

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Technologie

DEPARTEMENT : Electronique

N° : ME/2023



FILIÈRE : Electronique

OPTION : Microélectronique

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

BOUDRAI Souad et OUADAH Khadidja

THÈME

Etude des propriétés physiques du matériau
Mg₃ZnO₄ par la méthode FP-LAPW

Soutenu devant publiquement le jury composé de : 25 Juin 2023

Prof. BENNACER Hamza	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Dr. GHELLAB Torkia	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur
Dr. HADJAB Moufdi	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur

Année universitaire : 2022 /2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents
qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous
mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma
reconnaissance et ma gratitude.

A mes frères ammar, hamza, rafaâ, amine.

A mes sœurs amira, malika, salsabile.

et grande famille **BOUDRAI**.

A mes amis hadil, Khadidja.

A tous mes amis,

A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à
maintenant surtout les enseignants du département
electronique.

BOUDRAI Souad

Dédicace

Je dédie ce mémoire

À mes très chers parents pour leurs soutient morale et financier, pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés dans les moments les plus ardu.

A mes frères et mes sœurs et mes proches Pour leurs appuis

*Et a toute la famille **Ouadah** et **Zouaoui***

Un grand merci à tous les enseignants et les chercheurs qui ont contribué à mon apprentissage et à mon développement tout au long de ces années.

A tous mes amis et toute ma promotion, et en particulier : Zineb, Loubna, Souad,

Hadil, Manel, Noura, Hayfa, Chames, Lydia ...

Ouadah Khadidja

Remerciements

*Nous remercions en premier lieu ALLAH de nous
Donner la santé et la patience pour avoir terminé ce modeste
travail.*

*Nous tenons évidemment à débiter ces remerciements mon
encadreur Monsieur*

***Dr. Hadjab Moufdi** qui a bien voulu nous encadrer*

Et pour ses conseils précieux, sa disponibilité et sa patience.

*Nous remercions également tous les membres de jury : Prof.
Bennacer Hamza et Dr. Ghellab Torkia, qui ont accepté d'examiner
et de juger ce modeste travail.*

*Nous tenons également à remercier tous ceux qui ont participé de
près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*Nous souhaitons également remercier tous les enseignants ayant
assuré nos années d'étude et notre travail.*

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	iii
Liste des symboles et abréviations	vi
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	x
Introduction générale	1
Chapitre I. Concepts de base sur la méthode de calcul	
I.1. Introduction	6
I.2. Equation de Schrödinger	6
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
I.4. L'approximation de Hartree	8
I.5. L'approximation de Hartree -Foc	9
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	10
I.6.2. Les équations de Kohn-Sham	11
I.7. Différents types de fonctionnelles	12
I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	13
I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.7.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)	14
I.7.4. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ)	14
I.8. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW	16
I.8.1. Préface	16
I.8.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
I.8.3. Principe de la méthode LAPW	18
I.8.4. Concept de la méthode FP-LAPW	19
I.9. Code Wien 2K	19
I.10. Conclusion	22
I.11. Références bibliographiques du Chapitre I	23
Chapitre II. Généralités sur le matériau MgZnO et ses applications dans les cellules photovoltaïques	
II.1. Introduction	26
II.2. Historique de l'énergie photovoltaïque	26
II.3. Cellule photovoltaïque	27
II.4. L'effet photovoltaïque	27
II.5. Rendement	28
II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	28
II.7. Module photovoltaïque	29
II.7.1. Association des cellules photovoltaïques en série	29
II.7.2. Association des cellules photovoltaïques en parallèle	29
II.8. Les différentes générations de cellules photovoltaïques	29
II.8.2. Les cellules de 2 ^{ème} génération : couches minces "thin films"	30
II.8.3. Les cellules de 3 ^{ème} génération : Multijonction, concentrations	31
II.9. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque	32
II.9.1. Le courant de court-circuit I_{cc}	32
II.9.2. Tension de circuit-ouvert V_{oc}	32

II.9.3. Le facteur de forme FF	33
II.9.4. Le rendement de conversion η	33
II.9.5. Puissance maximale d'une cellule PV	33
II.10. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire	34
II.10.1. Avantages	34
II.10.2. Inconvénients	34
II.11. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	35
II.12. Propriétés générales des TCO	36
II.13. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs TCO	36
II.14. Applications des oxydes transparents conducteurs	37
II.15. Les matériaux MgZnO	37
II.16. Les Propriétés structurales de MgZnO	37
II.17. Les Propriétés électroniques de MgZnO	38
II.18. Les Propriétés optiques de MgZnO	39
II.19. Les Propriétés thermoélectriques de MgZnO	40
II.20. Les propriétés élastiques de MgZnO	41
II.21. Les applications des propriétés de MgZnO	42
II.22. Les enjeux et perspectives de MgZnO	43
II.23. Conclusion	43
II.24. Références bibliographiques du Chapitre II	45
Chapitre III. Résultats et discussion	
III.1. Introduction	48
III.2. Détails de calcul	48
III.3. Les propriétés structurales de Mg ₃ ZnO ₄	48
III.4. Propriétés électroniques	53
III.4.1. La structure de bandes	53
III.4.2. La densité d'états (DOS)	55
III.5. Propriétés optiques	56
III.5.1. Fonction diélectrique	56
III.5.2. l'indice de réfraction	57
III.5.3. Le spectre de réflectivité	58
III.5.4. Le coefficient d'absorption	59
III.5.5. La conductivité optique	60
III.5.6. La fonction de perte d'énergie	60
III.6. Propriétés élastiques	62
III.6.1. Les constants élastiques	62
III.6.2. Anisotropie élastique	64
III.6.3. Calcul de la température de Debye	65
III.7. Propriétés thermodynamiques	66
III.7.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	67
III.7.3. Effet de la température et de la pression	68
III.7.4. Volume de réseau	68
III.7.5. le module de compressibilité	69
III.7.6. La capacité calorifique à volume constant C _v	71
III.7.7. La capacité calorifique à pression constante C _p	71

	III.7.8. L'entropie du système S	72
	III.7.9. Coefficient de dilatation thermique α	73
	III.7.10. La température de Debye θ_D	75
III.8.	Conclusion	77
III.9.	Références bibliographiques du Chapitre III	79
	Conclusion générale	80

A. Abréviations les plus couramment utilisées

- DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
- LDA : L'approximation de la densité locale.
- GGA : L'approximation du gradient généralisé.
- PBEsol-GGA : version améliorée de la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)
- mBJ : le potentiel modifié de *Becke-Johnson*.
- FP-LAPW : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
- RMT : rayon Muffin Tin.
- PV : photovoltaïques.
- FF : Le facteur de forme.
- η : Le rendement.
- TCO : Les oxydes transparents conducteurs.
- CdO : Couches d'oxyde de cadmium.
- K_{MAX} : le vecteur d'onde de coupure.
- G_{MAX} : paramètre de coupure des ondes planes.
- DOS : Densité d'états.
- Pw: Onde plane (Plane Wave)
- Z_B : Zone de Brillouin (Brillouin zone)
- EOS: Equation d'état (Equation of state)

B. Liste des symboles

- E : l'énergie totale du système
- Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)
- \hat{H} : son Hamiltonien.
- e : la charge de l'électron.
- m : la masse de l'électron.
- H_e : l'Hamiltonien électronique.
- φ_{HF} : la valeur d'hamiltonien.
- ρ_0 : densité de l'état fondamental.
- μ : Le potentiel chimique.
- T_0 : L'énergie cinétique des électrons non interactifs.
- V_H : le terme de Hartree d'interaction coulombienne.
- V_{xc} : le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.
- V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.
- T_0 : l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,
- V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite travers leur densité de charge),
- V_{xc} : une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation
- V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.
- c : est un nombre fractionnaire réel
- E_x^{BR} : c'est l'énergie potentielle d'échange de *Becke*(BR)
- $\tau_\sigma(r)$: c'est la densité d'énergie cinétique.

- $\rho_{\sigma}(r)$: c'est la densité électronique.
- γ : constant avec une valeur de -0.012 ($\beta = 1.023\sqrt{a_0}$)
- $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}$ m
- I_{ph} : Photo courant produit [A].
- I_{out} : Courant fournie par la cellule [A].
- V_{out} : Tension aux bornes de la jonction [V].
- R_s : Résistance série [Ω].
- R_{sh} : Résistance shunt (ou parallèle) [Ω].
- q : Charge de l'électron = 1.602×10^{-19} Coulomb.
- k : Constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K.
- T : Température effective de la cellule [Kelvin].
- I_{sa} : courant de saturation [A].
- S : la surface de la cellule (en m²).
- E : l'éclairement (en W/m²).
- P_{max} : La puissance fournie par la cellule PV.
- V_{co} : La tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule PV [V].
- I_{cc} : L'intensité de court-circuit débitée par la cellule PV [A].
- V_{ocN_s} : Somme des tensions en circuit-ouvert en série [V].
- I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série [A].
- N_s : Nombre des cellules en série.
- I_{ccN_p} : Sommes des courants en court-circuit en parallèle [A].
- I_{ccN_s} : Courant de court-circuit des cellules en série [A].
- N_s : Nombre des cellules en parallèle.
- Q : Le facteur de qualité.
- σ : conductivité électrique.
- A : coefficient d'absorption.
- r : résistance carré [Ω].
- T : transmission totale dans le visible
- R : réflectivité totale dans le visible [Ω].
- d : épaisseur du film.
- q : l'électron.
- ρ : La résistivité.
- N_c : concentration critique.
- E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .
- V_0 : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$
- B : le module de compressibilité.
- B' : la dérivée du module de compressibilité B .
- a_0, b_0 et c_0 : les paramètres d'équilibre.
- A et c : paramètres de réseau.
- u : le paramètre interne.
- $V_{optimisé}$: Le volume de la maille optimisé.
- c/a : le rapport de paramètres de réseaux.
- A_U : Indice universel (Universal Index)
- A_G : Indice de l'anisotropie en cisaillement (Index of shear anisotropy)
- E_g : Bande interdite (Energy band gap)

- θ_D : la température de Debye
- V_m : la vitesse moyenne
- V_l : La vitesse de propagation longitudinale
- V_t : la vitesse transversale
- E_{sta} : l'énergie statique
- F_{vib}^* : l'énergie libre vibrationnelle
- F_{el}^* : l'énergie électronique hors équilibre
- P_{sta} : la pression statique
- P_{th} : la pression thermique
- ω_D : la fréquence de Debye
- B_T : le module de compressibilité isotherme
- C_V : La capacité calorifique
- C_p : La capacité calorifique
- S : L'entropie du système
- α : Coefficient de dilatation thermique

Figure I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	12
Figure I.2	Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin (S) de rayon RMT et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW	17
Figure I.3	L'organigramme des programmes du code Wien2k	21
Figure II.1	Schéma d'une jonction PN	27
Figure II.2	Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque	28
Figure II.3	Cellules identiques en série	29
Figure II.4	Cellules identiques en parallèle	30
Figure II.5	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	32
Figure II.6	Caractéristique I-V avec le point de puissance maximale	34
Figure II.7	Evolution du nombre de publications traitant les TCO d'après la base des données Sciencedirect depuis 1998 à 2022	35
Figure II.8	Présentation graphique de la structure Rocksalt Mg_3ZnO_4	38
Figure III.1	Structure cristalline (conventionnelle) des composés Mg_3ZnO_4	49
Figure III.2	Énergie totale calculée en fonction du volume cellulaire unitaire pour Mg_3ZnO_4 dans LDA, PBEsol-GGA et WC-GGA	51
Figure III.3	Représentation graphique de la première zone de Brillouin.	53
Figure III.4	Structure de bande calculée pour Mg_3ZnO_4 dans le cadre de la mBJ-LDA.	54
Figure III.5	Densité d'états totale (a) et partielles (b, c et d) calculées pour le composé ternaire Mg_3ZnO_4 en utilisant l'approximation mBJ-LDA.	55
Figure III.6	La partie imaginaire de la fonction diélectrique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA	56
Figure III.7	La partie imaginaire de la fonction diélectrique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA	57
Figure III.8	L'indice de réfraction $n(\omega)$ de Mg_3ZnO_4 utilisant en mBJ-LDA.	58
Figure III.9	La réflectivité optique $R(\omega)$ de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.	59
Figure III.10	Le coefficient d'absorption $a(\omega)$ des Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.	60
Figure III.11	La conductivité optique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.	61
Figure III.12	La fonction de perte d'énergie de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.	61
Figure III.13	La variation du volume de réseau en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	69
Figure III.14	La variation du module de compressibilité en fonction (a) de la température et de (b) la pression calculée par GGA	70
Figure III.15	La variation de la capacité calorifique à volume constant CV en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	72
Figure III.16	La variation de la capacité calorifique à pression constant Cp en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA	73
Figure III.17	La variation de l'entropie S en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	74
Figure III.18	La variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	75
Figure III.19	La variation de la température de Debye en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA	76

Tableau III. 1	Les positions atomiques (coordonnées fractionnaires) de Mg_3ZnO_4 .	49
Tableau III. 2	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA et la GGA du composé ternaire Mg_3ZnO_4 .	52
Tableau III. 3	Bande interdite calculée pour Mg_3ZnO_4 .	54
Tableau III. 4	Valeurs des constantes statiques ; $\varepsilon_1(0)$, $R(0)$ et $n(0)$.	69
Tableau III. 5	Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), les modules de cisaillement (G_V , G_R , G_H), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A_1), la température de fusion T_{melt} , les modules de Young (E_V , E_R , E_H), les coefficients de Poisson (σ_V , σ_R , σ_H), et le rapport BH/GH pour le Mg_3ZnO_4	64
Tableau III. 6	Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (v_t , v_l), la vitesse moyenne du son (v_m), et la température de Debye Θ_D de Mg_3ZnO_4 .	65
Tableau III. 7	Paramètres thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique α ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (C_v et C_p en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	77

Introduction générale

Les énergies renouvelables sont devenues une priorité mondiale en raison de leur rôle essentiel dans la transition vers un avenir énergétique durable et la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Ces sources d'énergie propres, telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et biomasse, offrent une alternative viable aux combustibles fossiles épuisables et polluants. Cependant, pour maximiser l'efficacité et l'utilisation de ces sources d'énergie renouvelable, il est crucial de développer des matériaux innovants qui répondent aux exigences technologiques et améliorent les performances des systèmes énergétiques.

Dans ce contexte, le matériau Mg_3ZnO_4 joue un rôle prometteur. Il s'agit d'un oxyde conducteur transparent (TCO) qui présente une conductivité électrique élevée et une transparence optique dans la région visible du spectre électromagnétique. Cette combinaison de propriétés en fait un candidat attrayant pour diverses applications dans le domaine des énergies renouvelables. La problématique qui se pose est la suivante :

- Comment le Mg_3ZnO_4 peut-il contribuer à l'amélioration et à l'efficacité des technologies d'énergie renouvelable ?
- Quel rôle joue-t-il dans la conversion et l'utilisation de ces sources d'énergie propres ?

Pour répondre à cette problématique, il est nécessaire d'étudier les propriétés spécifiques du Mg_3ZnO_4 en termes de conductivité électrique, de transparence optique, de stabilité et de compatibilité avec les autres matériaux utilisés dans les dispositifs d'énergie renouvelable. De plus, il est important de comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent les performances du Mg_3ZnO_4 dans ces applications.

En explorant la relation entre les énergies renouvelables et le Mg_3ZnO_4 , nous pouvons identifier les avantages potentiels de ce matériau dans des domaines tels que les cellules solaires, les éoliennes, les capteurs solaires thermiques, les dispositifs de stockage d'énergie, etc. Comprendre comment le Mg_3ZnO_4 peut améliorer l'efficacité, la stabilité et la durabilité de ces technologies nous permettra de développer des solutions plus avancées et plus durables pour notre avenir énergétique.

Ainsi, cette étude vise à explorer la relation entre les énergies renouvelables et le Mg_3ZnO_4 en analysant ses propriétés structurales, optoélectroniques et ses performances dans les applications liées à l'énergie renouvelable. En identifiant les défis et les opportunités associés à l'utilisation du Mg_3ZnO_4 , nous pourrions proposer des améliorations et des solutions pour promouvoir l'utilisation efficace des énergies renouvelables dans notre société.

Pour cela nous avons organisé le travail en 3 chapitres ;

Le premier chapitre est consacré à la méthode DFT, une approche théorique puissante utilisée pour étudier les propriétés électroniques, structurales et thermodynamiques des matériaux.

Nous commencerons par expliquer les principes fondamentaux de la DFT, en mettant l'accent sur son utilisation dans la description du comportement électronique des matériaux. Nous discuterons des équations et des concepts clés de la DFT, tels que la densité électronique, le potentiel d'échange-correlation et les approximations utilisées pour résoudre ces équations. Ensuite, nous présenterons en détail la méthode FP-LAPW, qui est une approche spécifique de la DFT utilisée pour les matériaux solides. Nous discuterons des avantages de cette méthode, notamment sa capacité à prendre en compte les effets de la relativité et à traiter les problèmes d'interfaces et de défauts. Nous aborderons également les limitations et les challenges associés à la méthode FP-LAPW.

Ce rapport se concentre sur le chapitre 2, qui explore les cellules photovoltaïques, leur technologie et les matériaux utilisés, en mettant en évidence le matériau Mg_3ZnO_4 , ses propriétés et ses applications dans ce contexte.

Le chapitre 2 est consacré aux cellules photovoltaïques, des dispositifs qui convertissent directement l'énergie lumineuse en électricité à l'aide de l'effet photovoltaïque. Ces cellules sont essentielles dans le domaine de l'énergie solaire, car elles offrent une source d'énergie renouvelable et propre. Dans ce chapitre, nous explorerons en détail la technologie des cellules photovoltaïques, en commençant par une présentation des principes fondamentaux de l'effet photovoltaïque et de la génération de courant électrique à partir de la lumière solaire. Nous discuterons des différents types de cellules photovoltaïques, tels que les cellules à base de silicium, les cellules à couches minces et les cellules organiques.

Ensuite, nous introduirons le matériau Mg_3ZnO_4 , un semi-conducteur à large bande interdite qui présente des propriétés intéressantes pour les applications photovoltaïques. Nous examinerons les caractéristiques structurelles de Mg_3ZnO_4 ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour sa synthèse. Ensuite, nous nous concentrerons sur les propriétés physiques et chimiques de ce matériau, en mettant en évidence sa conductivité électrique, sa stabilité chimique, sa transparence à la lumière et ses propriétés de transport de charge. Nous discuterons également des différentes applications de Mg_3ZnO_4 dans le domaine des cellules photovoltaïques, telles que son utilisation comme matériau pour les couches actives, les couches de transport de charge et les contacts électriques.

L'objectif de ce chapitre est de fournir une compréhension approfondie de la technologie des cellules photovoltaïques, en mettant en évidence le rôle des matériaux, et en particulier du matériau Mg_3ZnO_4 , dans leur fonctionnement. En combinant les connaissances sur les cellules photovoltaïques et les propriétés spécifiques de Mg_3ZnO_4 , nous espérons mettre en évidence les

avantages et les possibilités offertes par ce matériau dans le domaine de l'énergie solaire et contribuer ainsi à l'avancement des technologies photovoltaïques durables.

Le dernier chapitre de cette thèse englobe les résultats de simulation numérique des cellules photovoltaïques à hétérojonction basées sur des matériaux semi-conducteurs de type I-VII. Pour cela. Les propriétés structurales de Mg_3ZnO_4 et Propriétés électroniques, La densité d'états (DOS) et Propriétés optiques, Propriétés élastiques, Propriétés thermodynamiques.

Enfin, on terminera par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, avec quelques suggestions d'extension possible à nos travaux de recherche.

Chapitre I

Concepts de base sur la méthode de calcul

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont profondément concernées par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques qui interagissent. Cette notion est bien établie depuis le développement de la mécanique quantique [1]. Cela a conduit à la réalisation que presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées à l'aide d'outils de calcul appropriés pour résoudre les problèmes spécifiques de la mécanique quantique. Cependant, le système complexe de N corps constitué d'électrons et de noyaux rend l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, voire impossible à résoudre directement. Différentes méthodes ont été proposées pour aborder ce problème, mais celle qui a connu le plus de succès et qui est devenue la plus largement utilisée est la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). Grâce à la DFT, il devient possible de décrire le système de particules (noyaux et électrons) à partir de données fondamentales telles que le paramètre du réseau. L'objectif principal de la DFT est de substituer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Avec N représentant le nombre total de particules du système, la densité électronique ne dépend que de trois variables, ce qui la rend plus facile à traiter tant sur le plan mathématique que conceptuel. Le principe de la DFT réside dans la reformulation du problème quantique à N corps en un problème à un seul corps (ou éventuellement à deux corps si l'on tient compte des problèmes de spin), en utilisant la densité électronique comme paramètre. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique unique de l'état fondamental du système détermine complètement les valeurs moyennes des observables, telles que l'énergie [2].

Dans ce chapitre, nous aborderons de manière concise les principes fondamentaux de la DFT, puis nous examinerons en détail les différentes approximations nécessaires pour l'appliquer concrètement. Enfin, nous expliquerons brièvement comment la DFT est mise en œuvre dans le code Wien2K, en soulignant les paramètres qui influencent la précision des résultats.

I.2. Equation de Schrödinger

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Pour introduire ce formalisme, il est essentiel de commencer par présenter l'équation de Schrödinger exacte, qui est une équation à plusieurs corps. Cependant, cette équation complexe nécessite des simplifications ultérieures afin de pouvoir être résolue. Ainsi, en mécanique quantique, l'approche de résolution de ce problème à plusieurs corps consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3, 4] :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_I) = i \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_I, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

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

H_T : L'hamiltonien totale, associe à un système possédant plusieurs particules en interaction.

R_I : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

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

$$H_T \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I - \vec{r}_i) \quad (\text{I.2})$$

Où E représente l'énergie totale du système.

Le problème global peut être formulé sous la forme d'une équation de mouvement pour l'ensemble des particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal, dans sa version non relativiste, est déterminé par les forces électrostatiques d'interaction, à savoir l'attraction ou la répulsion en fonction de la charge des particules (ions, électrons) [5].

