, ni personnel hautement spécialisé.

- Enfin , la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant , silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu , si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions . [34,35]

### **I.12.2 Les inconvénients :**

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients .

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %).
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru .La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis [34,35].

### **I.13 Le recyclage des panneaux :**

Les modules sont recyclables en fin de vie (après 25 à 30 ans). Il est possible de récupérer le verre, l'aluminium des cadres, le silicium des cellules et le cuivre des connecteurs. Ce recyclage permet de réduire le coût énergétique des modules suivants, car une partie des opérations d'extraction et de raffinage n'est plus nécessaire [36] .

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

### **I.14 Avenir de l'énergie photovoltaïque :**

Source d'énergie 100% propre et faible pour des usages très variés, elle figurera à l'avenir parmi les principales sources mondiales. Son handicap majeur reste un coût encore élevé comparée aux sources conventionnelles et aux filières renouvelables. Ce coût diminue de 10% par an, et pour accélérer cette baisse, les autorités nationales et internationales doivent engagés une politique de soutien à long terme de la filière photovoltaïque [37]. C'est précisément l'objectif des programmes lancés depuis quelques années dans plusieurs pays industrialisés. Dans notre pays, l'application du PV reste encore modeste. La première

utilisation été dans le domaine des télécommunications. Après, certain puits dans les hauts plateaux ont été équipés par des systèmes de pompes PV.

A nos jours, quelques dizaines de village saharien de la région de Tamanrasset et Adrar jouissent des avantages de cette source d'énergie [38].

**Références :**

- [1] 2019. Source : <https://www.edf.fr>.
- [2] Etude et optimisation des cellules solaires en couches minces CdTe/CdS, Mémoire de Fin d'Etude de MASTER ACADEMIQUE Filière : Génie Electrique , Spécialité : Matériaux et Dispositifs Electroniques et Photovoltaïques, le 21 /07/2016, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou .
- [3] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/energie-solaire-exploitation>.
- [4] D M. Trung, "Elaboration de cellule solaire photovoltaïque a base de polymères conjugués étude des systèmes reticulables", thèse doctorat, Université bordeaux 1 ,2009.
- [5] N. Oleksiy, "Simulation, Fabrication et Analyse de Cellules Photovoltaïques a contacts arrières interdigités ", Thèse Doctorat, Lyon : INSA de Lyon, 2005.
- [6] N. Le Sech, "Photocathodes à base de nanotubes de carbone sur substrats semi-conducteurs de type III-V Application aux amplificateurs hyperfréquence", Thèse doctorat, école polytechnique, 2010.
- [7] Salaheddine Bensalem, « Effets de la température sur les paramètres et caractéristiques des cellules solaire », université Farhat Abbas- Setif, mémoire de magister, 2011
- [8] M. Urien, "Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible",Thèse Doctorat, Université Bordeaux I, 2008.
- [9] Othmane Benseddik, Fathi Djalous, « Etude et optimisation du fonctionnement d'un système photovoltaïque », mémoire de master, université Kasdi Marbah- Ouargala, 2012
- [10] B. Lakehal, " Etude des propriétés électriques d'une photopile à base d'une structure Schottky", mémoire Magistère, Université Batna, 2009
- [11] I. Massiot, " Vers de cellules solaires ultamines", Rapport de stage de Master 2, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, 2010.
- [12] BENSALÉM.S « Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires » mémoire magister, université FERHAT ABBAS Setif, 2011
- [13] A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5<sup>ème</sup> édition, (2010).
- [14] Synthèse et Etude des Matériaux Semi-conducteurs Quaternaires à Large Bande Interdite :  $Cu_2ZnSnS_4$ , THÈSE Présenté en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT , Par Chaouche Mouna Année : 2018, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

- [15] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nature Energy*, 2, 17032 (2017)
- [16] J. Lavery, "Quantum tunneling model of a P-N junction in silvaco", Thesis Naval postgraduate school Monterey California. 2008.
- [17] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, *Proc, 28Th European Photovoltaic Solar Energy Conference* , 2213-2217 (2013).
- [18] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).
- [19] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, 1–11 (2013).
- [20] D. Lincot, *Decouverte* N° 344-345, (2007)
- [21] Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F.Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, *44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington DC, 25-30 (2017).
- [22] Observ'ER. Baromètre du Solaire Photovoltaïque. *Systèmes Solaires*, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- [23] B. O'regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737(1991)
- [24] [WWW.Grenoble-isere.com](http://WWW.Grenoble-isere.com) , (2010)
- [25] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang, *Science*, 348 (6240), 1234-1237, (2015)
- [26] [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov) le 1/2/2018
- [27] M : BOUCHOUAREB Khireddine «Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>» mémoire magister en physique, UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE (Mohamed Boudiaf), Année universitaire 2014-2015
- [28] J. Lavery, "Quantum tunneling model of a P-N junction in silvaco", Thesis Naval postgraduate school Monterey California. 2008.
- [29] M. SLAMA Fateh «Modélisation d'un système multi générateurs photovoltaïques interconnectés au réseau électrique» mémoire magister En Electrotechnique, Université Ferhat Abbas de Sétif, Année universitaire 2011.
- [30] Le tour du monde en avion solaire. *Le Figaro* , November 2007. 18
- [31] Au Japon, le succès d'une PME lilloise dans le solaire flottant, November 2015. 18
- [32] Normandie. La première route solaire de France voit le jour, December 2016. 18

- [33] Snooz. Heli On : un chargeur solaire pour smartphone, à enrouler dans la poche ,  
November 2015. 18
- [34] Daniel Lincot, „La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire,,“, découverte n° 344  
-345 janvier - février (2007)
- [35] Loucas Tsakalakos, „Nanotechnology for photovoltaics,,“, (Livre), Taylor and Francis  
Group, LLC, (2010).
- [36] WWW. Grenoble-isere.com, (2010)
- [37] L.Mohamed. Etude de caractérisation d'un MESFET-GaAs hyperfréquence et  
application en circuit amplificateur linéaire à faible bruit (LNA) en bande étroite autour de 10  
GHZ en technologie MMIC pour les systèmes à communications rapides”, Mémoire  
magistère, Ecole normale supérieure d'enseignement technologique d'Oran. (2009)
- [38] M. AMARA, Propriétés Electroniques des Conducteurs et des Semi-Conducteurs”,  
rappels théoriques Plate-forme Matière Condensée et Cristallographie ( MCC) C.E.S.I.R.E.  
Université J.Fourier Grenoble.