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

Dans laquelle les termes de l'équation (I.3) correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons (m_e : est la masse d'électron) :

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

L'énergie cinétique des noyaux (M_n : est la masse de noyau) :

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

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

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

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

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

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

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

Pour un système comprenant M atomes et N électrons, le problème à résoudre est celui de N+M particules en interaction coulombienne. Par exemple, un solide typique peut avoir environ 10^{25} électrons de valence en interaction mutuelle et se déplaçant dans le champ coulombien d'environ 10^{24} noyaux ioniques qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour être résolue analytiquement. Par conséquent, il est nécessaire de considérer différents niveaux d'approximation. Les trois niveaux d'approximation principaux couramment utilisés sont les suivants [6] :

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

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Cette hypothèse est justifiée par la masse supérieure des noyaux par rapport à celle des électrons, ce qui entraîne des vitesses beaucoup plus élevées pour ces derniers. Ainsi, on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux (T_n) et considérer l'énergie potentielle entre les noyaux (V_{n-n}) comme une constante qu'on peut choisir comme nouvelle origine d'énergie [7]. L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique : $H_e = T_e + T_{e-e} + V_{n-e}$

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

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

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.12})$$

I.4 .L'approximation de Hartree

En 1928, Hartree [8] propose une approximation basée sur le concept d'électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation ni spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

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

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

Avec :

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

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

I.5. L'approximation de Hartree -Fock

L'approximation de Hartree-Fock [9] consiste à remplacer un système à N électrons par N systèmes à un seul électron. Chaque électron se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposés fixes) et les autres électrons. Cette méthode repose sur l'approximation orbitale, qui implique d'écrire la fonction d'onde à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i , chacune dépendant des coordonnées d'un seul électron. Pour tenir compte du spin électronique, on introduit une fonction de spin qui peut être développée à partir de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s , valant $\pm \frac{1}{2}$.

Un spin orbital est formé par le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin. Cependant, cette description de la fonction d'onde à N électrons ne respecte pas le principe de Pauli, qui exige que la fonction d'onde d'un système poly électronique soit antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électroniques est symétrique sous une seule permutation. Pour résoudre cette contrainte, on utilise la description de la fonction d'onde à l'aide d'un déterminant de Slater, construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [10].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde.

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

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

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

$$V_X\Psi(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i^*(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(r) \quad (\text{I.17})$$

L'approximation de Hartree-Fock est généralement considérée comme fiable et produit de bons résultats en physique moléculaire. Cependant, lorsqu'il s'applique aux métaux, cette méthode est en désaccord avec les observations expérimentales [11]. En effet, on observe expérimentalement que la densité d'états d'un métal devrait être nulle à la surface de Fermi, ce qui

est en contradiction directe avec les résultats obtenus par l'approximation de Hartree-Fock. Cette discordance met en évidence l'importance d'un phénomène physique essentiel qui est négligé dans la théorie de Hartree-Fock : la corrélation électronique.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), comme son nom l'indique, repose sur l'utilisation de la densité électronique comme fonction fondamentale, contrairement à la méthode de Hartree [12] et Hartree-Fock [13] qui utilisent la fonction d'onde. En réalité, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi, qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, en représentant son énergie cinétique à l'aide d'une fonctionnelle de cette grandeur [14]. Cependant, cette approche présentait une précision inférieure à celle de Hartree-Fock en raison de l'absence du terme d'échange-corrélation de Dirac [15]. Pour améliorer cette théorie, on a ajouté à la modélisation de Thomas et Fermi une fonctionnelle d'échange d'énergie basée sur la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique faisait toujours défaut dans cette nouvelle approche.

I.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [16].

1. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système, et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit [17] :

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

Où :

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

$F[\rho(\vec{r})]$: Est une fonctionnelle de la densité $\rho_0(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

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

Où :

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

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: (La répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation.

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

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

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

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

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

I.6.2. Les équations de Kohn-Sham

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

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

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.22})$$

Où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

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

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

V_{ext} : L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

Le terme "Hartree" et celui de "l'énergie cinétique" jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants pour traiter l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors [19] :

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

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

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

Alors l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations [16].

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{I.25})$$

Alors :

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

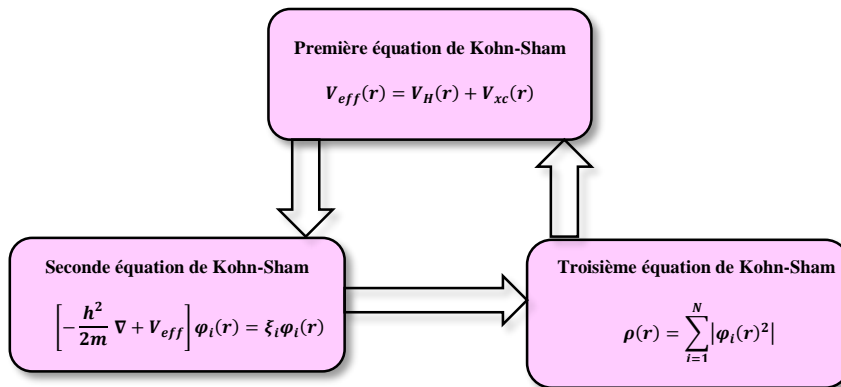


Fig. I.1. Interdépendance des équations de Kohn-Sham [20].

I.7. Différents types de fonctionnelles

En effet, la DFT est une méthode théorique qui permet de calculer l'énergie d'un système électronique à partir de la densité électronique. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui décrit les interactions entre les électrons, reste difficile à évaluer exactement.

Il existe plusieurs classes d'approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation en DFT, chacune avec ses avantages et ses inconvénients. Les trois classes les plus couramment utilisées sont [21] :

1. Les fonctionnelles locales : Elles sont basées sur la densité électronique locale et sont relativement simples à implémenter. Elles incluent la fonctionnelle de Thomas-Fermi, la fonctionnelle de densité locale (LDA) et la généralisation gradient (GGA).
2. Les fonctionnelles semi-locales : Elles prennent en compte la densité électronique locale ainsi que son gradient, ce qui améliore l'exactitude des calculs par rapport aux fonctionnelles locales. Elles incluent la fonctionnelle de densité généralisée (GGA) avec des corrections semi-locales (SOGGA, BLYP, etc.) et la fonctionnelle de densité méta-GGA.
3. Les fonctionnelles non-locales : Elles prennent en compte des propriétés non-locales de la densité électronique, comme la polarisation et la réponse linéaire du système, pour une plus grande précision. Elles incluent les fonctionnelles de Hartree-Fock (HF) et hybrides (B3LYP, PBE0, etc.), ainsi que les fonctionnelles de dispersion pour prendre en compte les interactions de Van Der Waals.

Il est important de noter que chaque classe de fonctionnelles présente des avantages et des limites, et le choix de la fonctionnelle dépend souvent du système étudié et des propriétés que l'on cherche à calculer.

I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante [22] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.27})$$

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

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.28})$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I.29) peut être approximé par une somme de deux contributions. Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.29})$$

Où :

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

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

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » est donné par [23] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.30})$$

La LDA ainsi construite, est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, [22].

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

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA. Elle consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC}^{LDA} dépendante non seulement de la densité électronique, mais également de son gradient [24]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{XC}^{LDA} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{I.31})$$

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

I.7.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune Engel et Vosko [25] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de Hartree-Fock ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [25] améliore le calcul du gap. Mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux [26].

I.7.4. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [27] a été récemment publiée par Trani et Blaha [28]. C'est le fonctionnel mBJ

(modified Becke-Johnson) (dit aussi le potentiel-TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux approches les plus souvent utilisés tel que LDA [18] et GGA [13]. Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 03 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27], sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{mBJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.32})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla\Psi_{i\sigma}^*(r)|^2$: La densité des électrons.

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla\Psi_{i\sigma}^*(r)\nabla\Psi_{i\sigma}(r)$: La densité de l'énergie cinétique.

$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]$: est le potentiel de Becke-Russel (BR) qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme x_{σ} a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r), \nabla\rho_{\sigma}(r), \nabla^2\rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$. Tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante [5, 26]:

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

Le potentiel de Becke-Roussel présenté ici est essentiellement équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson. La principale modification réside dans l'introduction du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Il convient de noter que lorsque $c=1$, on retrouve la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce choix de paramètre a été effectué de manière à dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ [29].

La forme proposée pour c est la suivante [5]:

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cellule}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.34})$$

α et β Sont deux paramètres libres.

$V_{cellule}$: Le volume de la maille unitaire du système.

$\alpha = -0.012$ (sans dimension)

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$

En résumé, l'approximation mBJ permet d'élargir la bande interdite, se rapprochant ainsi davantage des observations expérimentales [27]. Contrairement aux approximations LDA et GGA, qui produisent des bandes interdites étroites, l'approximation mBJ permet d'obtenir des bandes

interdites couvrant une gamme de systèmes différents, allant des semi-conducteurs à faible bande interdite aux isolants à large bande interdite. Il est important de souligner que le potentiel d'échange mBJ tient compte de l'échange des trous. Ce potentiel d'échange BJ a été mis en œuvre de manière auto-cohérente dans le code Wien2k [30, 31].

I.8. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

I.8.1. Préface

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps, mais le choix adéquat d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn Sham est une étape très importante qu'on doit la faire. Il existe plusieurs, parmi elle on trouve :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) [32] dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- la méthode des ondes plane orthogonalités (OPW) mise en œuvre par Herring [33] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips 1958 [34].
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [35] qui repose sur le principe où le potentiel est représenté dans une forme appelé « Muffin-tin » est possédant une symétrie sphérique. Les méthodes linéarisées mise au point par Anderson [36] : ondes planes augmentés linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-tin » linéarisées (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) [37].

I.8.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [35] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (**Fig. I.2**) [38] :

- La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères «Muffin-tin » (MT de rayon R_α , où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger »
- La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

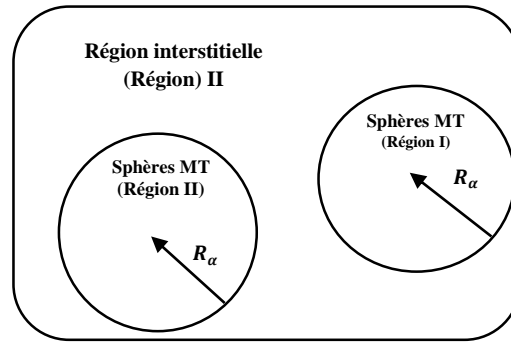


Fig.I.2. Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin (S) de rayon RMT et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW [39].

Ainsi la fonction d'onde $\Psi(r)$ est de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{I.35})$$

Où A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.36})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante [40] :

$$\left((E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \right) \quad (\text{I.37})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.37) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [41].

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^2 U_1(R)} \sum_G G_G j_l(K + g) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I.38})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes CG et les paramètres de l'énergie A_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW) [42].

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(r)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [43] et Andersen [41].

I.8.3. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont obtenues en effectuant une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces fonctions sont définies de manière similaire à la méthode APW, mais avec une énergie E_l fixe. Elles doivent également satisfaire la condition suivante [44] :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm} + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{l(G+K)r} & r \in \text{II} \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{I.40})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = \dot{U}_l(\varepsilon, r) \quad (\text{I.41})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des 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 constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{I.42})$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ de l'énergie sont de l'ordre respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [45]. 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 \dot{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.

I.8.4. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) [46], aucune approximation n'est faite quant à la forme du potentiel ou de la densité de charge. Au lieu de cela, ils sont développés en termes d'harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Ainsi, cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, et le développement se présente sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de sphère} \\ \sum_K K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.43})$$

De la même manière la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.44})$$

I.9. Code Wien2K

Le code Wien2K [47] est un programme de calcul de la structure électronique des solides, basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été

utilisé avec succès pour étudier divers systèmes, tels que les supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules et le gradient du champ électrique [48-50]. Les différents programmes indépendants inclus dans le code WIEN2k sont interconnectés par le C-SHELL SCRIPT.

Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes [51] :

L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, ce qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

1. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de Charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

2. Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

I.10. Conclusion

En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode couramment utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés électroniques et structurales de la matière. Cette méthode repose sur la détermination de la densité électronique dans l'espace, plutôt que sur la description de chaque électron individuellement. Elle permet ainsi de réduire considérablement la complexité des calculs nécessaires. La DFT est une méthode ab-initio, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas de données expérimentales pour décrire les propriétés des matériaux étudiés. Elle se base sur des équations mathématiques et des approximations qui permettent de décrire les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques, ainsi que les interactions entre les électrons eux-mêmes. Les méthodes ab-initio ont considérablement évolué au cours des dernières décennies, et permettent aujourd'hui de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines de recherche, tels que la chimie, la physique des matériaux, la biologie moléculaire, et la science des matériaux. En résumé, la théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode puissante et largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques et structurales de la matière. Les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes, et ont permis des avancées significatives dans de nombreux domaines de recherche.

I.11. Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] I. H. Calderon, Taylor and Francis New York, (2002) 113-170.
- [2] D. William, Jr Callister et al., 5^{ième} édition, John Wiley, Sons, Inc., (2015).
- [3] C. Kittel, ‘‘Introduction à la physique de l’état solide’’ 5^{ième} édition, Dunod (1996).
- [4] N. Zettili, ‘‘Quantum Mechanics: Concepts and Applications’’ Wile, 2^{ième} édition (2009).
- [5] H. Bennacer, ‘‘Contribution au développement de nouvelles cellules solaires à base des semi-conducteurs composés’’ Thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2016.
- [6] C. Kittel. ‘‘Introduction to Solid State Physics’’ John Wiley, Sons, 8^{ième} édition, (2005).
- [7] M. Born, J. R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 87(1927) 457.
- [8] D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89-110
- [9] V. Fock, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126.
- [10] J. C. Slater, Phys.Rev, 81 (1951)385.
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, ‘‘Solid State physics’’ Saunders College (1976).
- [12] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes, 2^{ième} édition, CNRS Edition. 1999.
- [13] V. Fock, Zeitschrift für Physik, 62 (1930) 795.
- [14] L. H. Thomas, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26 (1930) 376.
- [15] P. A. M. Dirac : Proc. Roy. Soc. Lond. A 117 (1928) 610.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B864 (1964) 136.
- [17] D. Sholl, ‘‘Density Functional Theory’’: A Practical Introduction’’. Wiley-VCH, 2^{ième} édition (2020).
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.
- [19] D. Ceperley, B. J. Alder, Phys, Rev, Lett, 45 (1980) 566.
- [20] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, A 140 (1965) 1133.
- [21] K. Burke, Journal of Chemical Physics, 136 N°15 (2012) 150901.
- [22] D. Vanderbilt, European Winter School: state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, 2001.
- [23] P. A. M. Dirac, 26 N° 03 (1930) 376.
- [24] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [25] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [26] M. Hadjab, ‘‘ Etude et simulation des cellules photovoltaïques à rendement élevé’’ thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2018.
- [27] A. D. Becke, E. R. Johnson, et al. Phys. Rev. Lett. 96 N° 22 (2006) 221101.
- [28] D. Koller, F. Tran F, et al., Phys. Rev. B83 (2011), 195134-195144.
- [29] A. D. Becke, M. R. Roussel, J. Chem. Phys., 90 N°4 (1989) 2545-2560.
- [30] F. Tran, P. Blaha, et al., J. Phys, 19 (2007) 196208.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, et al.’’ WIEN2K: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology’’ Austria (2008).
- [32] F. Bloch, Z. Phys., 52 (1928) 555.
- [33] C. Herring, Phys. Rev.57(1940), 1169-1177.
- [34] J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116 (1959) 287.
- [35] J. C. Slatter, Phys. Rev. 51 (1937) 846-851.

- [36] F. Boutaiba, ‘‘ Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe ‘’, Thèse de doctorat, Université d’Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran- Algérie, 2015.
- [37] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662-665.
- [38] J. C. Slater, Phys. Rev. 49 N° 10 (1936) 836-851.
- [39] M. A. Ziane, ‘‘Contribution à l’étude des propriétés électroniques, structurales, et optique du ternaire GaNAs et du quaternaire InGaNAs par la méthode FP-LAPW’’ Thèse de Doctorat, Université de Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès-Algérie, 2015.
- [40] R. M. Martin ‘‘Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods’’ publié par Cambridge University Press (2004).
- [41] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [42] S. E. Sadi, ‘‘La structure électronique et les propriétés optiques des semi-conducteurs ternaires de type I-III-VI₂’’, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf- M’sila, 2019.
- [40] W. Hasni, ‘‘Étude de premier principe des propriétés électronique et magnétique des composés RGaO₃ et RInO₃ (R: éléments des terres rares)’’, Mémoire de Magister, Université Djillali Liabès de Sidi Bèl Abbès, 2010.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, et al. WIEN2k : Un programme d’ondes planes augmentées + orbitales locales pour le calcul des propriétés des cristaux’’, Karlheinz Schwarz, technicien, Université de Vienne, Autriche (2001).
- [43] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F: Metal Physics, 5 (1975) 2041.
- [44] O. K. Andersen, O. Jepsen, ‘‘ Linear methods in band theory’’, Phys. Rev. Lett.53 (1984)2571-2574.
- [45] D.J. Singh, J. Appl. Phys., 76 N°12 (1994) 8098-8110.
- [46] O. K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Lecture Notes in Physics, 836 (2011) 159-176.
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, et al., American Mineralogist, 81 (1996) 545-549.
- [48] X.G. Wang, et al., Phys. Rev. Lett. 81 N°5 (1998)1038-1041.
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, et al., Comput. Phys. Commun., 43N°1 (1987) 87-97.
- [50] K .Schwarz, P .Blaha, 28 N°2 (2003) 259-273.
- [51] L. Lamrous, A. Bouhemadou, Journal of Molecular Graphics and Modelling, 95 (2019) 107431.

Chapitre II
Généralités sur le matériau MgZnO et
ses applications dans les cellules
photovoltaïques

II.1. Introduction

Depuis des temps immémoriaux, les êtres humains ont cherché à exploiter l'énergie émise par le soleil, notre étoile la plus proche. Le soleil fournit une quantité immense d'énergie à la Terre, environ 10 000 fois plus que ce dont nous avons besoin. Cette énergie se présente principalement sous forme de lumière, et elle est directement utilisée dans de nombreux domaines tels que l'agriculture grâce à la photosynthèse, ainsi que dans diverses applications artisanales et industrielles telles que le séchage et le chauffage. L'énergie solaire couvre une grande partie de la surface terrestre. L'énergie solaire photovoltaïque est obtenue par la conversion directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Ce processus de conversion est réalisé grâce à des cellules photovoltaïques (PV) qui exploitent un phénomène physique appelé effet photovoltaïque. Cet effet permet de générer une force électromotrice lorsque la surface de la cellule est exposée à la lumière. Bien que l'énergie photovoltaïque soit l'une des sources d'énergie renouvelable les plus récentes, elle devient de plus en plus une solution prometteuse parmi les options énergétiques disponibles. L'énergie solaire présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est abondante et largement disponible partout sur la planète. De plus, elle ne génère aucune forme de pollution. En outre, elle offre une flexibilité et une fiabilité accrues. Ainsi, l'énergie solaire photovoltaïque se positionne comme une solution énergétique prometteuse, avec de nombreux atouts à son actif [1].

Dans ce chapitre, nous fournissons une vue d'ensemble des matériaux MgZnO et de leurs applications dans les cellules solaires photovoltaïques organiques/inorganiques. Nous détaillons leurs mode de fonctionnement, les différents types et générations de ces cellules, ainsi que leurs propriétés physiques. De plus, nous présentons le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque et procédons à une analyse des avantages et des inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

II.2. Historique de l'énergie photovoltaïque

L'histoire de l'effet photovoltaïque remonte à 1839, lorsque le physicien français Edmond Becquerel a découvert. En 1875, Werner von Siemens a présenté un article sur cet effet dans les semi-conducteurs devant l'Académie des sciences de Berlin. Cependant, il a fallu attendre 1954 pour que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, fabriquent la première cellule photovoltaïque. En 1958, une cellule avec un rendement de 9% a permis d'alimenter les premiers satellites solaires envoyés dans l'espace. La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques a été construite à l'université de Delaware en 1973. Enfin, en 1983, la première voiture alimentée en énergie photovoltaïque a parcouru une distance de 4000 km en Australie [1].

II.3. Cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont des composants optoélectroniques capables de convertir la lumière solaire en électricité via un processus appelé effet photovoltaïque. Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour fabriquer ces cellules. Par contre ce matériaux sont capables de conduire l'électricité dans certaines conditions mais pas dans d'autres, ce qui en fait un bon moyen de contrôler un courant électrique. En effet, ses propriétés électriques lui permettent à la fois d'être conducteur (comme les métaux) et isolant. Ces cellules sont dopées avec des éléments comme le phosphore pour le type n et le bore pour le type p. Des électrodes métalliques sont placés sur les deux faces pour collecter les électrons et créer un circuit électrique. La face supérieure de la cellule est traitée pour optimiser la quantité de lumière captée en utilisant des traitements de surface tels que des couches anti-réflexion et de protection en verre. Enfin, ces électrodes sont également placées sur les deux faces pour collecter les électrons [2].

II.4. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se produit lorsque des photons sont absorbés par un matériau semi-conducteur dopé positivement (p) et négativement (n), créant ainsi un champ électrique permanent dans le matériau. Lorsqu'un photon interagit avec un électron du matériau, il libère son énergie ($h\nu$) et libère l'électron de sa bande de valence, le soumettant ainsi au champ électrique inhérent. Sous l'action de ce champ, les électrons se déplacent vers la surface supérieure, créant des pores qui migrent en sens inverse. Des électrodes sont placées sur la partie supérieure et inférieure pour collecter les électrons et les faire travailler électriquement. Un trou est ajouté à la surface supérieure pour créer un courant électrique [1, 2].

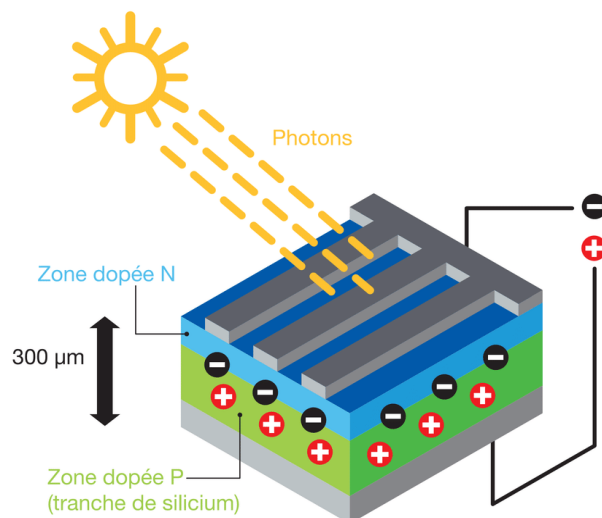


Fig. II.1. Schéma d'une jonction PN [2]

II.5. Rendement

L'efficacité des cellules PV est considérée comme un critère de qualité important pour ces dispositifs. Elle est évaluée en mesurant la conversion globale des photons en électricité sous un spectre lumineux spécifique, une pression et une température de fonctionnement donnée. Cette conversion est mesurée en utilisant une intensité lumineuse de 1000 W/m^2 avec un éclairage de type AM1.5. Les rendements de conversion dépendent des matériaux utilisés et des pertes liées à la technologie de fabrication des cellules solaires photovoltaïques. Le silicium (Si) est l'un des matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication de cellules PV, en raison de son coût relativement faible et est disponible sous différentes formes cristallines, telles que le monocristal, le poly cristallin ou l'amorphe [3].

II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

On peut représenter une cellule photovoltaïque comme une photodiode plate, où la rencontre d'un photon avec un atome sur la partie négative de la diode excite un électron et le libère de sa structure moléculaire, créant ainsi un électron libre sur cette partie. Les cellules solaires sont conçues de manière à éviter que cet électron libre ne se recombine. Les atomes chargés positivement sont facilement utilisés pour produire un travail utile dans les circuits externes, générant ainsi un courant continu, mais la quantité d'énergie produite dépendra principalement de la quantité de lumière reçue par la cellule solaire, comme indiqué sur la figure ci-dessous [4] :

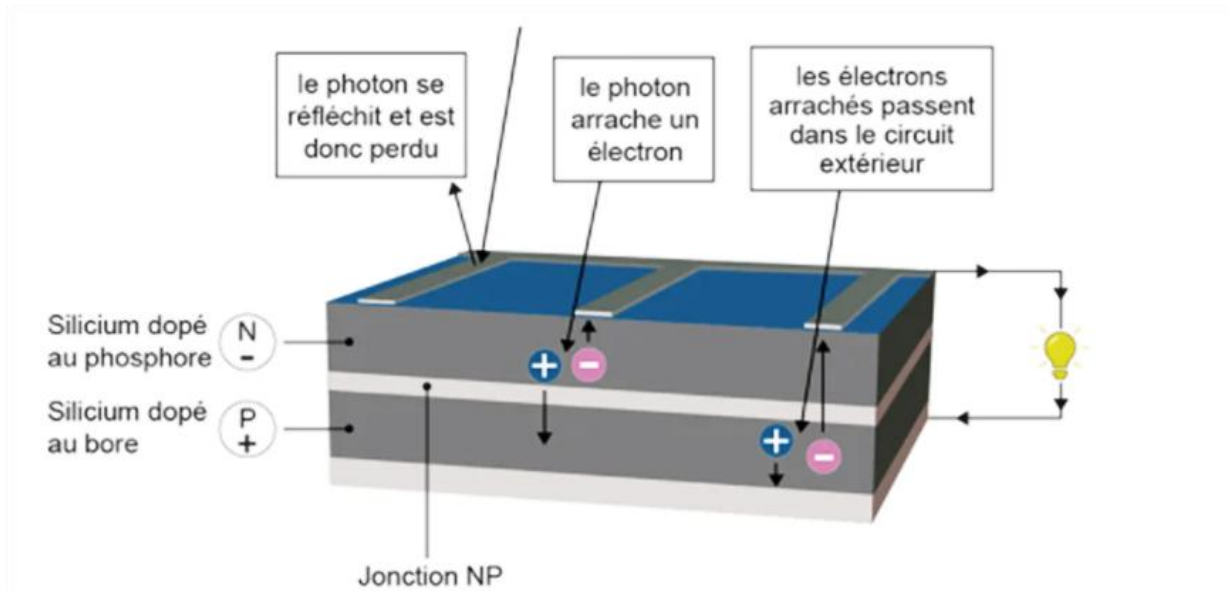


Fig. II.2. Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque [4].

II.7. Module photovoltaïque

Les cellules solaires, qu'elles soient rondes ou carrées, sont les éléments fondamentaux des systèmes photovoltaïques. Lorsqu'un groupe de cellules est relié entre elles, il forme un module solaire, et lorsque ces modules sont connectés en série, ils forment une chaîne PV (string PV) [4].

II.7.1. Association des cellules photovoltaïques en série

Lorsque des cellules ou des modules identiques sont ajoutés en série, la tension augmente proportionnellement au nombre de cellules [4].

$$V_{OC_{N_s}} = N_s \times V_{oc} \quad \text{et} \quad I_{cc} = I_{cc_{N_s}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$V_{OC_{N_s}}$: Somme des tensions en circuit-ouvert en série ;

$I_{cc_{N_s}}$: Courant de court-circuit des cellules en série ;

N_s : Nombre des cellules en série.

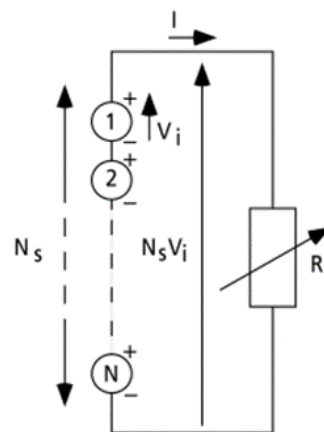


Fig. II.3. Cellules identiques en série [4].

II.7.2. Association des cellules photovoltaïques en parallèle

Lorsqu'on connecte des modules identiques en parallèle, la tension de la branche est égale à la tension de chaque module, mais l'intensité du courant augmente en fonction du nombre de modules connectés [4].

$$I_{cc_{N_p}} = N_p \times I_{cc} \quad \text{et} \quad V_{oc} = V_{oc_{N_p}} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$I_{cc_{N_p}}$: Sommes des courants en court-circuit en parallèle ;

$I_{cc_{N_p}}$: Courant de court-circuit des cellules en parallèle;

N_p : Nombre des cellules en parallèle.

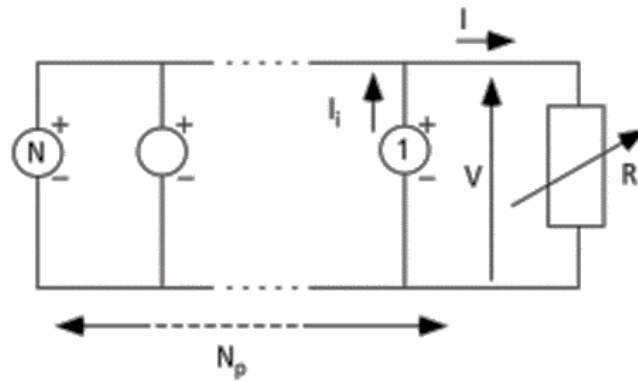


Figure II.4. Cellules identiques en parallèle [4]

II.8. Les différentes générations de cellules photovoltaïques [5]

II.8.1 Les cellules de 1^{ère} génération: cellules cristallines

Les cellules de première génération se basent sur une seule jonction p-n et utilisent principalement le silicium cristallin comme matériau semi-conducteur (représentant environ 80% des panneaux solaires disponibles sur le marché) [5]. Le processus de fabrication de ces cellules implique la fusion du silicium suivi d'un refroidissement pour former un cristal qui est ensuite découpé en fines tranches appelées "wafers", constituant ainsi la cellule photovoltaïque. Cette méthode de production est très énergivore et coûteuse. De plus, elle nécessite un silicium d'une grande pureté [5]. Les cellules à base de silicium sont généralement classées en deux catégories : le silicium monocristallin et le silicium polycristallin.

On peut citer les trois technologies prometteuses de la première génération :

- a) Les cellules en silicium monocristallin (c-Si)
- b) Les cellules en silicium polycristallin (p-Si)
- c) Les cellules en silicium microcristallin (μ c-Si)

II.8.2. Les cellules de 2^{ème} génération: couches minces "thin films" [5]

La technologie des couches minces constitue la deuxième génération de cellules photovoltaïques. Dans cette génération, on trouve notamment le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté), et bien d'autres. Dans le cas des couches minces, le matériau semi-conducteur est directement déposé sur un substrat en verre, en plastique, etc. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle des cellules de première génération, car elles nécessitent moins de matériau semi-conducteur et n'exigent pas la transformation en "wafers".

Parmi les technologies prometteuses de la deuxième génération, on peut citer :

- a) Les couches minces au silicium
- b) Les couches minces à base de CdTe
- c) Le diséléniure de cuivre, d'indium et de galium CIGS

II.8.3. Les cellules de 3^{ème} génération : Multijonction, concentrations, ...

Les cellules de troisième génération sont une catégorie de cellules solaires qui utilisent des macromolécules et des nanoparticules dans leur processus de fabrication. Bien que moins énergivores et potentiellement moins coûteuses, elles souffrent d'un manque de stabilité à long terme lorsqu'elles sont exposées au soleil.

Une autre catégorie de cellules de troisième génération, les cellules à multijonctions, se concentre sur des rendements très élevés, atteignant plus de 40% en laboratoire avec une limite théorique de 81%. Cependant, ces cellules sont coûteuses et utilisées principalement dans l'espace et la concentration solaire. Actuellement, les cellules de troisième génération sont principalement au stade de la recherche et ne sont pas largement utilisées dans les applications photovoltaïques terrestres sans concentration [5].

L'objectif de la troisième génération est de dépasser la limite maximale de rendement des cellules actuelles, et plusieurs concepts sont envisagés pour y parvenir, tels que la superposition de multiples cellules avec différentes bandes d'énergie, l'utilisation de cellules à concentration, l'exploitation de photons à basse énergie, l'utilisation de cellules à électrons chauds et la conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire [5].

Parmi les technologies prometteuses de la troisième génération, on peut citer:

- a) Le solaire photovoltaïque concentré
- b) Les constituants organiques (polymères)
- c) Les cellules hybrides : thermique et photovoltaïque

L'efficacité des cellules solaires photovoltaïques diminue avec l'augmentation de la température des panneaux. Certains centres de recherche ont donc eu l'idée d'exploiter la chaleur captée et libérée par les panneaux photovoltaïques afin d'optimiser simultanément le rendement électrique et de fournir une source de chauffage. Ainsi, des capteurs solaires hybrides ont été développés en combinant les aspects photovoltaïques et thermiques. En ce qui concerne les avantages des cellules solaires de types concentrées, organiques et hybrides, on peut souligner les points suivants:

II.9. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque

Une représentation de la performance de la cellule solaire peut être obtenue à partir de sa caractéristique courant-tension I , qui permet de mesurer les facteurs déterminants tels que l'efficacité de la cellule, les types de résistance parasite et le facteur de forme [6]. En l'absence de lumière, le courant est mesuré en fonction de la tension appliquée. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque est présenté dans la figure II.6, avec les variables suivantes :

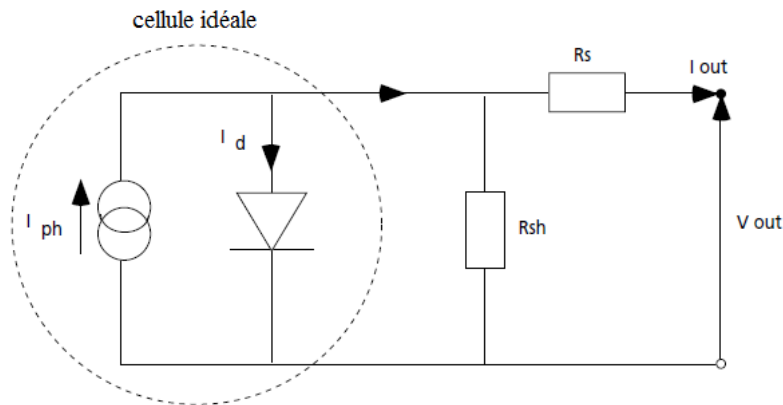


Figure II.5. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [6].

I_{ph} : représentant le courant photoélectrique produit.

I_{out} : pour le courant fourni par la cellule [A].

V_{out} : pour la tension aux bornes de la jonction [V].

R_s : pour la résistance série [W].

R_{sh} : pour la résistance shunt (ou parallèle) [W].

II.9.1. Le courant de court-circuit I_{cc}

Le courant de court-circuit I_{cc} est obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule photovoltaïque, ce qui signifie que la tension aux bornes est nulle dans le circuit équivalent. Sa valeur augmente de manière linéaire avec l'intensité de l'éclairement de la cellule et dépend de la surface éclairée [6].

$$I_{cc} = I_{ph} - I_{sa} \left[\exp \left(\frac{I_{cc} \times R_s}{nKT} \right) - 1 \right] - \frac{I_{cc} \times R_s}{R_{sh}} \quad (\text{II.3})$$

II.9.2. Tension de circuit-ouvert V_{oc}

La tension de circuit-ouvert (V_{oc}) est obtenue lorsque le courant qui traverse la cellule est nul [6]. Elle est calculée à partir de l'équation de la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque selon l'expression :

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \cdot \ln (I_{cc} / I_{sa} + 1) \quad (\text{II.4})$$

q : Charge de l'électron = 1.602×10^{-19} Coulomb

k : Constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K

T : Température effective de la cellule [Kelvin].

I_{sa} : courant de saturation

II.9.3. Le facteur de forme FF [6]

Le facteur de forme FF, également connu sous le nom de facteur de courbe ou facteur de remplissage (fill factor), est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule $P(I_{max}, V_{max})$ et le produit du courant de court-circuit I_{cc} par la tension de circuit-ouvert V_{co} (représentant la puissance maximale d'une cellule idéale). Le facteur de forme reflète la qualité de la cellule : plus il se rapproche de l'unité, plus la cellule est performante. Pour les cellules performantes, il est généralement autour de 0,7, mais il diminue avec la température. Il met en évidence l'impact des pertes causées par les deux résistances parasites R_s et R_{sh} . Sa définition est la suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} \times V_{co}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{cc} \times V_{co}} \quad (\text{II.5})$$

II.9.4. Le rendement de conversion η

La performance de conversion d'une cellule solaire photovoltaïque est définie comme le rapport entre la quantité d'électricité produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire incident [7].

$$\eta = FF \times V_{co} \times I_{cc} / E \times S \quad (\text{II.6})$$

Avec : S est la surface de la cellule (en m^2) et E est l'éclairement (en W/m^2).

II.9.5. Puissance maximale d'une cellule PV

Dans le cas d'une cellule solaire idéale, la puissance maximale P_{max} serait obtenue en multipliant la tension de circuit ouvert V_{co} par le courant de court-circuit I_{cc} :

$$P_{max} = V_{co} \times I_{cc} \quad (\text{II.7})$$

P_{max} (W) : La puissance fournie par la cellule PV.

V_{co} (V) : La tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule PV.

I_{cc} (A) : L'intensité de court-circuit débitée par la cellule PV.

Dans la pratique, la courbe caractéristique d'une cellule photovoltaïque présente une forme plus douce et arrondie, comme le montre la Figure I.5. Concrètement, la tension au point de puissance maximale, notée V_{pmax} , est inférieure à la tension de circuit ouvert, V_{co} , tandis que le courant fourni à ce point, noté I_{pmax} , est également inférieur au courant de court-circuit, I_{cc} ,

pour cette même tension [6]. L'expression mathématique permettant de calculer la puissance à ce point spécifique est la suivante :

$$P_{max} = V_{pm} \times I_{pm} \quad (I.8)$$

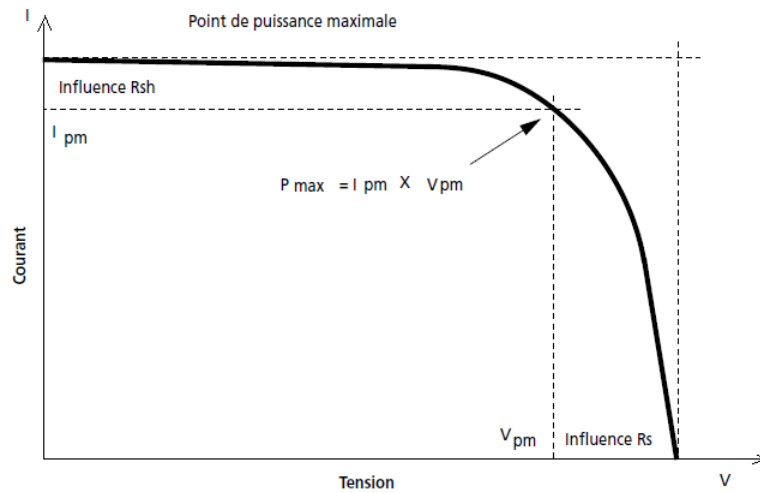


Figure II.6. Caractéristique I-V avec le point de puissance maximale [6]

II.10. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire.

Les systèmes photovoltaïques offrent plusieurs avantages et inconvénients, tels que :

Avantages [8]

- Ils fonctionnent de manière sûre, écologique et silencieuse.
- Ils sont très fiables et nécessitent peu d'entretien.
- Ils sont rentables dans les zones éloignées et pour de nombreuses applications résidentielles et commerciales.
- Ils sont flexibles et peuvent être agrandis à tout moment pour répondre à vos besoins énergétiques.
- Ils permettent une autonomie accrue avec un fonctionnement indépendant du réseau ou un système de secours en cas de panne d'électricité.

Inconvénients [9]

- La production de modules solaires nécessite des investissements importants en haute technologie.
- Les performances dépendent des conditions météorologiques.
- L'utilisation de batteries pour stocker l'énergie électrique peut augmenter considérablement le coût du générateur.
- Le stockage de l'énergie électrique continue de poser plusieurs défis.
- Le faible rendement des panneaux photovoltaïques est dû au fonctionnement des cellules, nécessitant une énergie de rayonnement d'au moins 1 eV pour déplacer un électron.

II.11. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

La découverte des oxydes transparents conducteurs (TCO) remonte au début du vingtième siècle, lorsque Bädeker a observé que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette observation initiale a ouvert la voie à un nouveau domaine de recherche qui reste d'actualité un siècle plus tard. Depuis lors, de nombreux matériaux TCO ont été découverts, notamment In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, etc [10].

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Leur capacité à combiner la conductivité électrique et la transparence dans le visible en fait des matériaux idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et même en fenêtres électrochromiques. Un indicateur de l'activité de recherche dans un domaine spécifique est le nombre de publications éditées chaque année sur ces matériaux [10]. **La figure II.8** montre l'évolution des publications portant sur les TCO d'indium et d'étain depuis les années 1998 jusqu'en 2022 (d'après la base des données Science Direct). Ces oxydes métalliques sont les plus étudiés en raison de leurs excellentes propriétés physicochimiques.

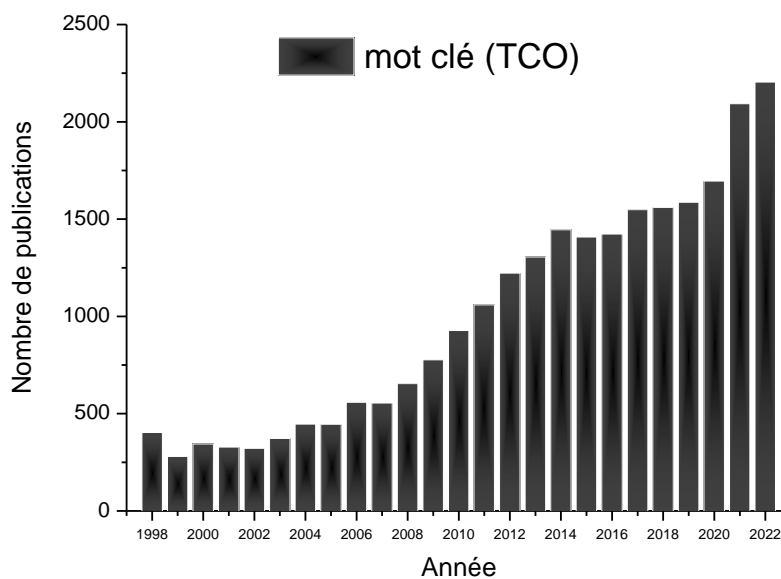


Figure II.7. Evolution du nombre de publications traitant les TCO d'après la base des données Sciencedirect depuis 1998 à 2022

On remarque que l'oxyde de zinc a récemment fait l'objet de nombreuses études. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que l'oxyde de zinc est également largement utilisé dans des applications optoélectroniques telles que les cellules solaires photovoltaïques et les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les ultraviolets. Cependant, de nombreux autres oxydes

métalliques présentent des propriétés similaires, et ils sont également l'objet de recherches approfondies.

I.12. Propriétés générales des TCO [11]

La possibilité d'obtenir à la fois une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région visible et une conductivité électrique importante (d'environ 10 S/cm ou plus) n'est réalisable ni avec un matériau métallique ou diélectrique, ni avec un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique. Les films métalliques très minces (Cu, Ag, Au, etc.) d'une épaisseur d'environ 10 nm peuvent être transparents, mais leur conductivité est moindre. De plus, leur fragilité est due à leur faible épaisseur. Les films plus épais ont une meilleure conductivité, mais ils ne sont que partiellement transparents. Par conséquent, la seule solution pour obtenir des matériaux à la fois transparents et conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite (>3 eV) en introduisant une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes).

Les couches minces d'oxydes de cadmium (CdO), d'étain (SnO₂), d'indium (In₂O₃), de zinc (ZnO) et d'oxydes mixtes (Cd₂SnO₄) préparées par différentes techniques de dépôt permettent d'obtenir ces conditions requises pour créer un semi-conducteur dégénéré. Dans ces oxydes, la bande de conduction est principalement constituée des orbitales s des cations métalliques. Lorsqu'ils sont dopés, ces oxydes sont capables d'atteindre des performances satisfaisantes.