## II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la **DFT**, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées [1].

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 [2].

### II.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N électrons de coordonnées  $\vec{r}_i$  et de masse  $m_e$  et chargée, et  $N_N$  noyaux de coordonnées  $\vec{R}_N$  et de nombre atomique  $Z_N$  et de masse  $m_e$ , l'équation de Schrödinger s'écrit [3] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E) = 0 \quad (\text{II. 1})$$

Où l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (\text{II.2})$$

l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\nabla_{\vec{R}_n}^2}{M_n} \quad (\text{II.3})$$

l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} \quad (\text{II.4})$$

l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons:

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \quad (\text{II.5})$$

l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux) :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \quad (\text{II.6})$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables , ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps , et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé .

### II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer :

Le noyau est constitué des protons et de neutrons ( la masse de proton est proche à celle de neutron ), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron . Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est l'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme : [3]

$$\Psi_n(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_N\}) = \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}; X\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.7})$$

Où  $\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$  et  $X\{\vec{R}_N\}$  sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés .Si on remplace l'équation (II.7) dans (II.1) on peut montrer que :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} (\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_i|} \right\} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\vec{R}_N) \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.8})$$

La fonction  $\Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre  $E_{el}(\vec{R}_N)$  pour les positions ( $R_N$ ) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^N \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\vec{R}_N) \right] X(\vec{R}_N) = E_{nuc} X(\vec{R}_N) \quad (\text{II.9})$$

Où  $E_{el}(\vec{R}_N)$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.8) et  $E_{nuc}$ , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de  $M^N$  (où  $M$  est le nombre de décompositions de l'espace, et  $N$  est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

### II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [4]

$$H_e T_e = E_e T_e \quad (\text{II.10})$$

En remplaçant l'hamiltonien  $H_e$  par son expression, la relation (I.5) devient :

$$\left[ \sum_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.11})$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ( $U_{ij} = 0$ ), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II.11) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.12})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

$\Omega_i(r_i)$  représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et  $V(r_i)$  représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons:

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots, N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^n E_i \quad (\text{II.15})$$

### II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [5,6,7]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [8]. Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a), c'est-à-dire avec  $\hbar = m = e = 1$ ,  $m$  étant la masse de l'électron et  $A$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [9], la **DFT** consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à  $N$  corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la **DFT** ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et

l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie " multi corps ". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

### II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) :

Nous savons que le formalisme de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Avec cette approximation, les électrons perdent leur identité comme étant des particules ayant des propriétés classiques, et l'on passe à une vision probabiliste. Tout se passe comme dans la transition classique d'une description microscopique du système à une autre macroscopique [10]. Elle repose sur deux théorèmes:

#### II.3.1.1 Théorème 1 :

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. Donc L'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique pour un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  [9]

$$E = E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.17})$$

Où :

$F_{\text{HK}}[\rho]$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{\text{HK}}[\rho]$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$V[\rho]$  L'interaction électron-électron.

Le but du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est pour savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental.

**II.3.1.2 Théorème 2:**

Ce théorème montre que pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnée l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_{fon}(\vec{r})$  [9]

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (II.18)$$

L'équation fondamentale du formalisme DFT selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn s'écrit sous la forme suivante :

$$u = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.19)$$

Avec  $\mu$  représente le potentiel chimique électronique du système .

Pour bien connaître comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant , il est nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [11].

**II.4 Approche de Kohn- Sham (1965) :**

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (II.20)$$

Les vecteurs propres de Kohn-Sham sont liés à la densité par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=0}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (II.21)$$

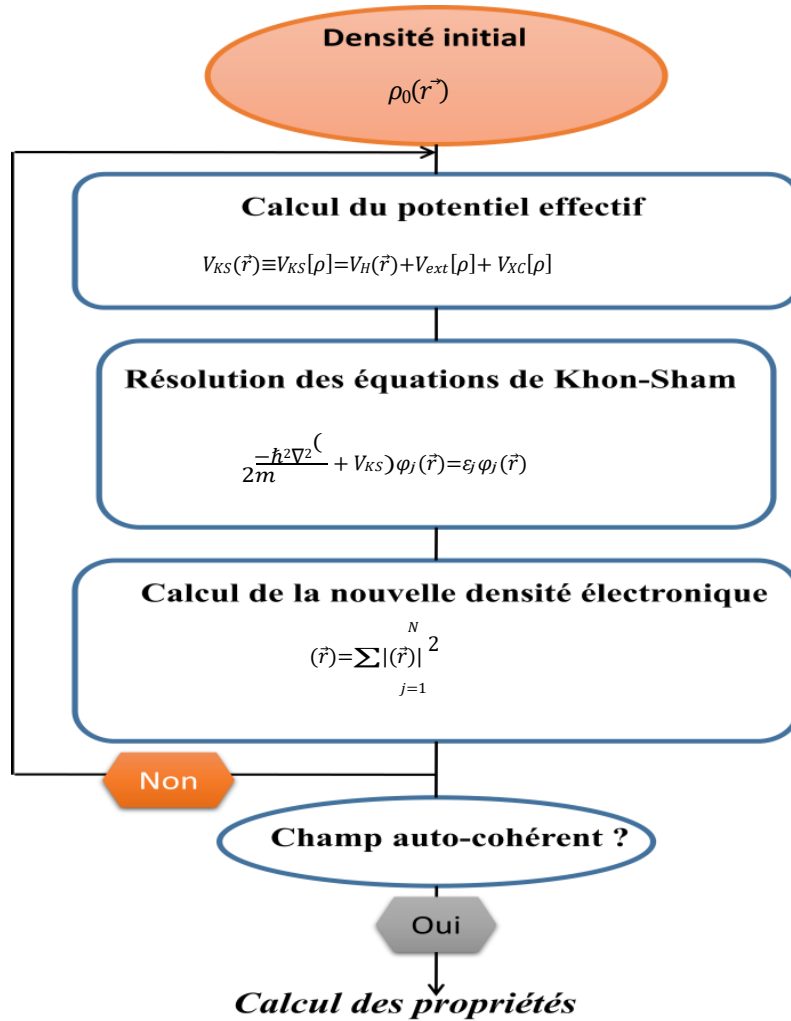


Figure II.1 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les deux équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente (self consistent) en débutant à partir d'une certaine densité initiale.

## II.5. Les fonctionnelles de la DFT :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  ont été développés dans la littérature, parmi ceux-ci on cite:

### II.5.1. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA:

En principe la **DFT** nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental,

ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie  $\epsilon_{xc}$  d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [12].

#### II.5.1.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes  $T_s[n]$  est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [13,14].

Dans un système homogène, il est bien connu que:

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (II.24)$$

Où  $n$  constante

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

$$T_s(r) = T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (II.25)$$

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

$$T_r^{lda}(r) = \int d^3 T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3 r n(r)^{5/3} \quad (II.26)$$

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

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr \quad (II.27)$$

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

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

### II.5.1.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la **LDA**, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $n(r)$ .

La plupart des corrections à la **LDA** utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}(r)$ . C'est l'approximation du gradient généralisé **GGA** (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [15]

$$T_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3 r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (\text{II.28})$$

Les différents **GGA** qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$ . La forme de **GGA** la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [10] en 1996.

### II.5.1.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [16], a été récemment publiée par Tran et Blaha [17]. Il s'agit du potentiel **mBJ** (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k. Tran et Blaha [18] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [19] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [20] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.29})$$

Avec :

la densité électronique est:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.30})$$

La densité de l'énergie cinétique est :

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

le potentiel de Becke-Roussel est :

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.32})$$

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [19] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans la dernière équation a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla \rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r}), t_{\sigma}(\vec{r})$  tandis que le terme  $b_{\sigma}(\vec{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

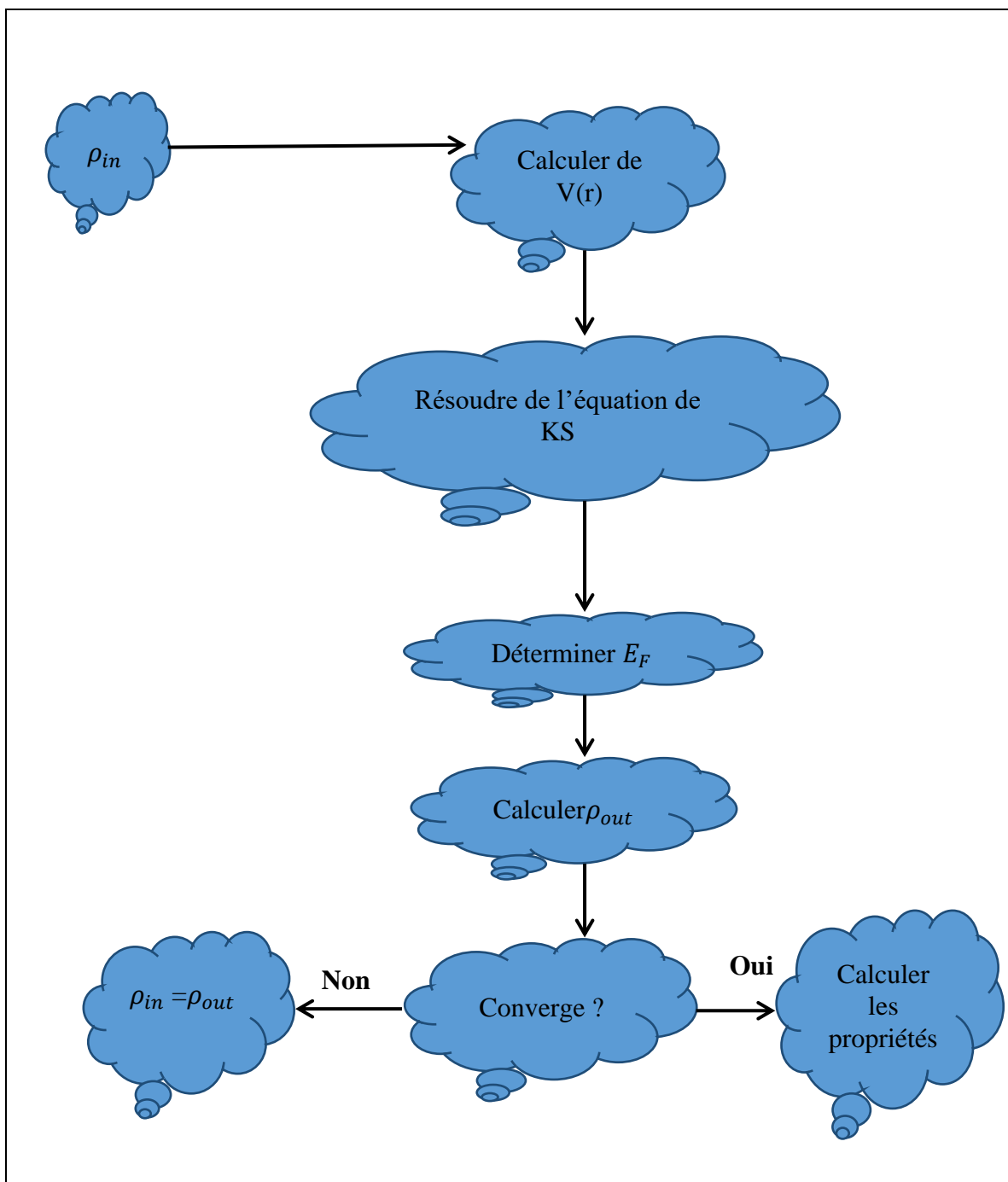
$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.33})$$