II.13. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs TCO [12-14]

Une bonne transparence optique dans le visible et une forte conductivité électrique sont les caractéristiques les plus souhaitables pour les TCO, mais d'autres facteurs tels que l'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité et le coût peuvent également influencer la sélection d'un matériau pour une application spécifique.

Le facteur de qualité Q (également appelé figure de mérite Fm) d'un film mince TCO est défini comme le rapport entre la conductivité électrique σ et l'absorbance optique dans le visible A. Il est exprimé par l'équation :

$$Q = \sigma/A = - \{r \ln(T + R)\} - 1 = T \cdot \sigma \cdot D \quad (\text{II.9})$$

σ [S·m⁻¹] conductivité électrique.

A [cm⁻¹] coefficient d'absorption.

r [Ω] résistance carré.

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réflectivité totale dans le visible.

d [cm] épaisseur du film.

II.14. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les TCO sont largement utilisés en raison de la nécessité dans de nombreuses applications d'avoir à la fois une transparence optique et une conductivité électrique. Diverses applications pour lesquelles ces matériaux sont utiles sont énumérées ci-dessous [15] :

- Écrans plats
- Fenêtres antigel
- Miroirs et fenêtres électro chromiques
- Écrans tactiles
- Protection électromagnétique
- Dissipation de charges électrostatiques

II.15. Les matériaux MgZnO [16]

MgZnO est un matériau inorganique appartenant à la famille des oxydes mixtes. Les matériaux inorganiques sont des matériaux qui ne contiennent pas de carbone et sont souvent utilisés dans des applications industrielles en raison de leurs propriétés uniques. Les oxydes mixtes sont des matériaux qui contiennent deux ou plusieurs métaux différents, ainsi que de l'oxygène. MgZnO est composé de magnésium, de zinc et d'oxygène, avec une formule chimique de MgZnO. Ce matériau a été étudié pour ses propriétés électriques et optiques, ainsi que pour son utilisation potentielle dans les dispositifs électroniques et les cellules solaires. Cependant, il reste encore beaucoup à découvrir sur les propriétés et les applications de MgZnO, et des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre ce matériau [16].

II.16. Les Propriétés structurales de MgZnO

MgZnO est un matériau semiconducteur avec une structure cristalline spinelle. La structure cristalline de MgZnO est composée d'ions magnésium (Mg^{2+}) et d'ions zinc (Zn^{2+}) disposés dans une structure cubique centrée sur les faces, avec des ions oxygène (O^{2-}) occupant les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre de maille MgZnO est $a = b = c = 4.28 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace de MgZnO dans la phase Rocksalt est Pm-3m (numéro d'espace 221), ce qui signifie qu'il a une symétrie cubique centrée [17-20].

- La structure cristalline de MgZnO est importante pour comprendre ses propriétés physiques. Les études ont montré que la substitution de Zn par d'autres éléments peut modifier la structure cristalline de MgZnO, ce qui peut affecter ses propriétés électroniques. Par exemple, la substitution de Zn par Co peut modifier la structure

cristalline de MgZnO et améliorer sa conductivité électrique. Les paramètres de maille de MgZnO sont également importants pour comprendre ses propriétés physiques et électroniques [18-20].



Fig. II.8. Présentation graphique de la structure Rocksalt Mg_3ZnO_4 [20]

- Les paramètres de maille déterminent la distance entre les atomes dans la structure cristalline, ce qui peut affecter les propriétés physiques et électroniques du matériau. Les études ont montré que la substitution de Zn par d'autres éléments peut modifier les paramètres de maille de MgZnO, ce qui peut affecter ses propriétés électroniques [18].
- La symétrie cristalline de MgZnO est importante pour comprendre ses propriétés physiques et électroniques. La symétrie cristalline détermine les propriétés optiques et électriques du matériau, telles que la biréfringence et la conductivité électrique. Les études ont montré que la symétrie cristalline de MgZnO peut être modifiée par la substitution de Zn par d'autres éléments, ce qui peut affecter ses propriétés optiques et électriques [18-20].

II.17. Les Propriétés électroniques de MgZnO

Les propriétés électroniques de MgZnO ont été largement étudiées en raison de leur importance pour les applications en électronique. Voici un aperçu des principales propriétés électroniques de ce matériau :

- **Bande interdite** : La bande interdite de Mg_3ZnO_4 a été mesurée à environ 4.5 eV [21]. Cette valeur de bande interdite fait de Mg_3ZnO_4 un matériau semiconducteur.
- **Densité d'états** : La densité d'états de MgZnO a été étudiée à l'aide de simulations *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats montrent que la densité d'états électroniques est faible près du bord de la bande de conduction, ce qui contribue à la faible conductivité de ce matériau [22].
- **Conductivité électrique** : La conductivité électrique de MgZnO dépend de la température et de la teneur en défauts cristallins. À température ambiante, la conductivité électrique de

MgZnO est très faible, de l'ordre de 10^{-14} S/cm [23]. Des mesures de conductivité à haute température ont montré que la conductivité de MgZnO augmente avec la température, mais reste relativement faible même à des températures élevées [24].

- **Mobilité des porteurs de charge** : La mobilité des porteurs de charge dans MgZnO est également faible en raison de la forte dispersion des ions Zn^{2+} et Mg^{2+} dans la structure cristalline. Des études ont montré que la mobilité des porteurs de charge augmente avec la teneur en ZnO, car les ions Zn^{2+} sont plus mobiles que les ions Mg^{2+} dans la structure [25].

II.18. Les Propriétés optiques de MgZnO

MgZnO est un composé chimique inorganique qui présente des propriétés optiques intéressantes. Les propriétés optiques de MgZnO ont été étudiées en détail, notamment sa transmittance, sa réflectance, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption.

Des études ont montré que MgZnO a une transmittance élevée dans le spectre visible et une faible absorption dans l'ultraviolet, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications optiques. En outre, MgZnO a un indice de réfraction élevé, ce qui signifie qu'il peut être utilisé pour la fabrication de lentilles optiques. Le coefficient d'absorption de MgZnO est faible, ce qui signifie qu'il peut être utilisé pour la fabrication de filtres optiques. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les propriétés optiques de MgZnO et son potentiel dans les applications optiques [16,26].

- La transmittance de MgZnO est une mesure de la quantité de lumière qui traverse le matériau sans être absorbée. Des études ont montré que MgZnO a une transmittance élevée dans le spectre visible, IR et UV, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications optiques telles que les cellules solaires et les dispositifs électroniques [16].
- La réflectance de MgZnO est une mesure de la quantité de lumière qui est réfléchi par le matériau. Des études ont montré que MgZnO a une faible réflectance dans le spectre visible, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications optiques telles que les revêtements antireflets [16].
- L'indice de réfraction de MgZnO est une mesure de la vitesse de la lumière dans le matériau par rapport à la vitesse de la lumière dans le vide. Des études ont montré que MgZnO a un indice de réfraction élevé, ce qui signifie qu'il peut être utilisé pour la fabrication de lentilles optiques [16,26].
- Le coefficient d'absorption de MgZnO est une mesure de la quantité de lumière qui est absorbée par le matériau. Des études ont montré que le coefficient d'absorption de MgZnO

est faible, ce qui signifie qu'il peut être utilisé pour la fabrication de filtres optiques [26, 16].

II.19. Les Propriétés thermoélectriques de MgZnO

Le MgZnO est un matériau à base d'oxyde qui présente des propriétés thermoélectriques importantes. Les propriétés thermoélectriques de MgZnO comprennent le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique et la figure de mérite thermoélectrique (ZT).

- Le coefficient Seebeck est une mesure de la capacité du matériau à générer une tension électrique en réponse à une différence de température.
- La conductivité électrique est une mesure de la capacité du matériau à transporter des charges électriques.
- La conductivité thermique est une mesure de la capacité du matériau à transporter la chaleur. Les informations sur ces propriétés peuvent être obtenues en utilisant des techniques telles que la mesure du coefficient Seebeck, la mesure de la conductivité électrique et la mesure de la conductivité thermique [27, 28].
- La figure de mérite thermoélectrique (ZT) est une mesure de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique. La ZT est définie comme $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, où S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique, κ est la conductivité thermique et T est la température absolue. Plus la ZT est élevée, plus le matériau est efficace pour convertir la chaleur en électricité [28, 29].

Des études ont montré que la ZT de MgZnO peut être améliorée en utilisant des techniques telles que le dopage et la réduction de la taille des grains cristallins. Par exemple, une étude a montré que la ZT de MgZnO dopé au cobalt peut atteindre 0,5 à 800°C [29]. De même, une autre étude a montré que la ZT de MgZnO avec une taille de grain réduite peut atteindre 0,4 à 800°C [28]. Ces résultats montrent que la ZT de MgZnO peut être améliorée en utilisant des techniques de modification.

En outre, des études ont montré que la substitution d'atomes de zinc par des atomes de cobalt ou de nickel peut améliorer les propriétés thermoélectriques de MgZnO. Par exemple, une étude a montré que la substitution d'atomes de zinc par des atomes de cobalt dans MgZnO peut augmenter le coefficient Seebeck de MgZnO de 50% à 800°C [30]. De même, une autre étude a montré que la substitution d'atomes de zinc par des atomes de nickel dans MgZnO peut augmenter

La conductivité électrique de MgZnO de 50% à 800°C [30]. Ces résultats montrent que la composition chimique de MgZnO peut être utilisée pour ajuster ses propriétés thermoélectriques.

En ce qui concerne la structure cristalline de MgZnO, des études ont montré que la conductivité thermique de MgZnO diminue avec l'augmentation de la taille des grains cristallins [31]. De même, une autre étude a montré que la conductivité électrique de MgZnO diminue avec l'augmentation de la taille des grains cristallins [31]. Ces résultats montrent que la structure cristalline de MgZnO peut être utilisée pour ajuster ses propriétés thermoélectriques.

Enfin, des travaux de recherche ont montré que les propriétés thermoélectriques de MgZnO peuvent être améliorées en utilisant des techniques telles que le dopage et la réduction de la taille des grains cristallins. Par exemple, une étude a montré que le dopage de MgZnO avec des atomes de cobalt peut augmenter le coefficient Seebeck de MgZnO de 50% à 800°C [30]. De même, une autre étude a montré que la réduction de la taille des grains cristallins de MgZnO peut améliorer ses propriétés thermoélectriques [31]. Ces résultats montrent que des techniques de modification peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés thermoélectriques que de MgZnO et sa ZT.

En résumé, le MgZnO est un matériau à base d'oxyde qui présente des propriétés thermoélectriques importantes, notamment le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. La figure de mérite thermoélectrique (ZT) est une mesure de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, et des études ont montré que la ZT de MgZnO peut être améliorée en utilisant des techniques telles que le dopage et la réduction de la taille des grains cristallins. La composition chimique et la structure cristalline de MgZnO peuvent également être utilisées pour ajuster ses propriétés thermoélectriques. Ces résultats montrent que le MgZnO est un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques et que des techniques de modification peuvent être utilisées pour améliorer ses propriétés

II.20. Les propriétés élastiques de MgZnO

MgZnO est un composé chimique inorganique qui présente des propriétés élastiques intéressantes. Le module d'élasticité de MgZnO est une mesure de sa rigidité et de sa capacité à résister à la déformation sous une contrainte. Des études ont montré que le module d'élasticité de MgZnO est élevé, ce qui indique qu'il est un matériau rigide et résistant.

- Le coefficient de Poisson de MgZnO est une mesure de la déformation latérale d'un matériau sous une contrainte. Des études ont montré que le coefficient de Poisson de MgZnO est faible, ce qui signifie qu'il est peu susceptible de se déformer latéralement sous une contrainte [32].
- Les propriétés élastiques de MgZnO sont importantes pour comprendre son comportement mécanique

- Le module d'élasticité de MgZnO est une grandeur intrinsèque du matériau qui peut être déterminée par différentes techniques, telles que l'analyse mécanique dynamique. Le coefficient de Poisson de MgZnO peut également être mesuré expérimentalement [26].
- Le module de cisaillement de MgZnO peut être calculé à partir du module d'élasticité et du coefficient de Poisson [32]. Le module de cisaillement de MgZnO est une mesure de sa résistance à la déformation sous une contrainte de cisaillement. Des études ont montré que le module de cisaillement de MgZnO est élevé, ce qui indique qu'il est un matériau résistant à la déformation sous une contrainte de cisaillement. Cependant, son comportement mécanique peut varier en fonction de la direction dans laquelle il est mesuré en raison de son anisotropie [33].

L'anisotropie de MgZnO peut être étudiée en mesurant les propriétés élastiques dans différentes directions [34]. En plus des propriétés élastiques, MgZnO présente également d'autres propriétés mécaniques importantes, telles que la dureté, la résistance à la rupture et la ténacité. Ces propriétés peuvent être influencées par la microstructure et la composition chimique de MgZnO [26, 35].

II.21. Les applications des propriétés de MgZnO

Un matériau prometteur MgZnO est un matériau semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3.4 eV [36]. Les propriétés électroniques de MgZnO, telles que la densité d'états électroniques élevée et la conductivité électrique, en font pour les applications en électronique.

- **En électronique**, MgZnO est utilisé dans les diodes électroluminescentes (DEL), les cellules solaires et les transistors à effet de champ [36]. Les DEL sont des dispositifs optoélectroniques qui convertissent l'électricité en lumière. Les cellules solaires sont des dispositifs qui convertissent la lumière en électricité. Les transistors à effet de champ sont des dispositifs électroniques qui contrôlent le flux d'électrons dans un circuit.
- **En optique**, MgZnO est utilisé dans les filtres optiques, les lentilles et les prismes [17]. Les filtres optiques sont des dispositifs qui transmettent ou bloquent certaines longueurs d'onde de la lumière. Les lentilles sont des dispositifs optiques qui focalisent la lumière. Les prismes sont des dispositifs optiques qui dévient la lumière.
- **En thermoélectricité**, MgZnO est utilisé dans les générateurs thermoélectriques, qui convertissent la chaleur en électricité [37]. Les générateurs thermoélectriques sont utilisés dans les applications où la chaleur est un sous-produit, comme les centrales électriques et les moteurs à combustion interne.

En outre, des études ont montré que la substitution de Zn par d'autres éléments peut modifier les propriétés électroniques de MgZnO, ce qui peut être utile pour ajuster les propriétés de ce matériau pour des applications spécifiques [36].

II.22. Les enjeux et perspectives de MgZnO

MgZnO est un matériau semi-conducteur avec des propriétés électroniques intéressantes, telles qu'une largeur de bande interdite de 3,4 eV, une densité d'états électroniques élevée et une conductivité électrique élevée. Ces propriétés en font un matériau prometteur pour les applications en électronique, en optique et en thermoélectricité. Cependant, il y a des avantages et des limites à l'utilisation de MgZnO, ainsi que des perspectives d'avenir pour ce matériau

Les avantages de MgZnO sont sa largeur de bande interdite élevée, sa densité d'états électroniques élevée et sa conductivité électrique élevée. Ces propriétés en font un matériau prometteur pour les applications en électronique, en optique et en thermoélectricité.

En outre, **la substitution** de Zn par d'autres éléments peut modifier les propriétés électroniques de MgZnO, ce qui peut être utile pour ajuster les propriétés de ce matériau pour des applications spécifiques [36]. Les limites de MgZnO sont sa stabilité thermique limitée et sa sensibilité à l'oxydation. MgZnO peut se décomposer à des températures élevées, ce qui limite son utilisation dans les applications à haute température. De plus, MgZnO est sensible à l'oxydation, ce qui peut affecter ses propriétés électroniques [17].

Les perspectives d'avenir pour MgZnO incluent l'utilisation de ce matériau dans les dispositifs électroniques à haute performance, tels que les transistors à effet de champ et les cellules solaires. Les études sur la substitution de Zn par d'autres éléments peuvent également conduire à la découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques améliorées [36].

En outre, des études ont montré que la combinaison de MgZnO avec d'autres matériaux peut améliorer ses propriétés électroniques. Par exemple, l'ajout de graphène à MgZnO peut améliorer la conductivité électrique et la mobilité des porteurs de charge [17-20]. Cependant, les perspectives d'avenir pour MgZnO sont prometteuses, avec la possibilité de découvrir de nouveaux matériaux composites avec des propriétés électroniques améliorées.

II.23. Conclusion

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs qui convertissent l'énergie lumineuse en électricité en utilisant des matériaux semiconducteurs tels que le silicium cristallin et le silicium amorphe. Le MgZnO est un composé chimique inorganique qui a été étudié pour ses propriétés électriques et optiques, ainsi que pour son utilisation potentielle dans les dispositifs électroniques

et les cellules solaires. Des recherches ont été menées pour évaluer l'utilisation de MgZnO dans les cellules photovoltaïques, car il présente des propriétés intéressantes telles que sa large bande interdite et sa haute mobilité des porteurs de charge. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les propriétés de MgZnO et son potentiel dans les cellules photovoltaïques. Les avancées dans la recherche sur les cellules photovoltaïques ont conduit à des rendements de conversion de plus en plus élevés, ce qui a permis une production d'électricité plus efficace à partir de l'énergie solaire.

II.24. Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] M. Hadjab "Développement des performances d'un système photovoltaïques" Mémoire de Magister en électronique, Université Djallali Liabès de Sidi Bel Abbès (2011).
- [2] M. Meghellel, L. Hocine "contribution à l'étude d'un système photovoltaïque" Mémoire de Master, Université colonel Akli Mohand-Oulhadj de Bouira, (2018).
- [3] W. Issaadi A. Triki et al. "Alimentation d'un moteur à courant continu par une source photovoltaïque" Mémoire de Master, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [4] D. Berrian et S. Bouzaghou "développement des modèles mathématiques d'un générateur photovoltaïque d'efficiency" Mémoire de Master, USTB d'Alger, (2015).
- [5] M. Hadjab "étude et simulation des cellules photovoltaïques à rendement élevé" Thèse de doctorat, Université Djilali liabes de sidi bel abbès, (2018).
- [6] M. Bouzegane, F. Gaouaoui "alimentation d'un moteur à courant continu par une source photovoltaïque" Mémoire de Master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [7] A. Arras "caractérisation des cellules photovoltaïques à base d'hétérojonction de silicium a-Si/c-Si" Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, (2018).
- [8] A. Jelali "Interconnexion d'un système photovoltaïque sur le réseau électrique" Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, (2012).
- [9] K. Amara "Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1mw) interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension" Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [10] K. Kettafa H. Douibi "Les oxydes transparents conducteurs: Propriétés et Applications" Mémoire de Licence, Université Mohamed Elbachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj (2014).
- [11] C. Baatout "Les propriétés générales des TCO et leurs applications dans les cellules solaires" Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2016).
- [12] A. Ababou "Etude des différentes propriétés électronique et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type delafossite" Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, (2021).
- [13] F. Ynineb "contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)" Mémoire de Master, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [14] H. Mechiche "Etude de structure à multicouches d'oxydes transparents conducteurs pour application photovoltaïque" Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2017).
- [15] K. Medjnoun "Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche" Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [16] V. Šukauskas "Characterization of MgZnO epitaxial layers with high Mg concentration", Mémoire de Master, Université publique de Vilnius, Lithuania (2011)
- [17] A. Zaoui, and M. Ferhat, Superlattices and Microstructures 145(2020)106623.
- [18] A. Menad, M.E. Benmalti et al., Results in Physics, 18 (2020) 103316.
- [19] A. Belabbes, A. Zaoui, et al., 19 (2007) 456212.
- [20] Données extradites du "the Materials Project for Mg₃ZnO₄ (mp-1024045) from database version v2022.10.28"
- [21] S. Xu, L. Wang, et al., Materials Research Bulletin, 45 (2010) 1213-1216.
- [22] S. Sridharan, S. Chattopadhyay, et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 430 (2017) 52-57.
- [23] Y. Shimura, K. Kimura, et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 32 (2004) 49-55.

- [24] M. Płóciennik, W. Paszkowicz, et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2457-2465.
- [25] N. N. Greenwood, A. Earnshaw "Chemistry of the Elements", 2^{ième} édition, Elsevier (1997).
- [26] N. Carmelo, "Determination of nonlinear optical properties with quantum chemistry: from benchmarks to experimental systems" Thèse de doctorat, Universidad Del País Vasco (2022).
- [27] J.-P. Mathieu, A. Kastler, P. Fleury, "Dictionnaire de physique", Eyrolles, 2^{ième} édition, (1985).
- [28] D. Kenfaui "Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca₃Co₄O₉ texturés pour la conversion d'énergie" Thèse de doctorat, Université de Caen, France (2010).
- [29] C. Bourgès "Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures" thèse de doctorat, Normandie Université (2017).
- [30] M. A. Borhanuddin "Coefficient Seebeck, conductivité électrique ET figure de mérite thermoélectrique de MgZnO dopé cobalt" thèse de doctorat, Universiti Putra Malaysia (2016).
- [31] D. Ménard, R. Martel "Publications.polymtl.ca. Système de mesure des propriétés thermoélectriques du phosphore noir" Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal - Canada (2016).
- [32] J.-C. Charmet "Mécanique du solide et des matériaux : Elasticité-Plasticité" Cours de l'ESPCI Paris (Sans année).
- [33] N. Bioud "Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre" Thèse de doctorat, Université de Sétif 1 (2018).
- [34] E. Coquelle "Propriétés élastiques et viscoélastiques de matériaux composites adaptatifs" Thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis (2004).
- [35] C.J. Nederveen, C.W. van der Wal et al., 6 N° 4 (1967) 316.
- [36] A. Julg, M. Bourg, *Journal de Physique Lettres*, 43 N° 7 (1982) 243-247.
- [37] A. Menad, M.E. Benmalti, et al., *Results in Physics*, 18 (2020) 103316.