Dans l'équation (II. 34),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$  [20] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3 \vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.34})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ( $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ ),  $V$  est le volume de la cellule unitaire du système [21].

En conclusion de cette partie ,on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction . En effet , elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif . L'introduction de ce système de particules indépendante sa permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité , on doit en résoudre N.[22]



**Figure(II.2):** Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

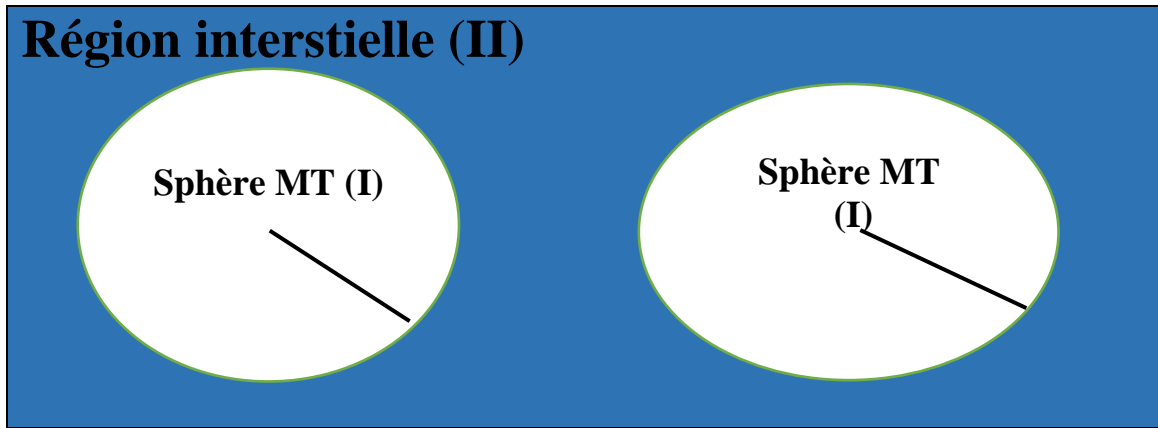
### II.6.1. Introduction:

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [23], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW..

### II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater [24] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la **DFT**. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique  $V(r)$  (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne (zéro muffin-tin):

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure (II.3)).



**Figure II.3 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

### II.6.3. La méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.35})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l' + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais la méthode LAPW entraîne une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes. Malgré cet inconvénient, les fonctions LAPW forment une base qui permet, avec une seule valeur d'énergie  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler<sup>43</sup> ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_{li}$ , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès  $N > 2$ ). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Sin gh<sup>44</sup> a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de troncature ( $E_{cut-off}$ ) des ondes planes : c'est la méthode LAPW+LO.

## II.7 Le code de calcul Wien2k :

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

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère. **SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.

**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.

**INSTGEN LAPW** : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ce si est très important pour les calculs en spins polarisés et en particulier pour les cas antiferromagnétique ; ou il est demandé d'inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer le spin des atomes non-magnétique.

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

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin. **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

**LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.

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

II.7.1. Structure du code Wien2k :