Chapitre III

Résultats et discussion

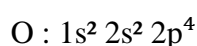
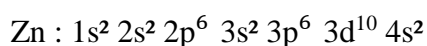
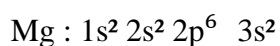
III.1. Introduction

Ce chapitre se focalise sur l'étude des propriétés structurales (telles que le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa première dérivée) ; électroniques (comme la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ; optiques (y compris la fonction diélectrique optique, la conductivité optique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption et la fonction de perte d'énergie) ; élastiques (telles que le module de cisaillement, le module de Young et le rapport de Poisson) ; ainsi que les paramètres thermodynamiques (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant C_v et le coefficient de dilatation thermique α) du composé ternaire Mg_3ZnO_4 dans la phase Rock-Salt. Les calculs ont été réalisés en utilisant le code de calcul Wien2k, qui repose sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé selon plusieurs approximations, notamment les approximations LDA, WC-GGA, PBEsol-GGA, EV-GGA et l'mBJ. Cette partie est dédiée à l'interprétation de nos résultats et à leur comparaison avec d'autres études réalisées théoriquement et expérimentalement disponibles dans la littérature.

III.2. Détails de calcul

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2]. Pour effectuer nos calculs, nous avons utilisé le code Wien2k [3]. L'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (1996) [4], ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) [5], ont été employées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Dans le but d'améliorer les valeurs du gap énergétique, nous avons utilisé l'EV-GGA et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [6] pour nos résultats liés au calcul des propriétés électroniques et optiques.

Les configurations électroniques pour le composé ternaire Mg_3ZnO_4 à l'état fondamental sont :



III.3. Les propriétés structurales de Mg_3ZnO_4

La recherche à haute pression sur les transformations de phases structurales et le comportement des matériaux sous compression, basée sur des calculs ou des mesures, est devenue très intéressante ces dernières années car elle permet de mieux comprendre la nature des théories de l'état solide.

Les arrangements géométriques des positions atomiques relaxées du composé ternaire Mg_3ZnO_4 sont résumés dans le **Tableau III.1**, d'après la **Fig. III.1**, notre composé a une structure cubique (Rock-Salt).

Tableau III.1. Les positions atomiques (coordonnées fractionnaires) de Mg_3ZnO_4 .

Le composé	Positions atomiques
Mg_3ZnO_4 (<i>x, y, z</i>)	Mg_1 : (0.00, 0.50, 0.50)
	Mg_2 : (0.50, 0.00, 0.50)
	Mg_3 : (0.50, 0.50, 0.0)
	Zn : (0.00, 0.00, 0.00)
	O_1 : (0.50, 0.00, 0.00)
	O_2 : (0.00, 0.50, 0.00)
	O_3 : (0.00, 0.00, 0.50)
	O_4 : (0.50, 0.50, 0.50)

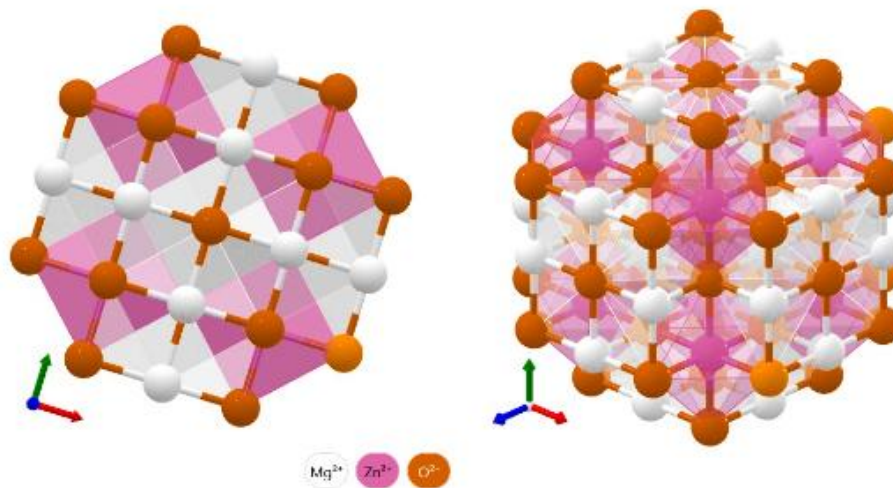


Fig. III. 1. Structure cristalline (conventionnelle) des composés Mg_3ZnO_4

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales des matériaux étudiés. La connaissance de ces informations nous a permis d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques, ...).

Pour effectuer les calculs, la première étape consiste à déterminer le paramètre de maille. Il y a deux choix possibles : la valeur expérimentale ou la valeur théorique calculée en minimisant l'énergie totale d'une maille élémentaire du système. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides avec une précision raisonnable en utilisant des approximations telles que l'approximation du gradient généralisé WC-GGA, PBEsol-GGA et l'approximation de la

densité locale LDA. Dans notre étude, nous avons utilisé le code Wien2K pour effectuer un calcul auto-consistant de l'énergie totale en utilisant plusieurs valeurs du paramètre du réseau a proches de la valeur expérimentale.

Pour déterminer les paramètres d'équilibre tels que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume. Ensuite, nous avons interpolé la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7], qui est donnée par la relation suivante :

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Dans la **Fig. III.2** ci-dessous, nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ternaire Mg_3ZnO_4 en utilisant les trois approximations LDA, WC-GGA et PBEsol-GGA. Nous avons comparé nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau au module de compressibilité et sa dérivée avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature, nous les avons reportés dans le **Tableau III.2**.

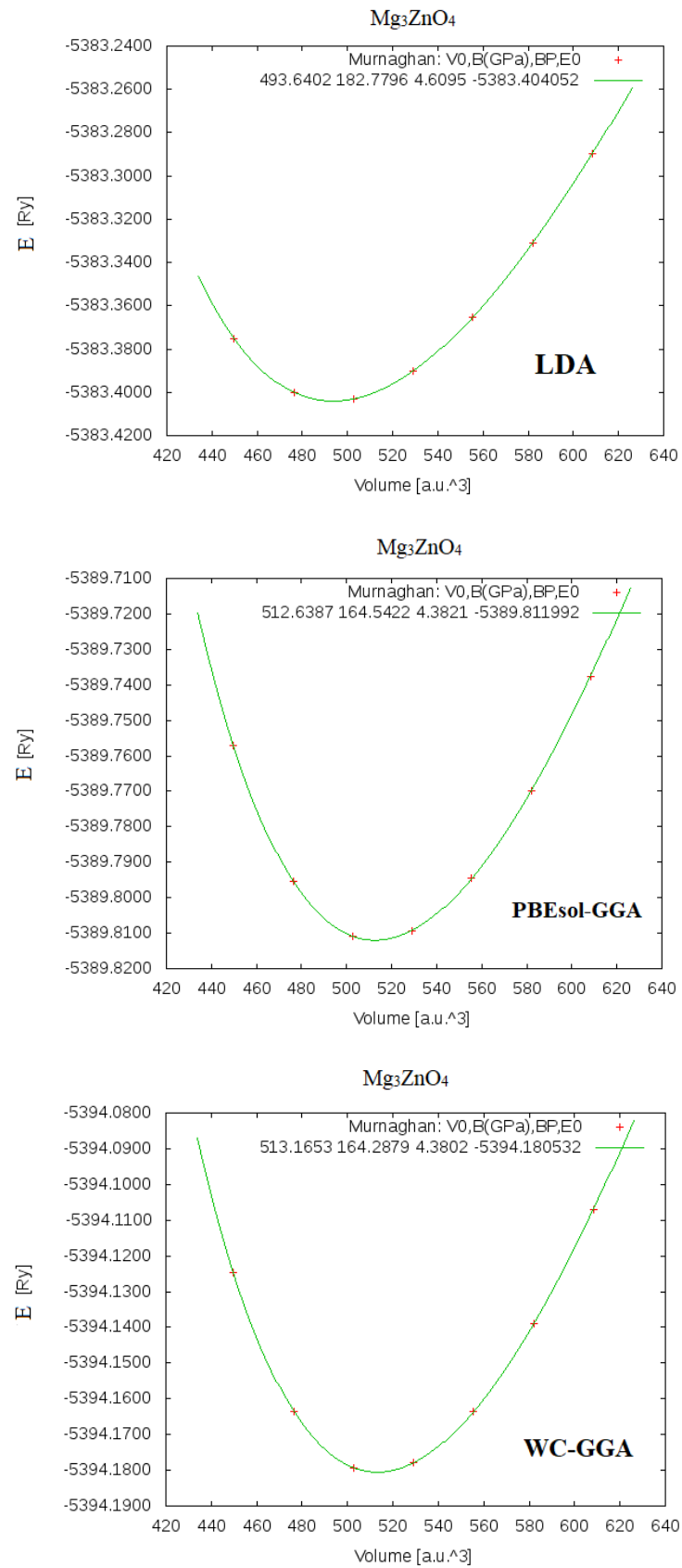


Fig. III.2. Énergie totale calculée en fonction du volume cellulaire unitaire pour Mg_3ZnO_4 dans LDA, PBEsol-GGA et WC-GGA

Tableau III.2. Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux en utilisant la LDA et la GGA des composés ternaires Mg_3ZnO_4 .

Mg₃ZnO₄		
Approximations	Nos résultats	Autre travaux
LDA	$a = 4.1822 \text{ \AA}$ $B_0 = 182.7762 \text{ GPa}$ $B' = 4.6095$ $V_0 = 493.6402 \text{ a.u.}^3$ $E_0 = -5383.404052 \text{ Ryd}$ $\Delta a(\%) = -0.423 \%$	$a = 4.20 \text{ \AA}$ [8] $a = 4.28 \text{ \AA}$ [9]
WC-GGA	$a = 4.2366 \text{ \AA}$ $B_0 = 164.5422 \text{ GPa}$ $B' = 4.3802$ $V_0 = 513.1653 \text{ a.u.}^3$ $E_0 = -5383.404052 \text{ Ryd}$ $\Delta a(\%) = +0.817 \%$	
PBEsol-GGA	$a = 4.2352 \text{ \AA}$ $B_0 = 164.2879 \text{ GPa}$ $B' = 4.3821$ $V_0 = 512.6387 \text{ a.u.}^3$ $E_0 = -5389.811992 \text{ Ryd}$ $\Delta a(\%) = +0.838 \%$	

Les paramètres du réseau optimisés sont donnés dans le **Tableau III.2**, qui est en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux [8]. On voit clairement que pour notre composé, les approximations LDA, WC-GGA, PBEsol-GGA sous-estiment les paramètres du réseau. La valeur du module de compressibilité suggère que le Mg_3ZnO_4 a un module de compressibilité élevé car ses valeurs sont 182.7762 GPa, 164.5422 GPa, GPa avec les approximations LDA, WC-GGA, PBEsol-GGA, respectivement.

On peut noter que le calcul d'erreur relative Δa montre que la déviation du paramètre de maille de l'expérience calculée par LDA est inférieure à celle calculée en utilisant WC-GGA et PBEsol-GGA. Donc, nous concluons que la LDA est une bonne approximation des propriétés structurales

de ce type de composé. Ces résultats représentent le renforcement des liaisons ou l'effet d'affaiblissement induit par le choix d'approximation de l'échange et de corrélation.

III.4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau revêtent une importance capitale, car elles nous offrent la possibilité d'analyser et de saisir la nature des liaisons formées entre les éléments constitutifs. Parmi ces propriétés figurent la structure de bande, la densité de charge et la densité d'états, qui jouent un rôle clé dans notre compréhension du matériau.

III.4.1. La structure de bandes

La théorie des bandes en physique du solide permet de modéliser les niveaux d'énergie accessibles aux électrons à l'intérieur d'un matériau solide. En général, ces électrons peuvent occuper des niveaux d'énergie spécifiques situés dans des intervalles déterminés, appelés "bandes", séparés par des "bandes interdites" où les électrons ne peuvent pas se trouver, à l'exception des métaux. Cette modélisation donne lieu à la notion de structure de bande ou de bande d'énergie. Pour un semiconducteur ternaire, la structure de bande la plus simple peut être obtenue en intégrant la structure de bande du Rock-Salt ternaire similaire dans la zone de *Brillouin* des semiconducteurs ternaires (voir **Fig. III.3**). La description la plus importante des surfaces d'énergie données aux électrons est donnée dans l'espace réciproque, ou espace des k vecteurs d'onde.

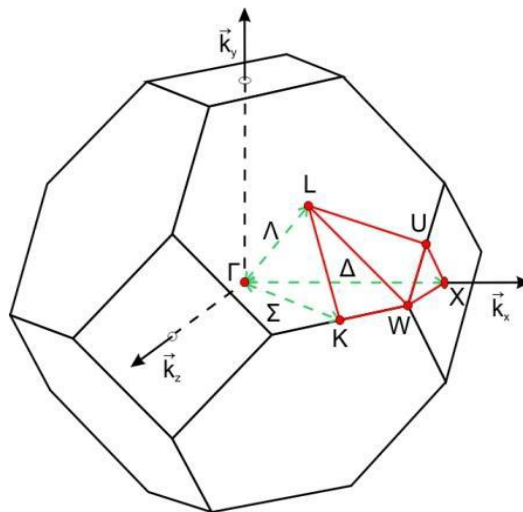


Fig. III.3. Représentation graphique de la première zone de *Brillouin*.

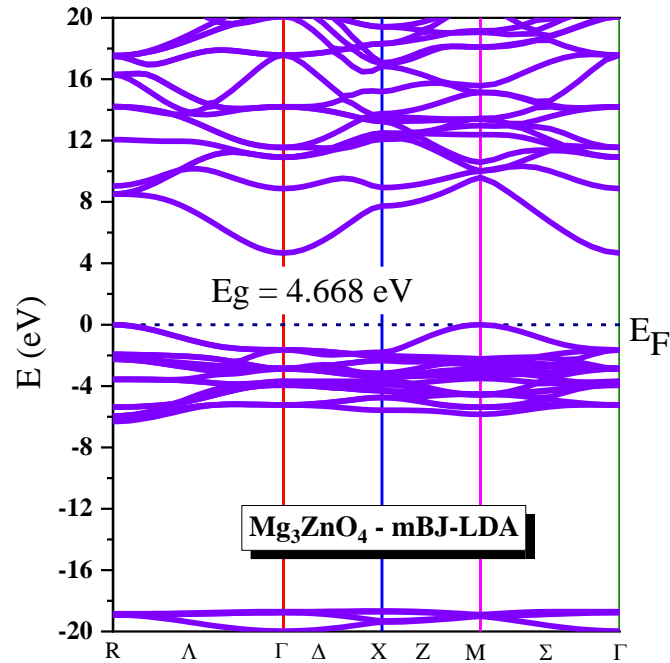


Fig. III.4. Structure de bande calculée pour Mg_3ZnO_4 dans le cadre de la mBJ-LDA.

Dans cette section, les structures de bande électroniques pour ce ternaire ont été calculées par l'utilisation de quatre types d'approximations ; LDA, WC-GGA, PBEsol-GGA, EV-GGA et la dernière forme proposée par Tran et Blaha (mBJ). Mais seulement les résultats obtenus avec l'mBJ-LDA ont été tracés à cause de l'obtention du meilleur gap énergétique remarqué par rapport aux autres fonctionnelles, regardant la structure de bande et les densités d'états électroniques. D'après la **Fig. III.4**, on a un gap indirect car le maximum de la bande de valence est situé au point M et le minimum de la bande de conduction est au point Γ .

Tableau III.3. Bande interdite calculée pour Mg_3ZnO_4 .

Mg_3ZnO_4	Eg (eV)					
	LDA	WC-GGA	PBEsol-GGA	EV-GGA	mBJ-LDA	mBJ-GGA
Présent travail	2.456	2.217	2.217	3.033	4.668	4.476
ΔEg (%)	-48.29	-53.32	-53.32	-36.22	-1.72	-5.76
Autres travaux théoriques			5.95 [8]	4.75 [9]		

Les valeurs des énergies de gap sont calculées par six approximations LDA, WC-GGA, PBEsol-GGA, EV-GGA, mBJ-LDA et mBJ-GGA et comparées avec la valeur de référence. Cependant, d'après les résultats du **tableau III.3**, et les valeurs de l'erreur relative, il est clair que l'approximation mBJ-LDA donne des valeurs d'écart les plus proches des données expérimentales, qui sont de 4.668 eV pour l'oxyde ternaire Mg_3ZnO_4 avec $\Delta\text{Eg} = -1.72$ %.

III.4.2. La densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une quantité physique essentielle pour comprendre la nature de la structure des bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport dépendent de la connaissance de la densité d'états. Il est possible d'obtenir des densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles les densités d'états partielles sont projetées, ce qui signifie qu'elles fournissent uniquement une information qualitative.

Ici, nous avons calculé la densité d'états électroniques (DOS) totale et partielle pour l'oxyde ternaire Mg_3ZnO_4 entre -8 et 24 eV, avec l'approximation mBJ-LDA. D'après la **Fig. III. 5**, nous pouvons distinguer que la bande de valence est constituée d'une contribution majeure des états d -Zn, p -O, avec une contribution faible des atomes de p -Mg. On a remarqué une hybridation entre les orbitales, d -Zn et p -O. Dans la bande de conduction, il y a une contribution mixte entre les atomes d -Zn, p -Mg, p -O.

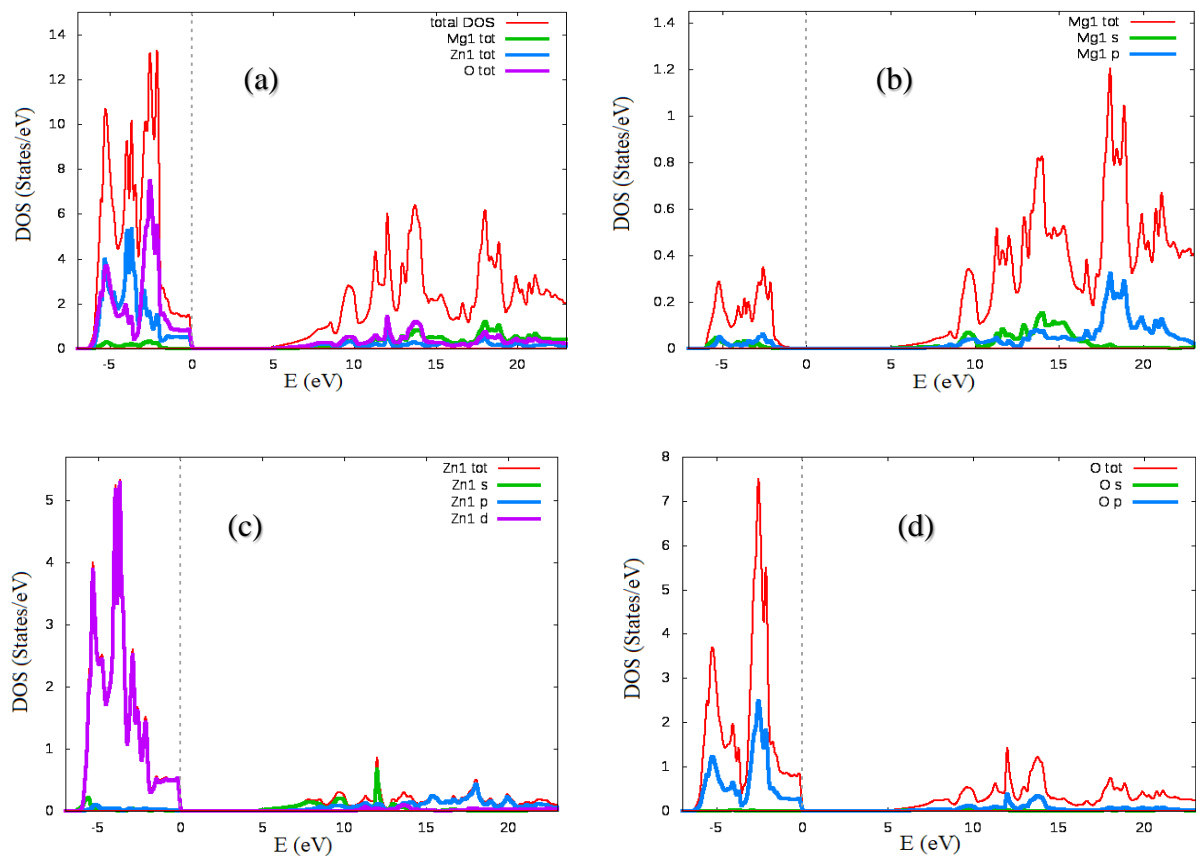


Fig. III.5. Densité d'états totale (a) et partielle (b, c et d) calculées pour le composé ternaire Mg_3ZnO_4 en utilisant l'approximation mBJ-LDA.

III.5. Propriétés optiques

III.5.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ représente tous les effets intrinsèques associés aux interactions entre la lumière et la matière. Cette fonction peut être séparée en deux parties, la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ [10, 11] à savoir :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme [12] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi n^2 \omega^2} \sum \int \left[M_{c,v}(k) \right]^2 \delta[\omega_{c,v}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{III.5})$$

La charge de l'électron est représentée par e , la fréquence des photons incidents est ω , Ω désigne le volume du cristal, \mathbf{r} est le vecteur de position, \mathbf{u} est le vecteur unitaire qui définit la polarisation de l'onde électromagnétique incidente. A noter que l'intégrale est pour la première zone de Brillouin. Les éléments de la matrice des moments pour des transitions directes entre les bandes occupées et les bandes inoccupées est donnée par $M_{c,v}(k)$ et $\omega_{c,v}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ est l'énergie de transition. Pour calculer la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, on utilise la transformation de Kramers-Kronig en se basant sur la partie imaginaire [13-15] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.6})$$

À partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, nous pouvons facilement extraire le reste des propriétés optiques, telles que ; $n(\omega)$, $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$, $\kappa(\omega)$ et $L(\omega)$. **La Fig. III. 6** présente le tracé de la partie réelle de la fonction diélectrique.

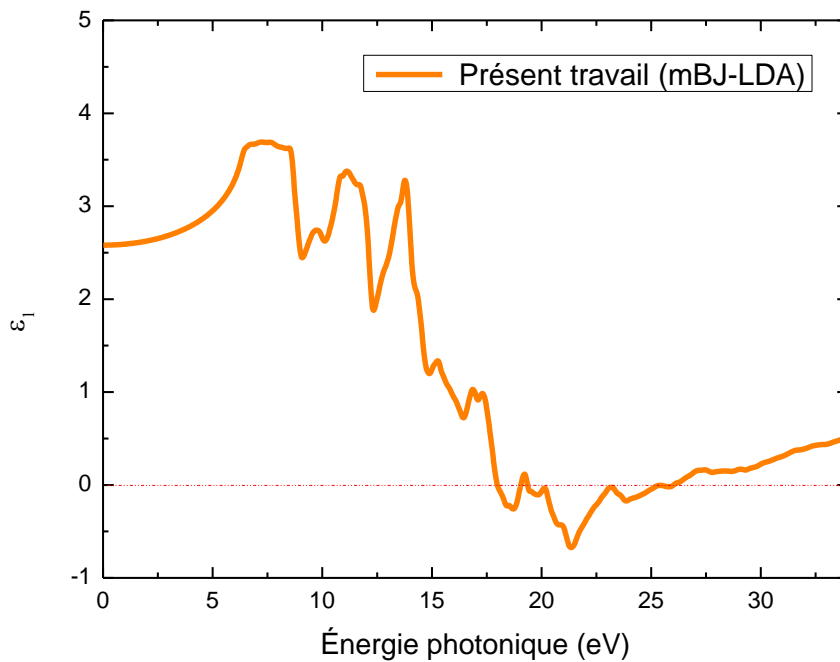


Fig. III.6. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA

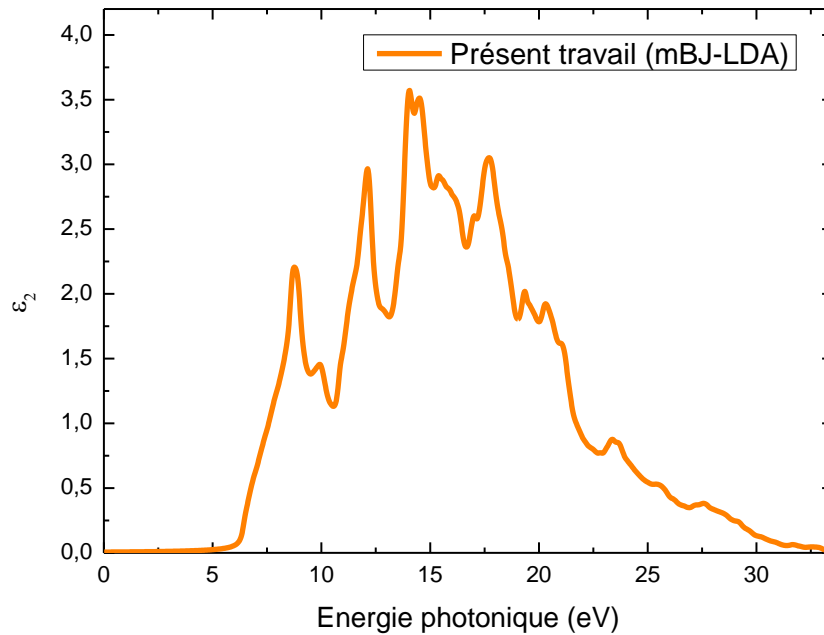


Fig. III.7. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA

La Fig. III. 6 présente la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique. La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n . La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée est présentée dans le **Tableau III.4**. La **Fig. III.7** montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé Mg_3ZnO_4 . On remarque un seuil d'absorption à environ 3.54 eV pour Mg_3ZnO_4 , qui correspond au gap optique de Mg_3ZnO_4 .

III.5.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre optique important allié à l'interaction atomique microscopique. L'expression de ce facteur est définie par la relation suivante :

$$n(\omega) = \sqrt{[\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2]^{1/2} + \epsilon_1(\omega)} / 2 \quad (\text{III.7})$$

Ce paramètre a un impact important sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs, tels que ; les guides d'ondes, les détecteurs et les cellules solaires [10, 12]. En fait, ce paramètre permet de mesurer la transparence des matériaux semiconducteurs par rapport au rayonnement spectral [10]. La **Fig. (III.8)** indique la courbe de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour le Mg_3ZnO_4 sur une gamme d'énergie des photons allant jusqu'à 35 eV. La valeur maximale est située à 13.95 eV. Par contre la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ est donnée par la limite inférieure de $n(\omega)$. La valeur est calculée et donnée dans le **tableau III.4**.

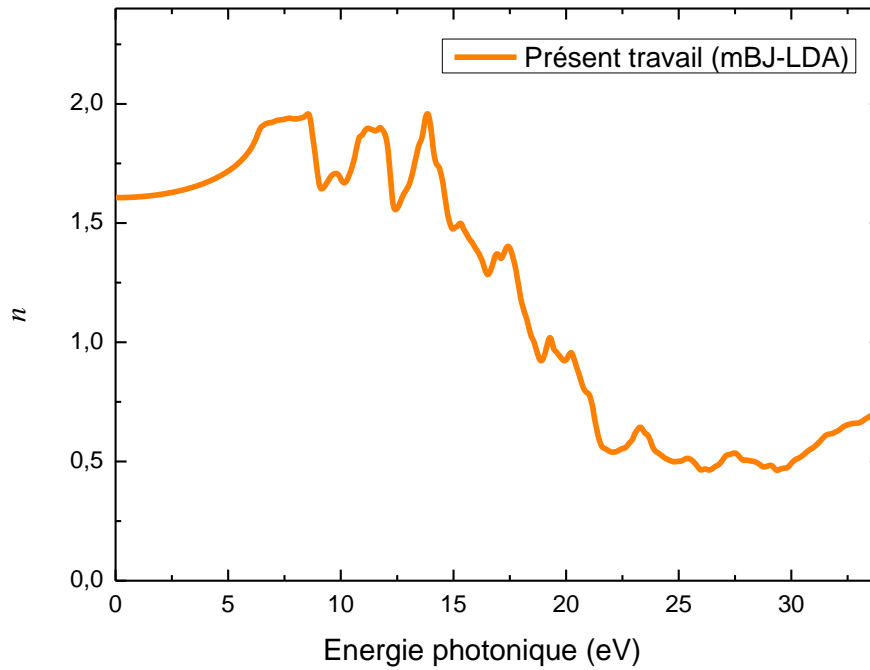


Fig. III.8. L'indice de réfraction $n(\omega)$ de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.

III.5.4. Le spectre de réflectivité

La propagation de la lumière est souvent représentée à l'aide d'un formalisme optique dans lequel les caractéristiques du milieu sont représentées par deux facteurs essentiels, les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Connaître ces deux derniers paramètres suffit pour prévoir ce qui arrivera à la surface d'un matériau. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_{réelle}(\omega)^2 + j\varepsilon_{imaginaire}(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (\text{III.8})$$

La réflectivité $R(\omega)$ d'un milieu isotrope est donnée par l'expression (III.8). Ce paramètre est l'une des propriétés les plus importantes dans les calculs optiques linéaires. Ce dernier, est décrit en termes de la quantité réfléchi de l'énergie lumineuse à la surface d'un matériau semiconducteur.

La fig. III. 9 montres le spectre de la réflectivité de l' Mg_3ZnO_4 en fonction de l'énergie des photons en utilisant l'approximation mBJ-LDA. On peut voir que ce composé ternaire a une faible réflectance initiale, commençant à un minimum de 5.4 %. Ce rapport de réflexion correspond à une valeur maximale de 22.08 eV. Ces résultats reflètent des transitions maximales entre les bandes. Les valeurs statiques de réflectivité optique $R(0)$ est donnée par la limite inférieur de $R(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le **Tableau III.4**

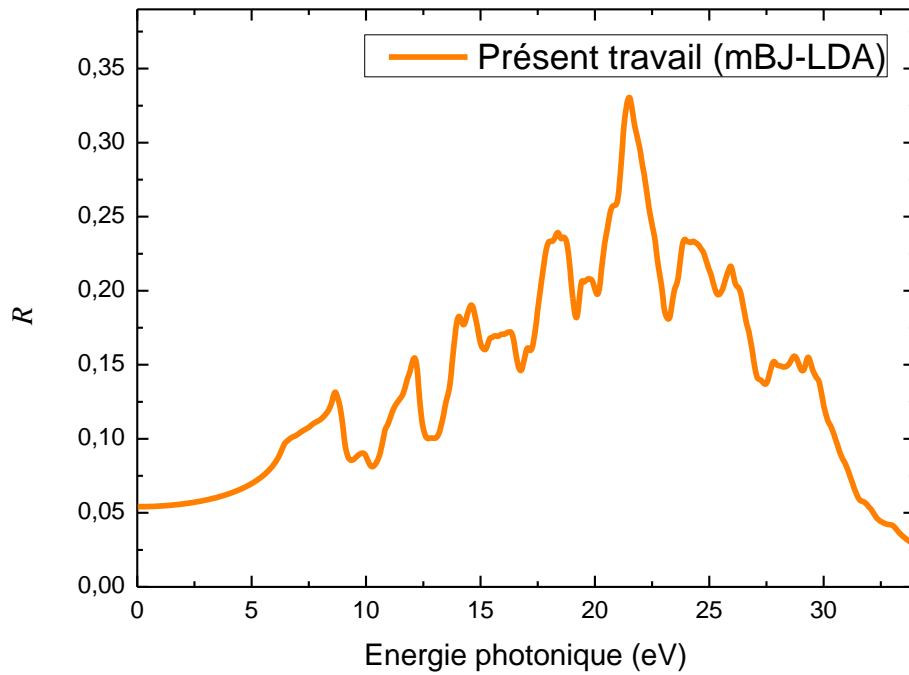


Fig. III.9. La réflectivité optique $R(\omega)$ de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.

Tableau III.4. Valeurs des constantes statiques ; $\epsilon_1(0)$, $R(0)$ et $n(0)$.

Paramètres statiques	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
Mg_3ZnO_4 Présent travail (mBJ-LDA)	2.58	16.06	0.054

III.5.5. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise l'absorption lumineuse. Celle-ci est déterminée par l'énergie des photons. Le phénomène d'absorption est produit lorsque l'énergie photonique du faisceau incident est supérieure ou égale à la valeur du gap énergétique. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{[\epsilon_{réelle}(\omega)]^2 + \epsilon_{imaginaires}(\omega)^2 - \epsilon_{réelle}(\omega)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

D'autre façon, ce paramètre mesure la quantité de lumière absorbée par un matériau donné. Le coefficient d'absorption de l'oxyde ternaire Mg_3ZnO_4 a été étudié en utilisant l'approximation mBJ-LDA, comme le montre la **Fig. III.10**. Une augmentation significative du coefficient d'absorption est observée aux basses énergies, atteignant sa valeur maximale aux hautes énergies. Le coefficient d'absorption culmine à 21.24 eV avec une valeur élevée de $228.63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre d'absorption révèle un fort pic dans la gamme d'énergie, dans la région UV du composé. Ce pic d'absorption élevé est dû aux transitions inter bandes entre différentes symétries électroniques élevées. Ainsi, dans la région UV, le composé présente une absorption maximale.

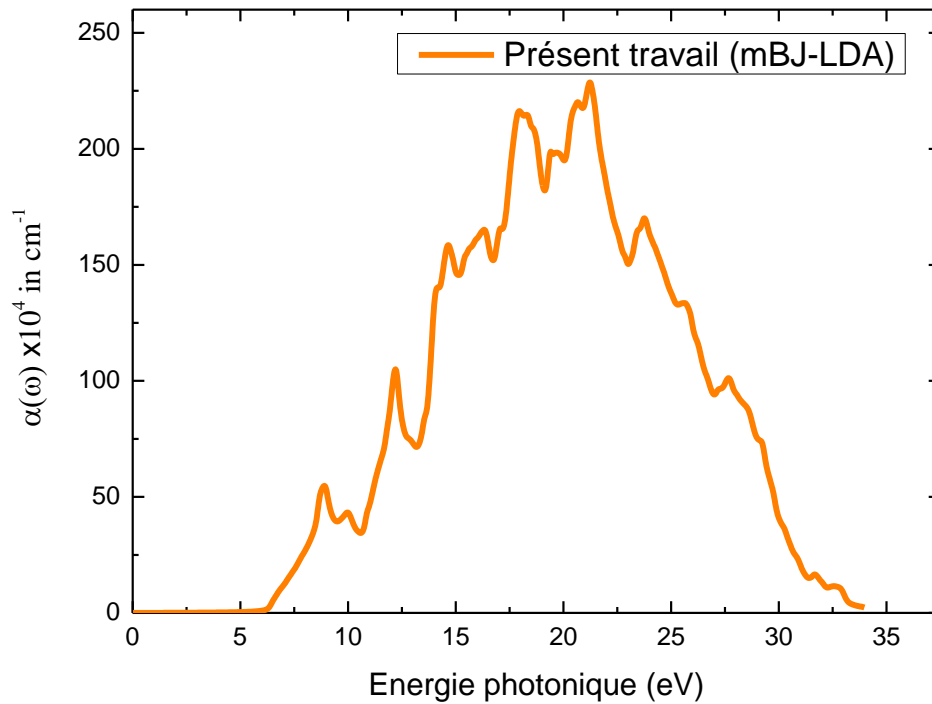


Fig. III.10. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.

III.5.6. La conductivité optique

La courbe de la conductivité optique $\kappa(\omega)$, en utilisant l'approximation mBJ est montrée sur la **Fig. III.11** dans la plage d'énergie des photons jusqu'à 35 eV pour l'oxyde ternaire Mg_3ZnO_4 . Le $\kappa(\omega)$ est déduit directement de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa(\omega) = -(i\omega / 4\pi)\epsilon(\omega) \quad (\text{III.10})$$

On observe d'après la **Fig. III.10**, qu'il y a plusieurs pics critiques dans la courbe de $\alpha(\omega)$, ces pics varient en accord avec la largeur de la bande interdite et correspondent aux excitations plasmoniques collectives induites par les électrons passant de la bande de valence vers la bande de conduction.

III.5.7. La fonction de perte d'énergie

L'estimation de la perte d'énergie des électrons en mouvement rapide dans un matériau est cruciale et est décrite par la fonction de perte d'énergie. Cette fonction peut être obtenue à partir de la fonction diélectrique et s'exprime de la manière suivante :

$$L(\omega) = \left(-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III.11})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III.12})$$

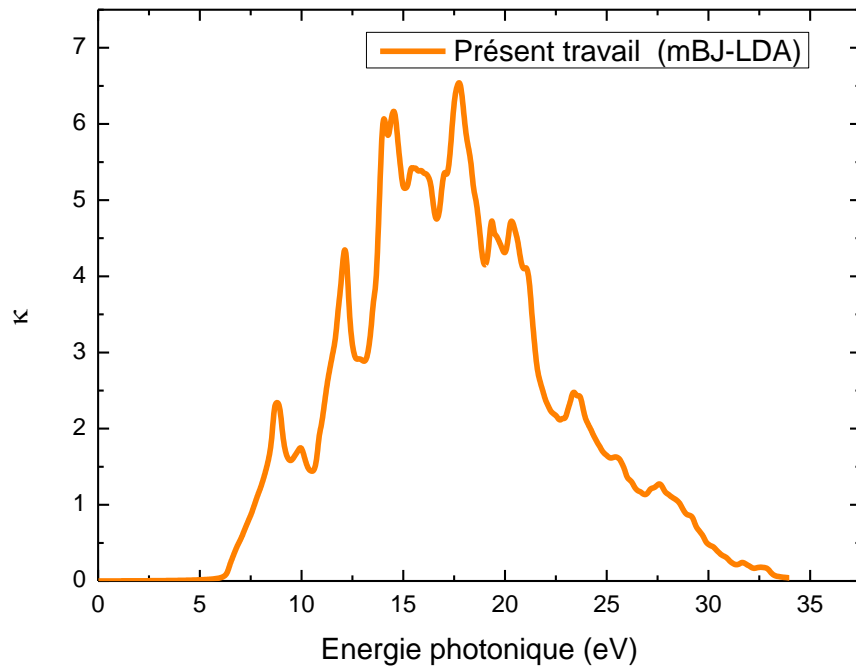


Fig. III.11. La conductivité optique de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.

Comme le montre la **Fig. III. 12**, les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 24.17 et 30.40 eV. Le pic intense est observé à une énergie de 29.32 eV. On observe, que pour notre composé le pic principal se produit lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro.

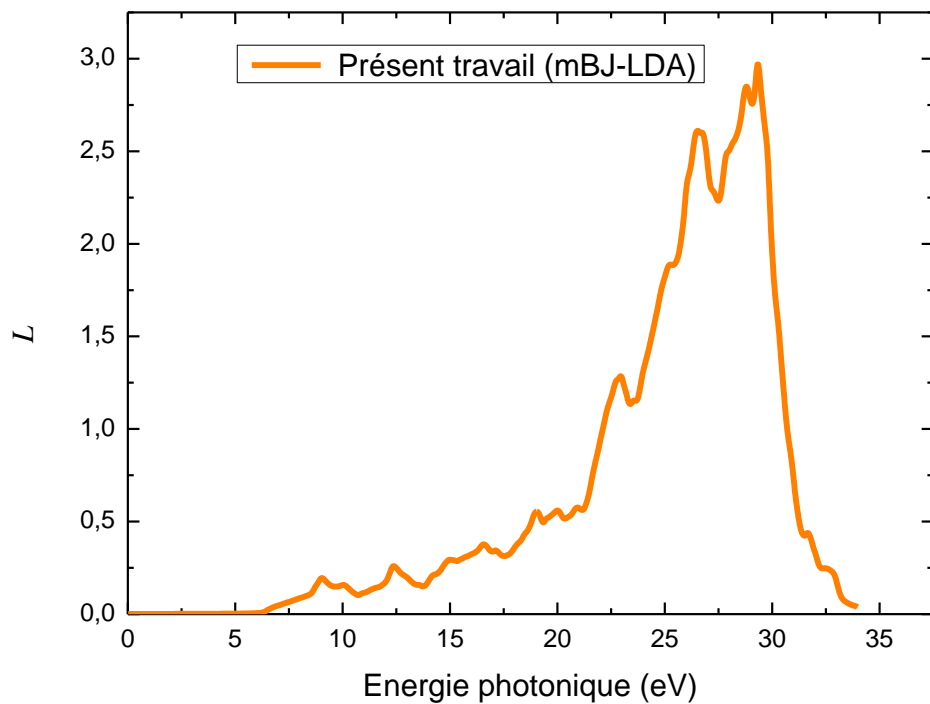


Fig. III.12. La fonction de perte d'énergie de Mg_3ZnO_4 en utilisant mBJ-LDA.

III.6. Propriétés élastiques

La détermination des propriétés élastiques d'un solide est d'une importance fondamentale pour évaluer ses performances mécaniques et dynamiques. Ces caractéristiques revêtent une grande importance, car elles sont étroitement liées à d'autres facteurs essentiels tels que les paramètres structuraux et thermiques. De plus, elles permettent de fournir des informations précieuses sur la nature des forces qui agissent sur le matériau, ce qui permet de prédire sa stabilité structurale.

III.6.1. Les constants élastiques

Dans le cas de la structure cubique (Rock-Salt), on observe trois constants élastiques distincts, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs de ces constantes élastiques peuvent être déterminées en utilisant l'approximation GGA. Les conditions requises pour la stabilité de Born sont des critères essentiels pour évaluer la stabilité élastique d'une structure cubique, exprimées par les équations suivantes [16] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} < B < C_{12} \quad (\text{III.13})$$

Le **Tableau III. 5** présente les valeurs estimées des constantes élastiques qui satisfont toutes les contraintes mentionnées précédemment. Par conséquent, notre composé est considéré comme mécaniquement stable à température et pression ambiante. D'après nos calculs, nous observons que C_{11} est plus élevée que toutes les autres constantes, ce qui nous permet de conclure que notre composé testé est plus résistant aux changements de longueur qu'aux changements de forme et de volume. En d'autres termes, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus rigides ou les plus denses dans la structure.

Le module de compressibilité (B) mesure la résistance d'un matériau à la compression volumique lorsqu'une pression est appliquée. Pour calculer le module de compressibilité, on peut utiliser la formule de Pugh [17] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.14})$$

Lorsque la température et la pression sont toutes les deux nulles, la valeur B calculée pour Mg_3ZnO_4 est de 191.1218 GPa. Ces résultats sont en accord avec ce que montre le **Tableau (III. 2)** pour l'équation d'état EOS 164.2879 GPa à l'aide de l'approximation PBEsol-GGA.

Les méthodes de Voigt et de Reuss sont des approches utilisées pour calculer le module de cisaillement (G) à partir des constantes élastiques. Ces méthodes comprennent le module de cisaillement de Voigt (G_V) et le module de cisaillement de Reuss (G_R) [18, 19] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.15})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{5(C_{11} - C_{12}) + C_{44}} \quad (\text{III.16})$$

Hill [20] a montré que les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss indiquent les limites des valeurs maximales et minimales, et que l'équation de Navier peut être utilisée pour déterminer le G_H -moyen :

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.17})$$

En outre, le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) sont calculés en utilisant les valeurs estimées du module de compressibilité et du module de cisaillement, comme substituées dans les expressions suivantes [21] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.18})$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.19})$$

Pugh [17] a proposé une formule simple appelée le rapport de ductilité de Pugh (B/G) [17] pour estimer la ductilité ou la fragilité d'un matériau. Un rapport B/G supérieur à 1,75 indique une ductilité, tandis qu'un rapport B/G inférieur à 1,75 indique une fragilité. Selon le **Tableau (III. 5)**, la valeur calculée du rapport B/G en utilisant l'approximation GGA est de 1,5246, ce qui indique que notre composé est fragile.

De plus, Frantsevich *et al.* [22] recommandent d'utiliser le critère du coefficient de Poisson pour distinguer les comportements ductiles et fragiles des matériaux. Lorsque le coefficient de Poisson (σ) est supérieur ou inférieur à 0,26, le matériau présente un comportement ductile ou fragile. Comme indiqué dans le **Tableau (III.5)**, la valeur de σ_H pour notre composé est de 0.23 calculée à l'aide de l'approximation GGA, ce qui confirme sa fragilité. Le coefficient de Poisson nous permet également de déterminer le type de liaison dans le cristal. Selon Haines et al. [23], σ est de 0.1 pour les composés covalents, 0.25 pour les composés ioniques et 0.33 pour les composés métalliques. Le coefficient de Poisson calculé pour Mg_3ZnO_4 est proche de 0.25, ce qui indique la présence de liaisons ioniques.

Le module de Young (E) est la principale caractéristique d'un matériau, établissant la relation entre la contrainte et la déformation et utilisé pour déterminer la rigidité du matériau. Comme indiqué dans le **Tableau (III.5)**, le composé ternaire (Mg_3ZnO_4) est fragile car son module de Young est de 308,602 GPa, calculé à l'aide de l'approximation GGA.