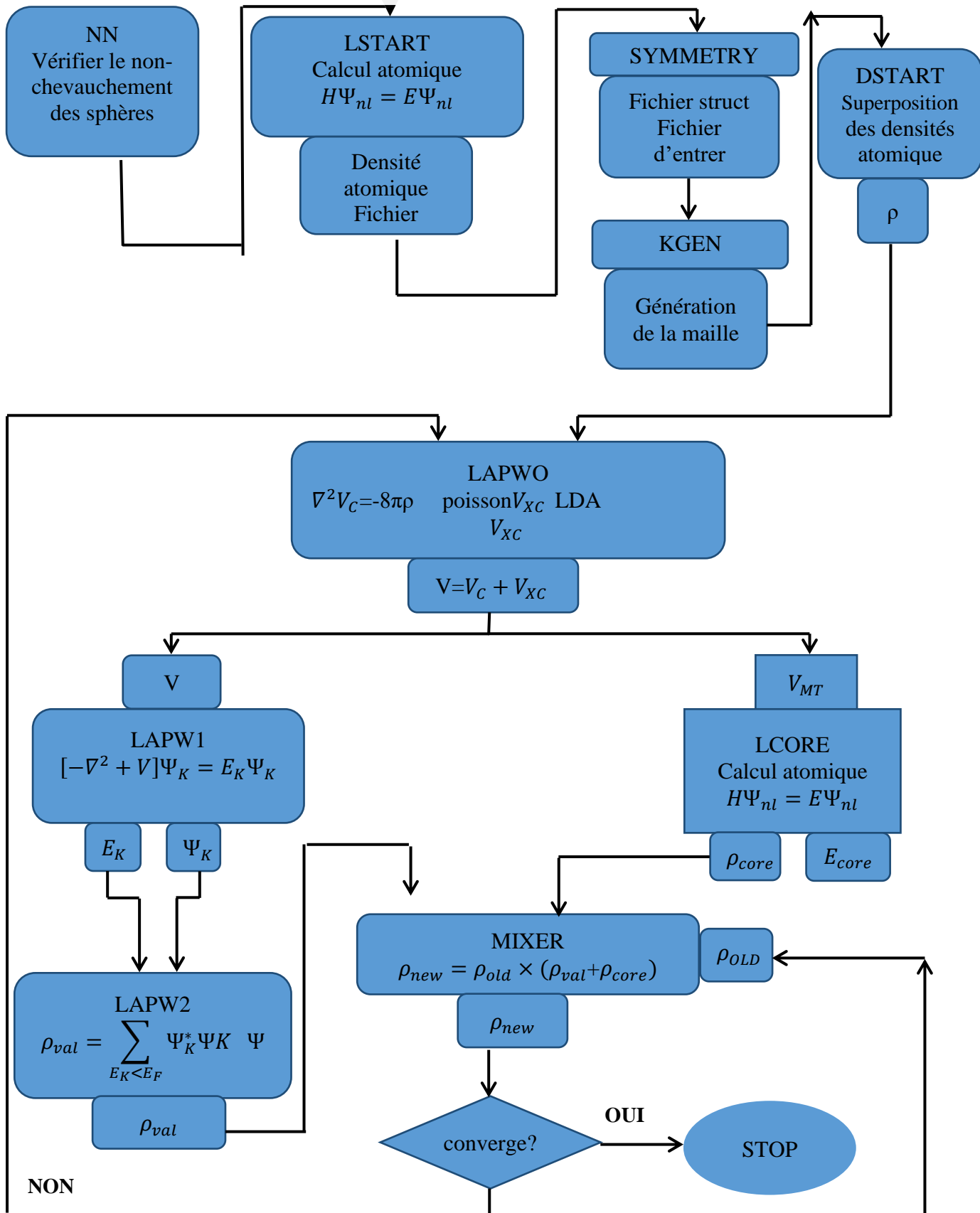


Figure (II.4): L'organigramme des programmes du code Wien2K

**Références :**

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011)
- [2] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004)
- [4] M. Bornet, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol.389 (1927) 457
- [5] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [6] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989)
- [7] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications, University of Oxford, England
- [8] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005)
- [9] P. Hehnberg et W. Kohn, Phys. Rev .B, vol. 163, p. 864, (1964)
- [10] J. Souhabi, Université Paul Verlaine de Metz, (2010).
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, 140, A1133 (1965).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- [13] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. B 34 (1986) 1017
- [14] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058
- [15] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. B 28 (1983) 4579
- [16] A.D.BeckeandE R Johnson,J.Chem.Phys.124-221101(2006).
- [17] F.TranandBlahaP,Phys.Rev. Lett.102-226401(2009).
- [18] F.Tran,BlahaP andSchwars K,J. Phy.Condens .Matter19-196208(2007).
- [19] A.D.BeckeandM. R.Roussel,Phys.Rev.A39 -3761(1989).
- [20] V.Fock,Z.Phys.61,126(1930);62,795(1930).
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951).
- [22]B.samia,"calcul de premier principe de quelques proprietes physiques de quelques alliages semi-conducteurs"these de doctorat Université Mohamed Khider de Biskra,2016
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937)

### III.1.Introduction :

Au cour de ce chapitre nous allons utiliser le code wien2k qui est appliqué aux semi-conducteurs ternaire AlGaP2 pour calculer les propriétés structurales (les paramètres du réseau) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état) de ces semi-conducteurs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA et l'approximation **mBJ** (modifie **Becke-Johnson**).

### III.2. Détail de calcul :

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 densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3].

-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).

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

- L'approximation de la densité locale (LDA: local Density Approximation) paramétrisé par **perde** et **Wang** [4].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perde**, **Burke** et **Ernzerhof** [5].
- L'approximation **mBJ** (modified **Becke-Johnson**) [6].
- Les f Comme mentionner précédemment la structure cristalline de la phase zinc-blende est défini par paramètre  $a$ , avec un groupe d'espace  $N^{\circ} 216 (P\bar{4} m2)$  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  $G_{max} = 16$  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).

Les valeurs des paramètres importants utilisés dans nos calculs ont été déterminées par des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la zone de

Brillouin ainsi que le paramètre de coupure  $R_{mt} * K_{max}$ . Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le Tableau (III-1).

Le composé	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{pionts}$	$R_{mt}(Al)$	$R_{mt}(Ga)$	$R_{mt}(P2)$
AlGaP2	GGA	9	800	2.2	2.3	1.88
	LDA	9	700	2.2	2.3	1.88

Tableau (III-1) : Notrechoix de différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé AlGaP2

### III.3. La structure cristalline du composé :

Les composés AlGaP2 cristallise dans une structure cubique simple. Dans cette structure la maille conventionnelle contient huit atomes occupant les positions suivants :  
(0, 0, 0), (1/2, 1/2,1/2) ,(pos 1(1/2 ,0, 3/4) ,pos 2 (0,1/2,1/4) : ; l'unité de longueur étant le paramètre de maille (a).

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (III-2).