Tableau (III.5) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), les modules de cisaillement (G_V , G_R , G_H), le module de compressibilité (B), et le facteur d'anisotropie (A_1), la température de fusion T_{melt} , les modules de Young (E_V , E_R , E_H), les coefficients de Poisson (σ_V , σ_R , σ_H), et le rapport B_H/G_H pour le Mg_3ZnO_4

Mg₃ZnO₄			
	GGA	Autres travaux [8, 9]	
C₁₁ (GPA)	346.4276	316.9	
C₁₂ (GPA)	113.4690	112.1	
C₄₄ (GPA)	131.6540	132.1	

B (GPA)	191.1218	180.4
G_V (GPA)	125.5841	/
G_R (GPA)	125.1331	/
G_H (GPA)	125.3586	/
E_V (GPA)	309.056	/
E_R (GPA)	308.147	/
E_H (GPA)	308.602	/
σ_V	0.230	/
σ_R	0.231	/
σ_H	0.230	/
T_{melt} (K)	2600.3871 ± 300	/
A₁	1.1302	/
B_H/G_H	1.5246	/
A_G %	0.1798	/
A_U %	0.0179	/

III.6.2. Anisotropie élastique

Lorsque nous traitons de processus physiques liés aux déformations anisotropes, à la tendance à la fracture et aux instabilités élastiques, l'anisotropie élastique cristallographique peut avoir un impact significatif sur ces processus. Dans le cas du Mg₃ZnO₄, l'anisotropie élastique a été évaluée de manières différentes.

La première méthode consiste à calculer la constante de Zener (A₁), qui est appropriée pour déterminer l'anisotropie élastique des monocristaux cubiques. La constante de Zener (A₁) est exprimée par l'équation suivante [18, 19] :

$$A_1 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.20})$$

Le facteur A₁ est théoriquement égal à 1 pour un cristal isotrope. Cependant, tout nombre différent de 1 indique que le matériau présente une anisotropie. Selon les calculs effectués à l'aide de l'approximation GGA, le facteur A₁ pour le Mg₃ZnO₄ est d'environ 1.1302 (voir le **Tableau (III.5)**). Ces résultats indiquent que le matériau présente un degré significatif d'anisotropie de cisaillement.

La deuxième méthode consiste à calculer le pourcentage d'anisotropie élastique en cisaillement, qui est défini comme suit [24] :

$$A_G = \frac{(G_V - G_R)}{G_V + G_R} \times 100 \quad (\text{III.21})$$

Pour les matériaux isotropes, la valeur d'A_G est nulle. Une valeur différente de zéro indique une anisotropie élastique en cisaillement. Lorsqu'A_G atteint 100%, cela correspond à la plus haute anisotropie possible. La valeur d'A_G est utilisée pour évaluer l'anisotropie en cisaillement du Mg₃ZnO₄, qui s'élève à 0.1798 selon l'approximation GGA (**voir Tableau (III. 5)**). Cela indique

que notre matériau présente un degré d'anisotropie relativement faible en ce qui concerne le module de cisaillement.

La troisième approche est basée sur le calcul de ce que l'on appelle l'indice universel [25] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.22})$$

Pour les matériaux isotropes, la valeur de A_U est égale à zéro. L'anisotropie cristallographique augmente de zéro à une valeur supérieure à zéro. Selon les données du **Tableau (III.5)**, la valeur de A_U est d'environ 0.0179 lorsqu'on utilise l'approximation GGA. Ainsi, notre composé présente une faible anisotropie élastique.

III.6.3. Calcul de la température de Debye

La température de Debye est un paramètre physique essentiel car elle fournit des informations sur la capacité thermique et la rigidité d'un matériau. Les équations suivantes [26] sont utilisées pour calculer la température de Debye ainsi que les vitesses moyennes du son longitudinales et transversales :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III.23})$$

Dans ces expressions, h représente la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, N_A le nombre d'Avogadro, ρ la densité du matériau, M la masse molaire et n le nombre d'atomes dans une molécule. La vitesse moyenne (v_m) dans les matériaux polycristallins peut être estimée de manière approximative en utilisant l'équation suivante [27] :

$$V_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.24})$$

Où v_t et v_l sont les vitesses élastiques longitudinale et transversale, respectivement, a également une formule mathématique connue sous le nom d'équation de Navier [28] :

$$V_t = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad V_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.25})$$

Tableau III.6. Les vitesses de propagation longitudinale et transversale (v_t , v_l), la vitesse moyenne du son (v_m), et la température de Debye θ_D de Mg_3ZnO_4 .

	Approximation	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
Mg₃ZnO₄	GGA	5224.62	8832.44	5787.56	824.012

Le tableau ci-dessus résume les valeurs calculées pour la vitesse du son moyenne, transversale et longitudinale, ainsi que la température de Debye θ_D pour le composé considéré. À la pression ambiante, la valeur de θ_D de Mg_3ZnO_4 est de 824.012 K, à l'aide de l'approximation

GGA. Les ondes longitudinales élastiques se propagent plus rapidement que les ondes transversales, comme le montrent les données de ce tableau.

III.7. Propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques joue un rôle essentiel à la fois dans la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux existants ou nouveaux. Cela englobe des aspects tels que la stabilité chimique et thermique, la stabilité et le comportement mécanique, ainsi que les différentes phases et microstructures présentes. De plus, l'analyse des propriétés thermodynamiques fournit des données cruciales pour optimiser les procédés d'élaboration des mêmes matériaux et pour évaluer leur comportement futur dans leur environnement. Dans le cadre de cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans cette approche, la température et la pression ont été fixées à zéro, ce qui nous permet d'obtenir les propriétés associées à l'état fondamental du matériau. Cette méthode nous offre ainsi une vision des propriétés dans des conditions idéales. Ainsi, grâce à cette méthode, nous avons pu déterminer les propriétés thermodynamiques du matériau étudié et obtenir des informations précieuses sur son comportement et ses caractéristiques fondamentales.

Le point de départ pour inclure explicitement l'effet de la température et la pression dans le calcul est l'énergie libre de Gibbs :

$$G = U + PV - TS \quad (\text{III.26})$$

L'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante à travers :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \quad (\text{III.27})$$

D'un point de vue microscopique et statistique, l'entropie est une mesure du nombre de configurations accessibles à un système. Une phase qui offre un plus grand nombre de configurations dans l'espace des phases a une probabilité plus élevée d'être explorée, ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Dans le contexte des vibrations, à une température de 0 K, les atomes sont immobiles, ce qui représente une configuration particulière. Le système gagne de l'énergie à un rythme régulé par la capacité calorifique à volume constant :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (\text{III.28})$$

L'énergie disponible peut être utilisée pour augmenter l'énergie cinétique des ions, qui commencent à vibrer autour de leur position d'équilibre, ou pour exciter les électrons au-delà du niveau de Fermi dans un matériau métallique. À basse température, on observe que la capacité

calorifique est la somme d'un terme linéaire en T, attribuable aux électrons, et d'un terme en 3T, attribuable aux vibrations du réseau [29].

III.7.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

En utilisant le programme Gibbs2, qui se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye, il est possible de déterminer la température de Debye (θ_D) et de générer la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$ à partir de l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V). La minimisation de G conduit à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et au potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. En appliquant les relations thermodynamiques classiques, d'autres propriétés macroscopiques peuvent également être dérivées en fonction de P et T. La fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$ est exprimée sous la forme suivante [30, 31] :

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (\text{III.29})$$

Où :

$E_{sta}(x, V)$ est l'énergie statique.

PV correspond à la condition hydrostatique.

$F_{vib}^*(x, V; T)$ et $F_{el}^*(x, V; T)$ sont les énergies libres vibrationnelles et électroniques hors équilibre.

Conformément aux principes de la thermodynamique standard, lorsqu'un système est maintenu à une température fixe T et soumis à une pression hydrostatique constante P, son état d'équilibre est atteint lorsque l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase est minimisée [32].

$$G^*(P, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (\text{III.30})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V.

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{sta} + P + P_{th} \quad (\text{III.31})$$

Où $P_{sta} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V}$ Est la pression statique ; $P_{th} = \frac{\partial E_{vib}}{\partial V}$ est la pression thermique et P la pression appliquée. L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelles) $g(\omega)$:

$$F_{vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + K_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/K_B T} \right) \right] g(\omega) \partial \omega \quad (\text{III.32})$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (\text{III.33})$$

Le modèle de Debye [33] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. Il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, ce sont des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} 9n\omega^2 / \omega_D^3 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{K_B} = \frac{1}{K_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (\text{III.35})$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, θ_D est en fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III.36})$$

L'insertion de $g_{\text{Debye}}(\omega)$ ns les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes ; l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant C_v et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés :

$$F = E_{\text{sta}}(x, v) + \frac{9}{8} n K_B \theta_D + 3n K_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - n K_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{III.37})$$

$$S = -3n K_B \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) + 4n K_B D \left(\frac{-\theta_D}{T} \right) \quad (\text{III.38})$$

$$C_v = 12n K_B \ln D \left(-\theta_D/T \right) - \frac{9n K_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{III.39})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III.40})$$

Où B_T est le module de compressibilité isotherme et n est le nombre d'atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} \quad (\text{III.41})$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de Mg_3ZnO_4 à température et pression constantes, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye.

III.7.3. Effet de la température et de la pression

Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour le Mg_3ZnO_4 . Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 700 K et de pression 0 à 20 GPa.

III.7.4. Volume du réseau

La variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le Mg_3ZnO_4 est illustrée dans la Fig. III.13. On remarque que le volume du réseau augmente légèrement quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente, le volume décroît, c.-à-d. le volume de réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du volume de réseau avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression

peut supprimer cet effet. La valeur calculée du volume de réseau à T=300 K et P=0 GPa est égale à 504.12 Bohr³.

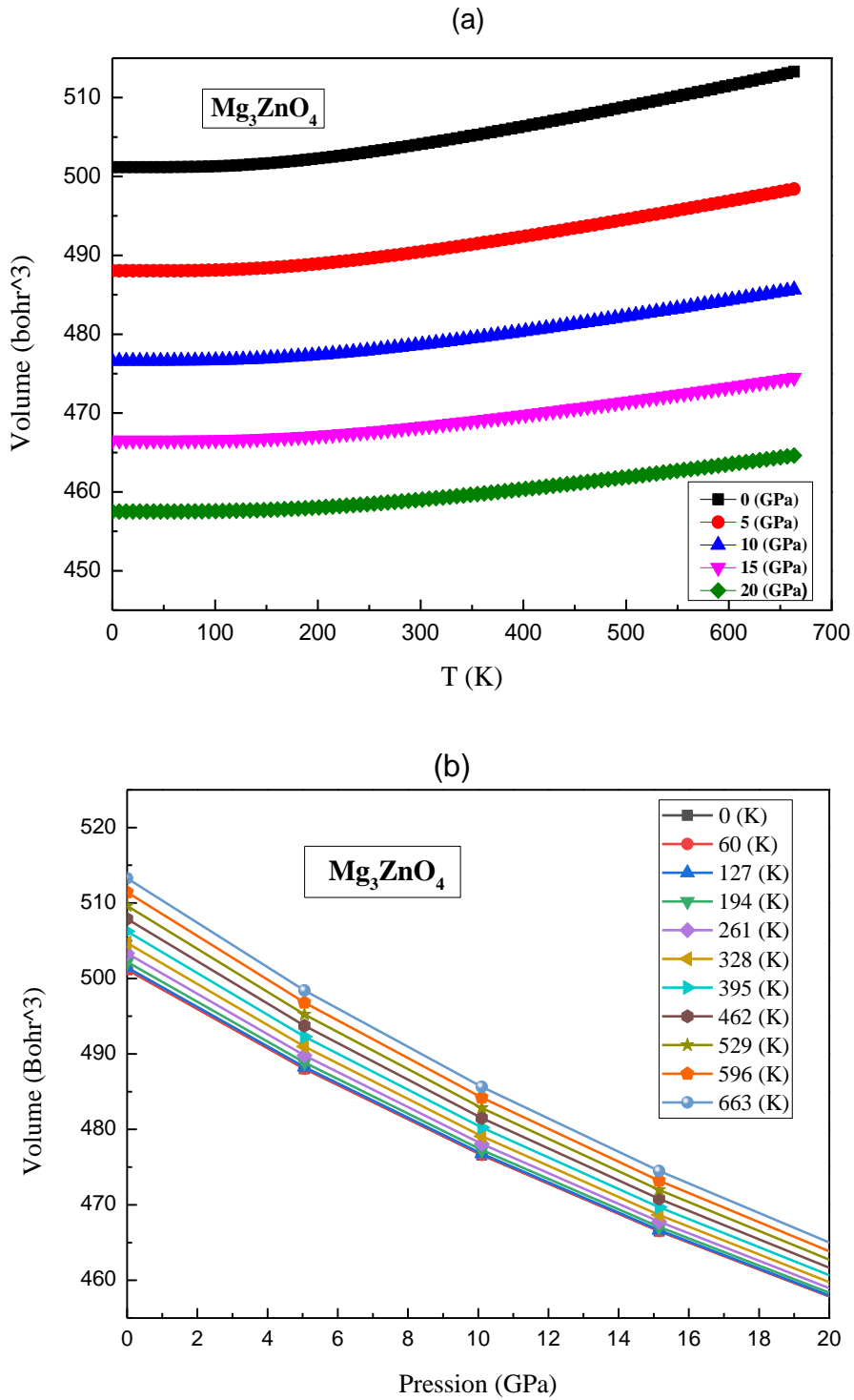
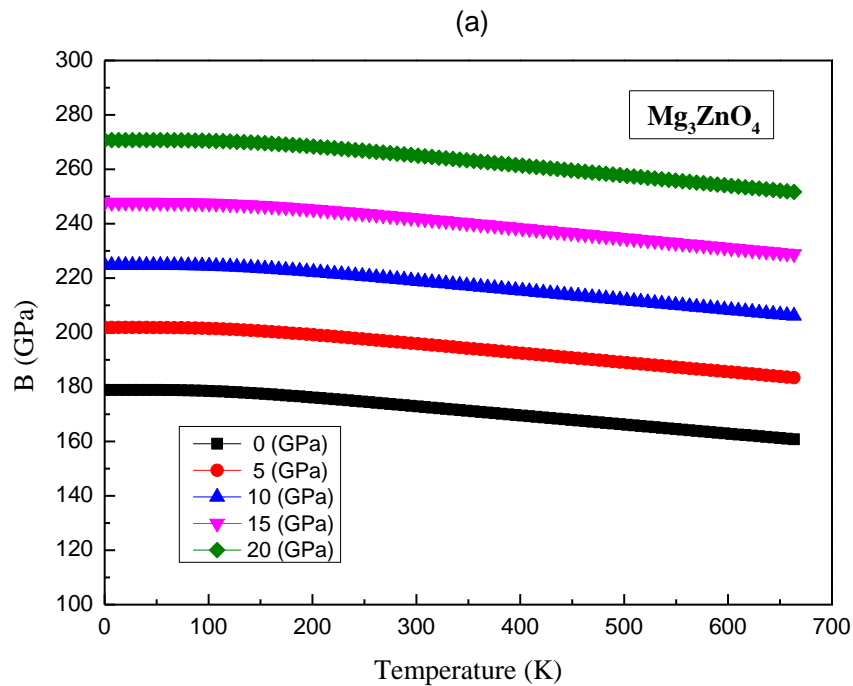


Fig. III.13. La variation du volume du réseau en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

III.7.5. Le module de compressibilité

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression est exhibée dans la **Fig. III.14**. Dans la **Fig. III.14.a**, le module de compressibilité diminue considérablement quand la température augmente. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à diverses valeurs de pression. Selon la **Fig. III.14. b**, on voit que le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression pour toute température étudiée. La valeur calculée du module de compressibilité à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à 172.67 GPa.



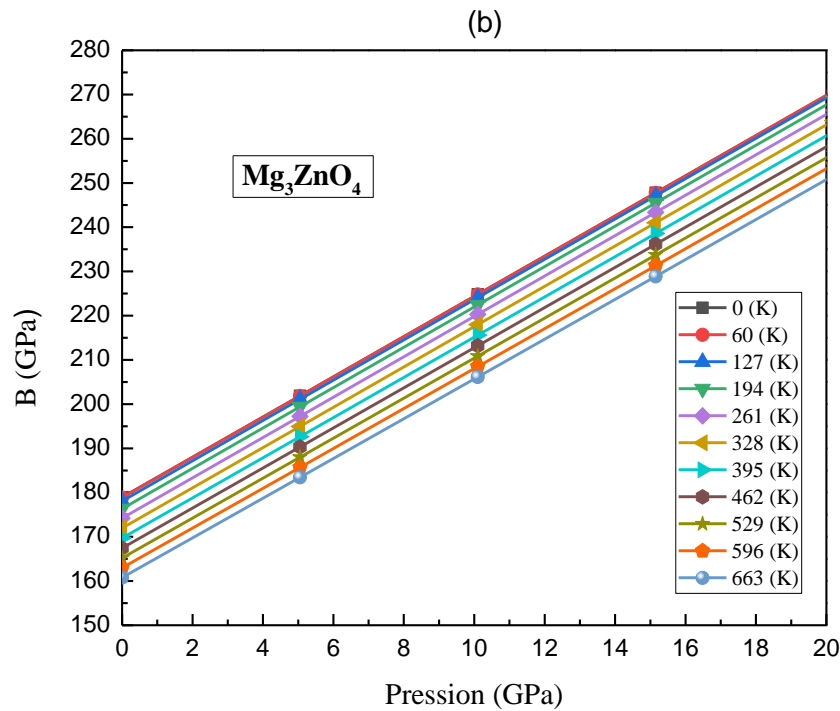


Fig. III.14. La variation du module de compressibilité en fonction (a) de la température et de (b) la pression calculée par GGA.

III.7.6. La capacité calorifique à volume constant C_v

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications. Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v avec la température à différentes pressions pour le Mg_3ZnO_4 est illustrée sur la **Fig. III.15**. Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_v est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit. Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. La valeur calculée de la capacité calorifique à volume constant C_v à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à 154.73 (J/mol.K).

III.7.7. La capacité calorifique à pression constante C_p :

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température pour Mg_3ZnO_4 est illustrée dans la **Fig. (III.16)**. Cette variation de C_p pour le composé étudié présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de C_p à plus basse température est similaire à celui de C_v . Cependant, dans le domaine des hautes températures, il augmente avec l'augmentation de la température. À une

température donnée, la valeur de C_p décroît en augmentant la pression. La capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. La valeur calculée de la capacité calorifique à pression constante C_p à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à 154.17 (J/molK).