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Al	Z=13	[Al]: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^3$
Ga	Z=31	[Ga]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
P	Z=15	[P]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Tableau (III-2) : Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure zinc-blende.  
La représentation schématique de la structure zinc-blende des matériaux considérés est donnée sur la Figure (III-1)

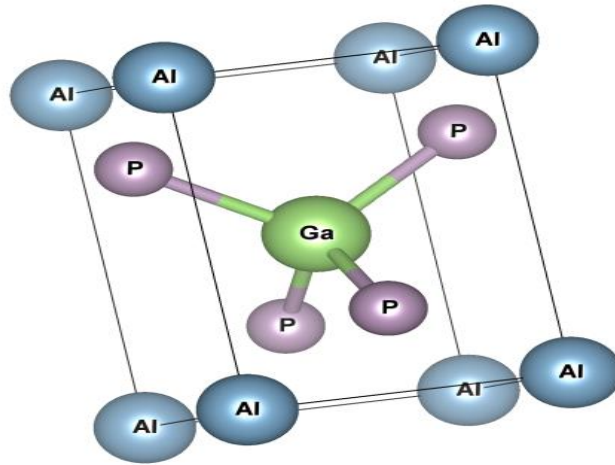


Figure (III-1) : La maille conventionnelle de la structure tetragonale simple des matériaux AlGaP2

#### III.4. Propriétés structurales de comosés AlGaP2 :

La détermination des propriétés structurales est la première étape qui nous avons effectué, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux. Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Ou :  $E$  est l'énergie totale,  $E_0$  est l'énergie à l'équilibre, ( $V$ ) est le volume de lamaille, ( $V_0$ ) est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, ( $B$ ) et ( $B'$ ) sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

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

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

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) pour GaP, GaAs et GaSb. Les paramètres de mailles ( $a$ ) sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de GaP, GaAs et GaSb dans la phase structure zinc-blende en fonction du volume.

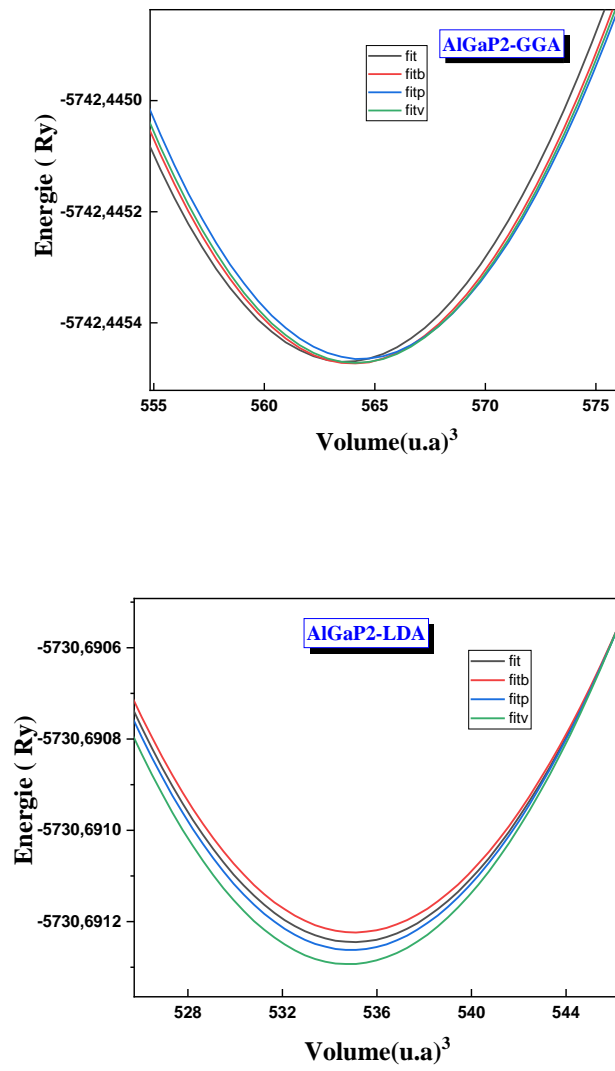
		GGA	LDA	Autre resultat
AlGaP2	$a(A^0)$	3.8962	3.8318	3.894[8]
	$B(\text{AlGaP2})$	79.6702	89.5860	
	$c'(A^0)$	5.5065	5.4101	5.500[8]
	$E_{min}(\text{Ry})$	-5742.445465	-5730.691245	/

**Tableau (III-3)** le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité De AlGaP2

Nos calculs nous ont permis de retirer les conclusions suivantes :

On a trouvé le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé de composé AlGaP2 obtenu par l'approximation GGA sont en accord avec les résultats disponibles

La variation de l'énergie de composé considère en fonction du volume ainsi que calculés par deux approximations LDA et GGA sont représentées sur le Figure (III-3)

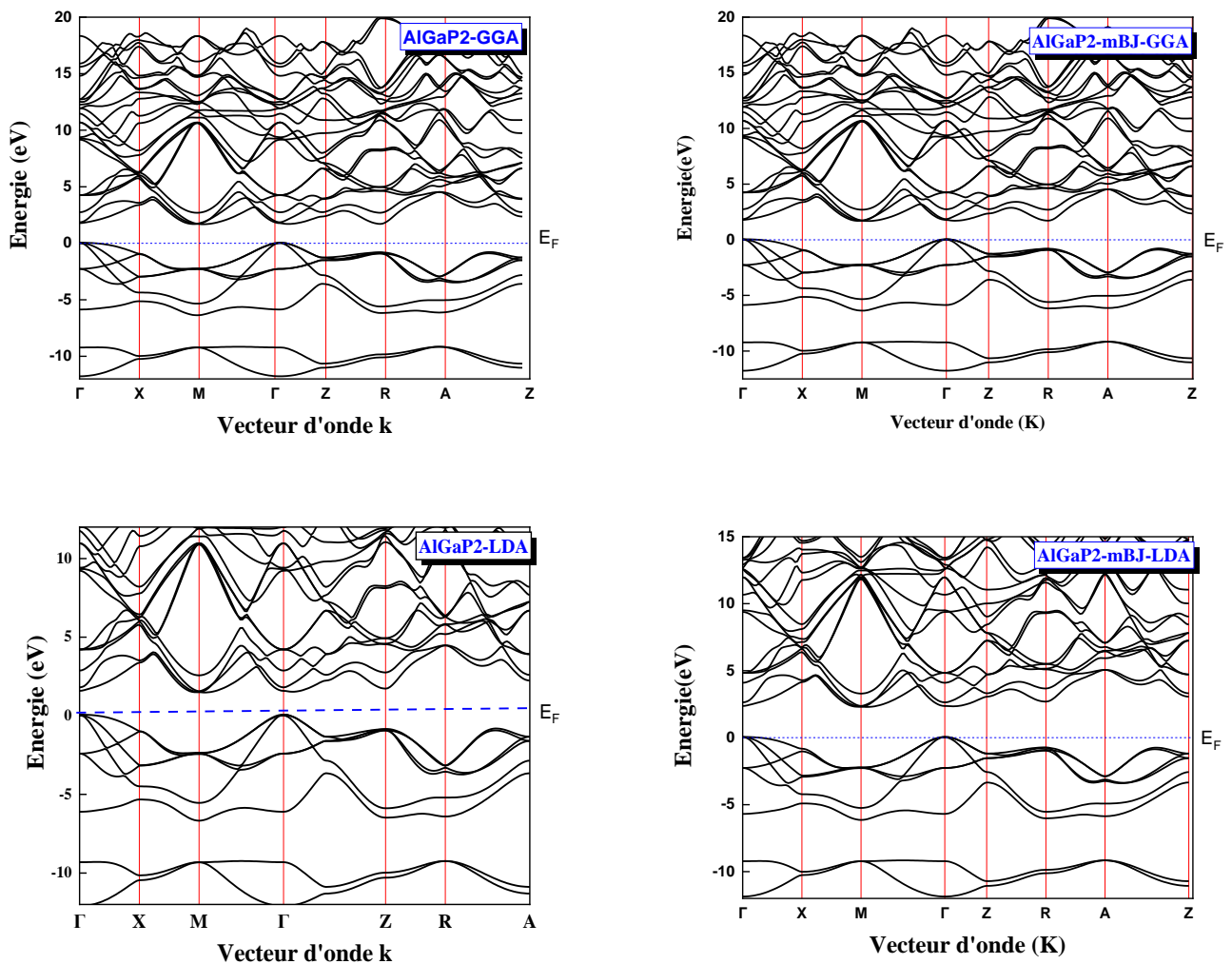


*Figure (III-2) :* La variation de l'énergie totale en fonction du volume de AlGaP2 avec les deux approximations GGA et LDA

### III.5. Propriétés électroniques :

En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$ . A partir de l'équation de dispersion  $E(K)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les gaps d'énergies ( $E_g$ ), les densités d'états et la densité de charge électronique.

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés AlGaP2 en utilisant les approximations GGA, LDA.mBJ-GGA et mBJ-LDA pour le terme exchange-corrélation. Nous avons juste représenté sur la Figure (III-4).



**Figure (III-3) :** La structure de bandes de AlGaP2 dans les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La Figure (III-3) montre que le comportement pour le composé AlGaP2 est semi-conducteur pour les tous l'approximation, montre un gap indirecte  $E_F^M$  déterminé par un minimum de la bande de conduction ( $E_C$ ) située au point M de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence ( $E_V$ ) située au point  $\Gamma$ .

on remarque que l'allure des bandes dans les deux approximations mBJGGA et mBJ-LDA reste le même que celle calculée par GGA et LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie, pour ce composé.

Nous pouvons aussi noter que l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques indirects.

- ❖ Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que les composés ont une propriété semi-conductrice.

### III.5.2. Gap énergétique :

Pour avoir une idée générale sur les transitions optiques on a étudié les gaps énergétiques des composés AlGaP2

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$ . Donc, tous les semi-conducteurs possèdent une transition directe (gap directe).

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (III-4) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Composé	Gap d'énergie en (eV)				
	GGA	LDA	mBJ -GGA	mBJ- LDA	Autre résultats
AlGaP2	<b>1.340</b>	<b>1.613</b>	<b>1.775</b>	<b>2.416</b>	<b>1.664[10]</b>

**Tableau (III-4) :** Les valeurs des gaps (eV) pour le composé AlGaP2, en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ.

On notera que nos résultats obtenus par l'approximation LDA sont mieux que la GGA.

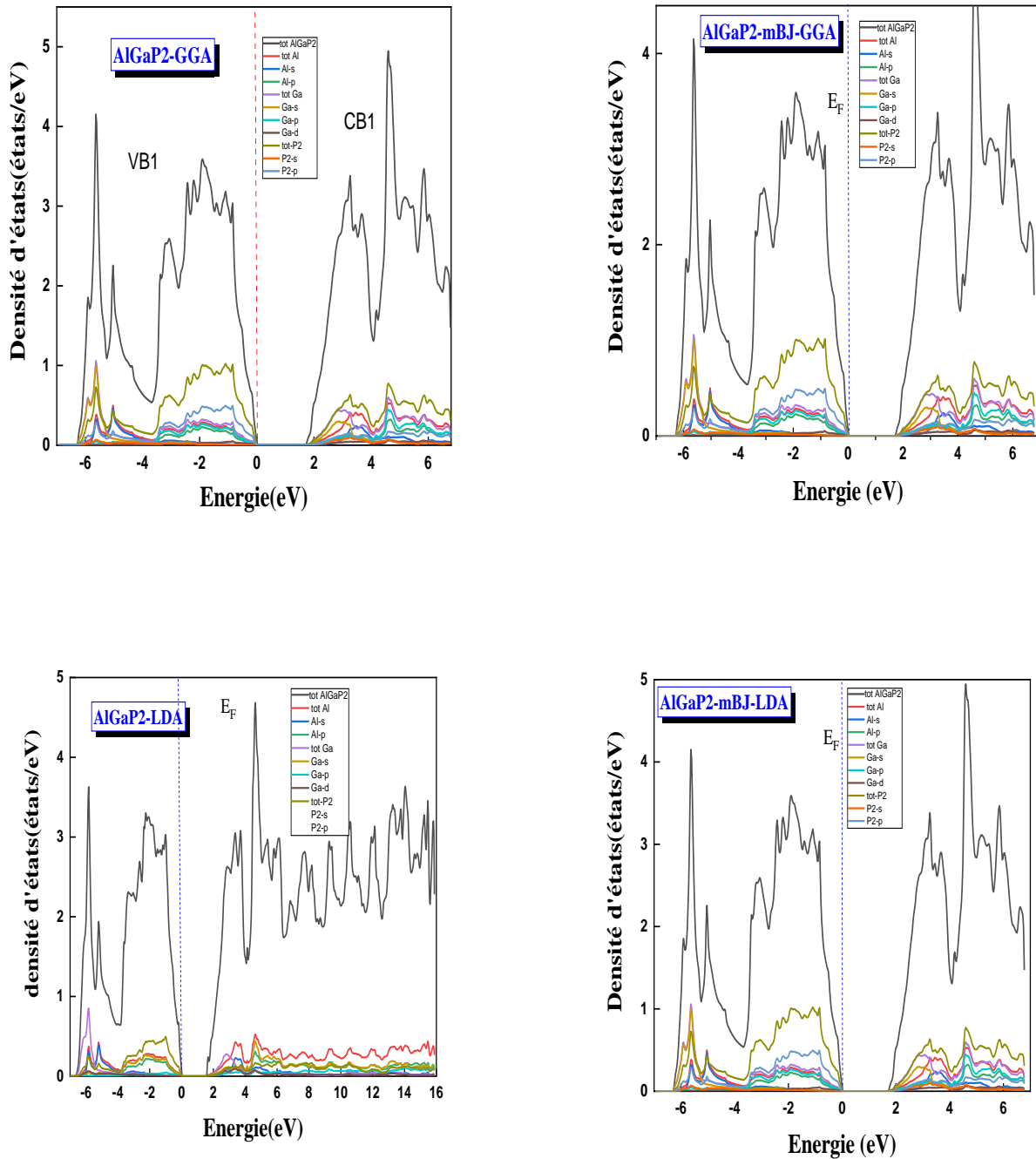
De plus, la valeur du gap calculée en utilisant l'approximation LDA est plus proche que les valeurs de gap énergétique calculées par l'approximation GGA.

Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé de la fonctionnelle modifiée de Becke et Johnson (mBJ), ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la GGA et la LDA.

### III.5.3. Les densités d'états totales et partielles (DOS) :

Après avoir étudié la structure de bande électronique des composés, on va dans ce qui suit étudier leurs densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, en non spin polarisé, afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes.

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande est son origine. On a utilisé les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour le composé AlGaP2



**Figure (III-4) :** La densité d'états totale et partielle de composé AlGaP2 obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.

La Figure (III-5), représente la densité d'états totale et partielle de AlGaP2 calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA successivement.

A travers de les Figures :

Nous pouvons distinguer, à partir de la figure, deux régions calculé par deux approximations:

- La partie VB1 entre (-7 eV et -0 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de deux atomes Al et P avec une contribution relativement faible de l'orbitale s et d des autres atomes.
- La bande de conduction CB1 entre (1.8 eV et 7 eV), principalement dominée par les orbitales p et s du deux atomes Al et P avec une faible contribution de l'orbitale s du P et l'orbitale d des autres atomes.
- La partie CB1 entre (1. eV et 0 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitales s du Ga et l'orbital p du P avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du Ga et l'orbitale s du P.
- La bande de conduction CB entre (2.2 eV et 13 eV), principalement dominée par les orbitales p et s du P avec une faible contribution de l'orbitale s du P et l'orbitale d du Ga.

**Références :**

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/ (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys. 124.221101 (2006).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. USA 30 244(1944)
- [8] <https://materialsproject.org/materials/mp-122888/>



# Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les différentes propriétés structurales et électroniques , de composé **AlGaP<sub>2</sub>** à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées **FP-LAPW** qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** . Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : **GGA** , **LDA** et **mBJ** . Pour ce fait , nous sommes intéressés à étudier les Semi-conducteurs chalcopyrite grâce à leurs intérêts technologiques et industriels .

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité , de composé **AlGaP<sub>2</sub>** qui sont obtenus par l'approximation **LDA** , sont en excellent accord avec les résultats antérieures.
- L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est indirect pour **AlGaP<sub>2</sub>** . Les valeurs calculées des bandes interdites de ce composé en utilisant **LDA** , **GGA** et **mBJ** concordent bien avec les données théoriques .
- L'approximation **mBJ** apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la **LDA** et la **GGA** .

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

## Résumé

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort .

Dans notre travail, nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du AlGaP2 au moyen de la méthode des ondes planes linéaires (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la densité des fonctions (DFT). Pour le calcul des propriétés structurales (constante de réseau et paramètre de compressibilité). La valeur de la constante de réseau obtenue à l'équilibre est cohérente avec les résultats expérimentaux disponibles.

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

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

## Abstract

In our work, we calculated the structural and electronic properties of AlGaP2 using the linear plane wave method (FP-LAPW), which is based on the density of functions (DFT) theory. For the calculation of structural properties (lattice constant and compressibility parameter). The value of the lattice constant obtained at equilibrium is consistent with the available experimental results.

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

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

## ملخص:

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية أصبح الرجوع للطاقات المتجددة ضروريا وبشكل خاص ( الطاقة الشمسية الكهروضوئية ) .

قمنا في مذكرتنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية للمركب AlGaP2 بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT). وقد استعملنا كثافة الموقع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون تبادل-الارتباط (XC) من اجل حساب الخواص البنيوية ( ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية). قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.

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

**الكلمات المفتاحية:** أنصاف النواقل، GGA، LDA، (FP-LAPW)، mBJ، DFT، WIEN2K، خلايا كهروضوئية