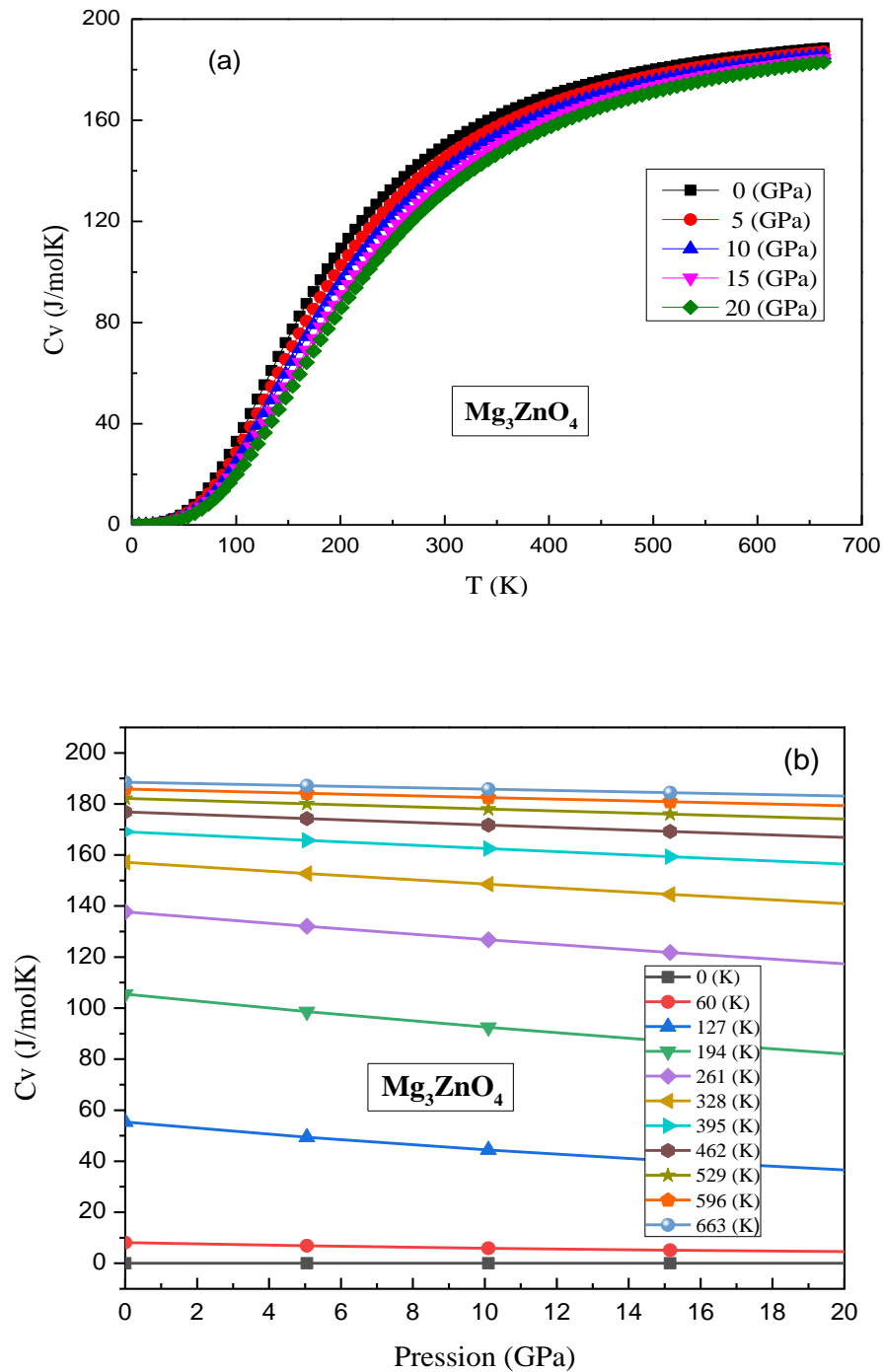


Fig.III.15. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

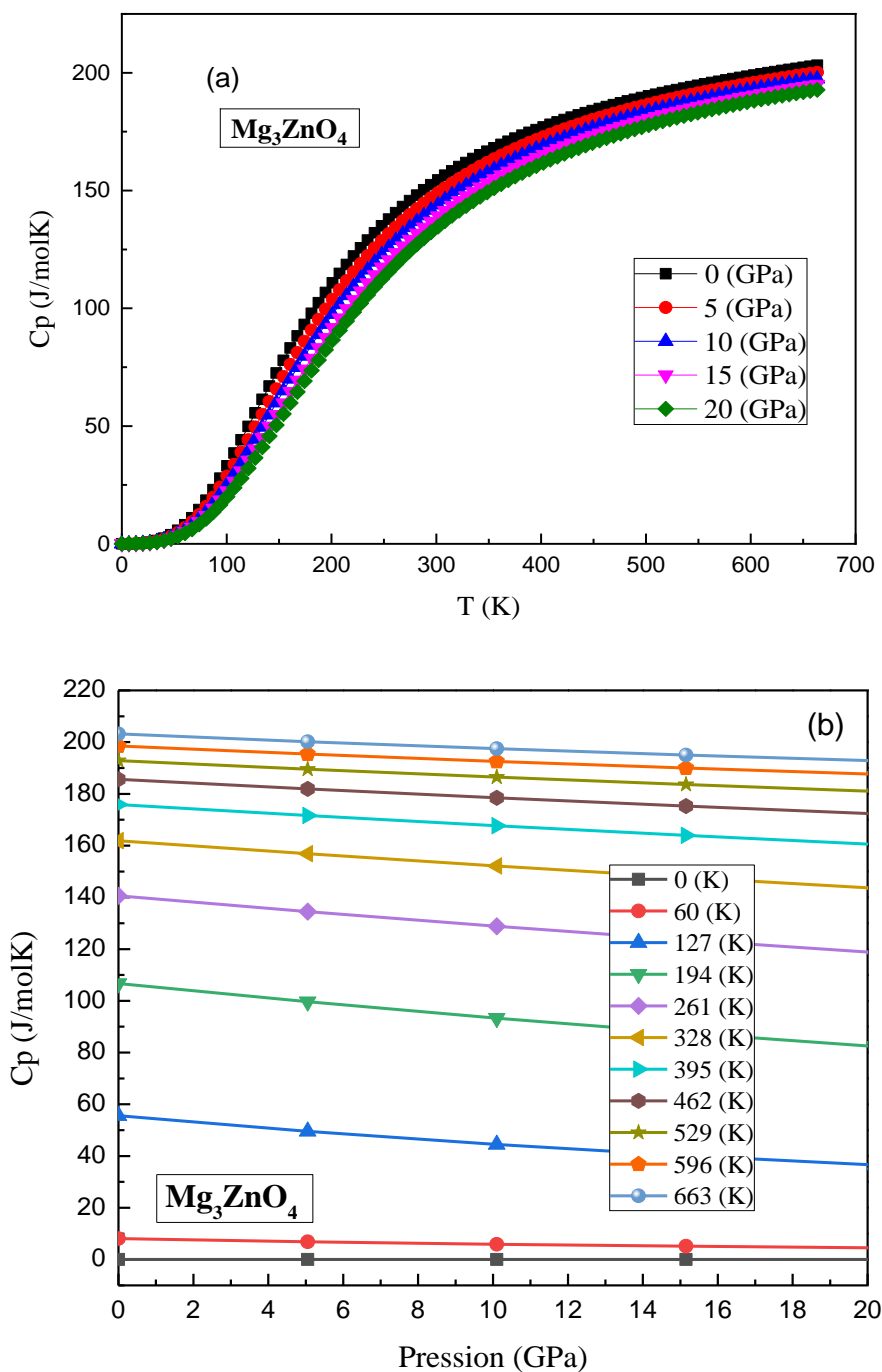


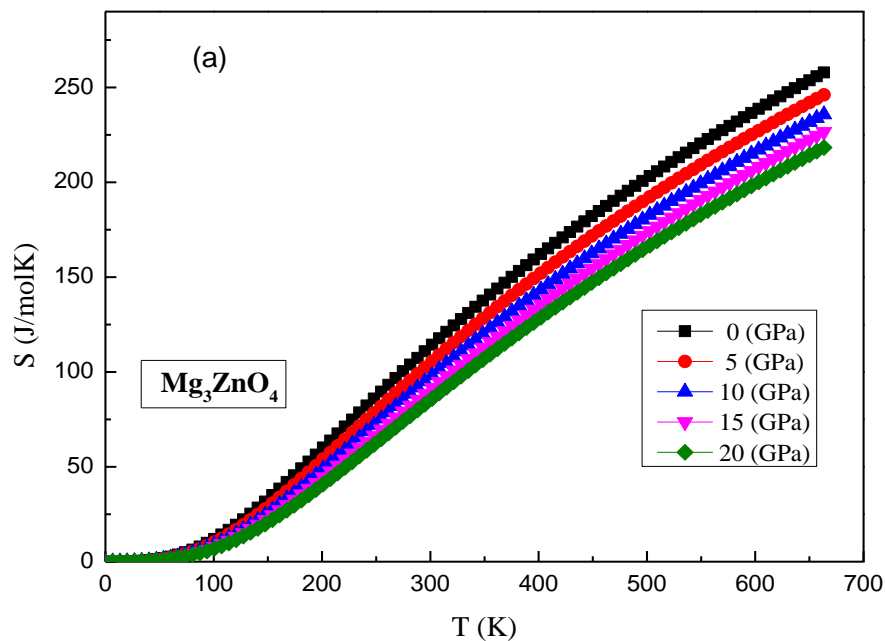
Fig. III.16. La variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

III.7.8. L'entropie du système S

Désignée par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le Mg_3ZnO_4 . Sont illustrés sur la Fig. (III.17). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. La valeur calculée de l'entropie à $T = 300$ K et $P=0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à 114.01 (J/molK).

III.7.9. Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La **Fig.III.18** montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le Mg_3ZnO_4 . D'après cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de la température jusqu'à la valeur 400 K. À partir de ($T > 400$ K), la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. À une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. La valeur calculée du coefficient de dilatation thermique du Mg_3ZnO_4 à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à $4.134 (10^{-5}/\text{K})$.



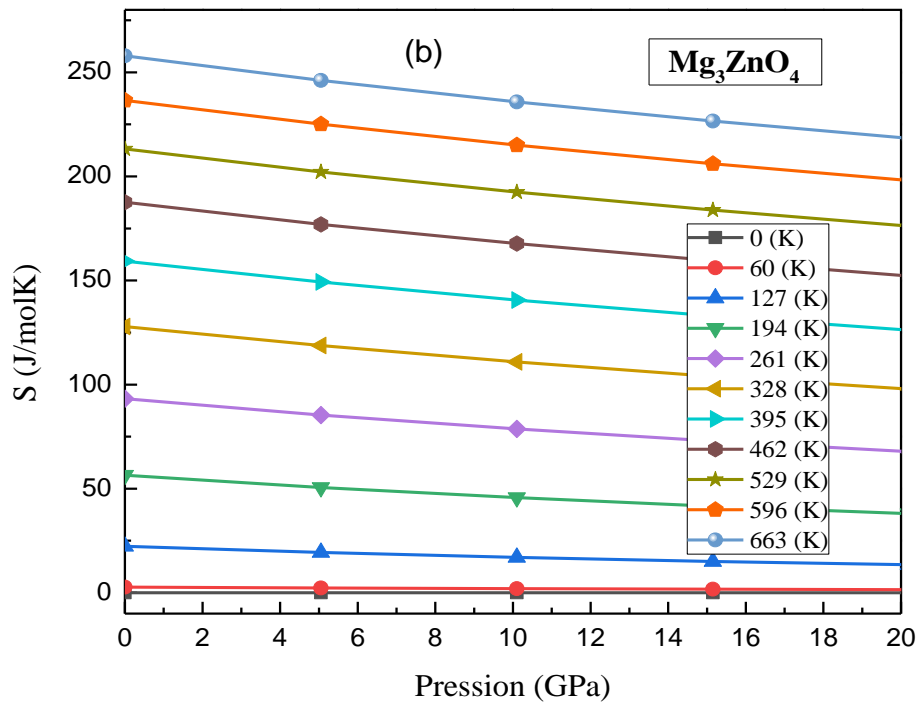
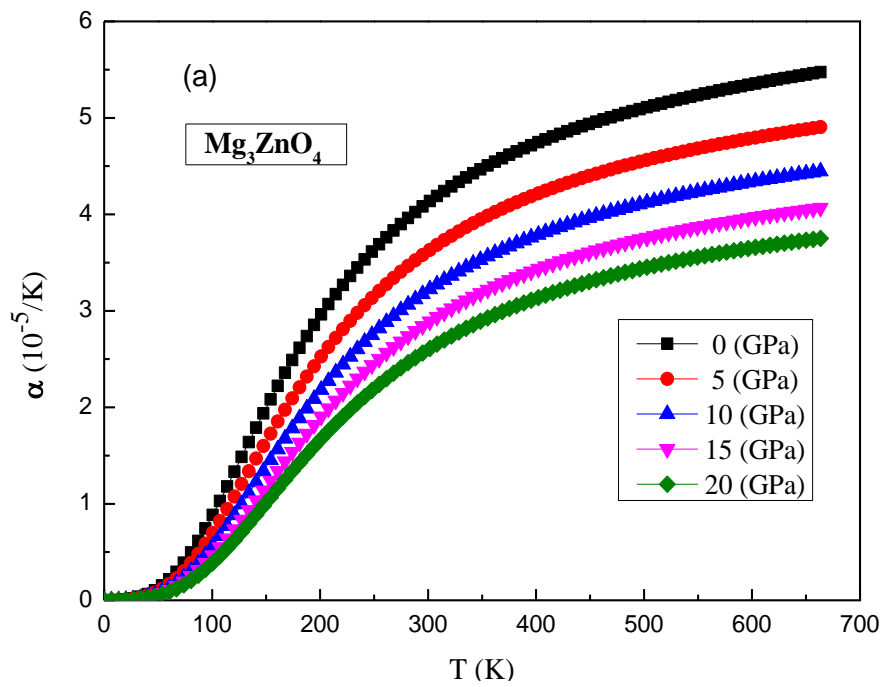


Fig.III.17. La variation de l'entropie S en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.



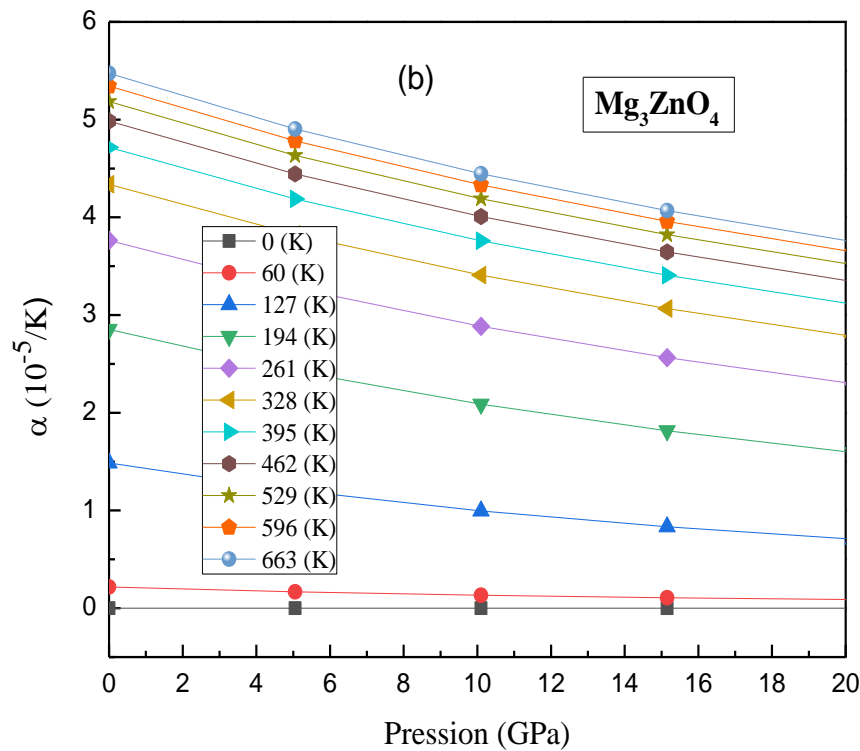


Fig.III.18. La variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

III.7.10. La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons noté dans la **Fig.III.19.a** que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la température à partir de $T > 250$ K. Il est aussi démontré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée. La **Fig.III.19.b** montre une augmentation linéaire de la température de Debye avec l'augmentation de la pression et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent, la fréquence de vibration des particules change sous l'effet de la pression et de la température. La valeur calculée de la température de Debye à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa du Mg_3ZnO_4 est égale à 737.91 K.

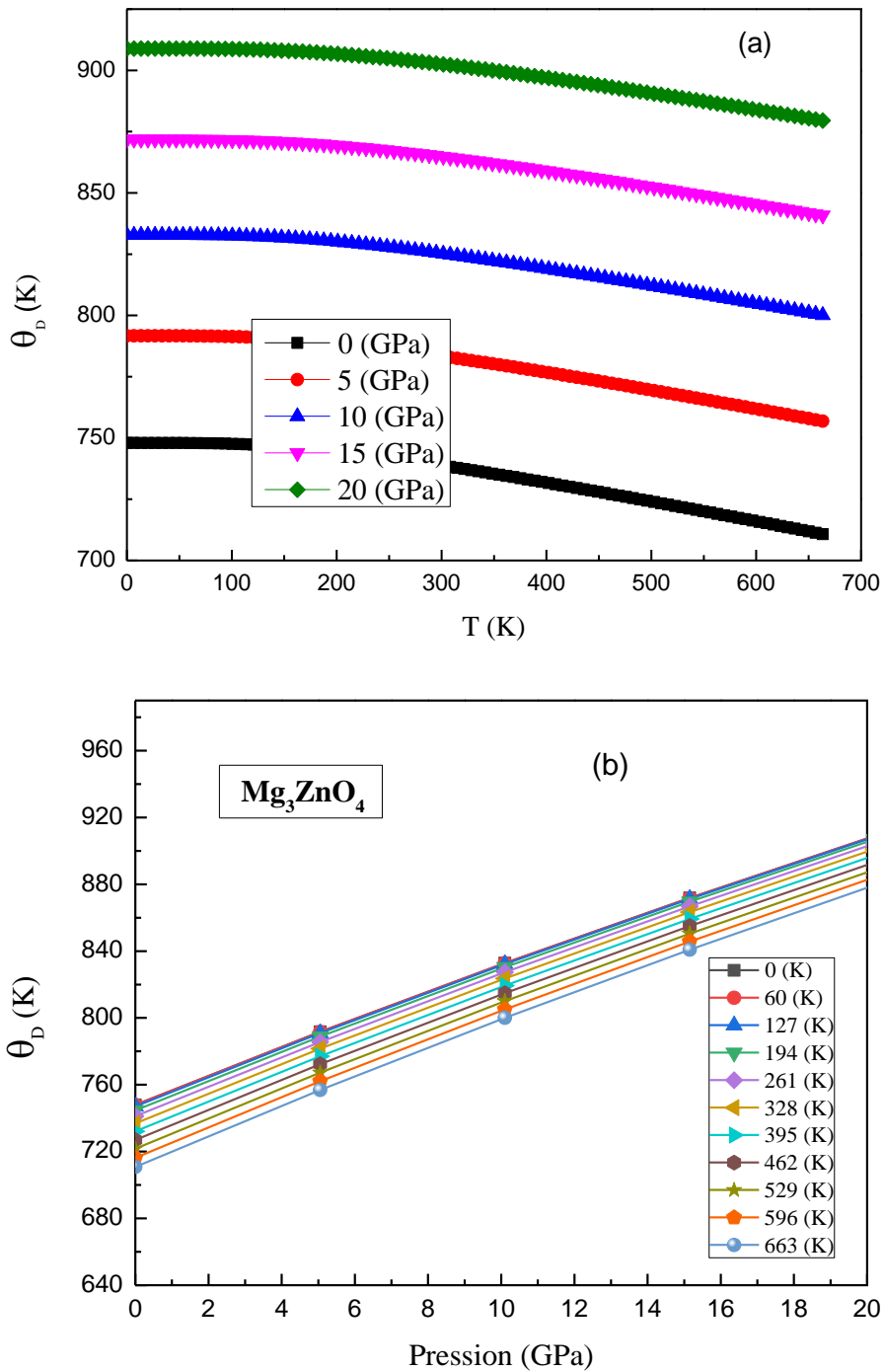


Fig.III.19. La variation de la température de Debye en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

Tableau III.7. Paramètres thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique α ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (C_v et C_p en $J mol^{-1} K^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($J mol^{-1} K^{-1}$)

	T	V	B	C_v	C_p	S	α	θ_D
Mg_3ZnO_4	300	504.12	172.67	154.73	154.17	114.01	4.134	737.91

III.8. Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques, élastiques et thermodynamiques du matériau Mg_3ZnO_4 dans la phase Rock-Salt fournit des informations essentielles sur la composition et les caractéristiques de ce matériau. En résumé, les résultats de cette étude indiquent ce qui suit :

- **Propriétés structurales** : L'analyse structurale révèle que le Mg_3ZnO_4 possède une structure cristalline spécifique, probablement de type spinelle. Les paramètres de maille, les angles de liaison et la disposition atomique sont déterminés, fournissant ainsi une base solide pour comprendre la structure du matériau.
- **Propriétés électroniques** : Les calculs électroniques montrent que le Mg_3ZnO_4 a des propriétés électroniques intéressantes. Il peut être classé comme un semi-conducteur, avec une bande interdite d'énergie déterminée. Cette bande interdite influence la conductivité électrique du matériau et sa réponse aux stimuli externes.
- **Propriétés optiques** : L'étude des propriétés optiques met en évidence les interactions de la lumière avec le Mg_3ZnO_4 . Les calculs de la fonction de la réponse diélectrique permettent de déterminer les bandes d'absorption et de réflexion du matériau dans le spectre électromagnétique. Ces résultats peuvent être utilisés pour comprendre l'absorption de la lumière et les processus de transfert d'énergie dans le Mg_3ZnO_4 .
- **Propriétés élastiques** : Ces propriétés comprennent le module de Young, le module de cisaillement, le module de compression, le coefficient de Poisson et la dureté. Comprendre les propriétés élastiques de Mg_3ZnO_4 est important pour évaluer sa résistance, sa ductilité et sa stabilité dans diverses applications technologiques.
- **Propriétés thermodynamiques** : Ces propriétés montrent des caractéristiques physiques qui décrivent le comportement des substances lorsqu'elles sont soumises à des changements de température, de pression et d'énergie.

Alors, ces propriétés physiques fondamentales ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques et que ces oxydes jouent un rôle très important en tant que matériaux de choix pour la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs optoélectroniques et plus précisément les cellules solaires photovoltaïques organiques/inorganiques.

III.9. Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B*, B136 (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Review*, 140 (1965) 1133-1138.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, et al. "WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties" édité par K. Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, (2001).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, et al. *Physical Review Letters*, 77N°18 (1996) 3865-3868.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 45 N° 23 (1992)13244-13249.
- [6] A. D. Becke and E. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, 124N° 22 (2006)221101.
- [7] F. D. Murnaghan, "the compressibility of media under extreme pressures" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 N°9 (1944) 244-247.
- [8] A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices and Microstructures*, 145 (2020) 106623.
- [9] Données extradites du "the Materials Project for Mg₃ZnO₄ (mp-1024045) from database version v2022.10.28"
- [10] M. Hadjab " Etude et simulation des cellules photovoltaïques à rendement élevé" Thèse de doctorat, Université Djilali liabes de Sidi Bel Abbès (2018).
- [11] H. Bennacer, "Contribution au développement de nouvelles cellules solaires à base des semi-conducteurs composés" Thèse de Doctorat, université Djillali Liabès de Sidi Bèl Abbès (2016).
- [12] M. Hadjab, S. Berrah et al., *Optik* 127 (2016) 9280–9294.
- [13] H. Kramers, "Atti Congr. Intern. Fisici, Como "Como 2 (1927) 545.
- [14] M. A. Ziane, "Contribution à l'étude des propriétés électroniques, structurales, et optique du ternaire GaNAs et du quaternaire InGaNAs par la méthode FP-LAPW" Thèse de Doctorat, Université de Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès (2015).
- [15] N. A. Noor, S. Ali, et al., *Comp. Mater. Sci.*, 93 (2014) 151–159.
- [16] J. F. Nye, "Physical Properties of Crystals" Oxford University Press, Oxford, (1985).
- [17] S. F. Pugh, London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45N° 367 (1954) 823-843.
- [18] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik" (Leipzig: Taubner) (1928).
- [19] A. Reuss, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9 (1929) 49-58.
- [20] R. Hill, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11 (1963) 357-372.
- [21] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society, Section A*, 65 (1952) 349-354.
- [22] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, et al. "Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook" in I.N. Frantsevich (Ed.), *Naukova Dumka*, Kiev (1983).
- [23] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, " *Annual Review of Materials Research*, 31 (2001) 1-46.
- [24] P. Ravindran, L. Fast, et al., *Journal of Applied Physics*, 84N°8 (1998) 4891-4899.
- [25] S. I. Ranganathan, M. Ostojca-Starzewski, *Physical Review Letters*, 101 N°5, (2008) 055504.
- [26] P. Wachter, M. Filzmoser, et al. "Neutron diffraction of partially ordered Au₃Cu" *Physica B: Condensed Matter*, 293N°1-3(2001)199-206.
- [27] W. Voigt, *Semiconductors and Semimetals. Lehrbuch der Kristall-physik* (Leipzig, Taubner) (1929).
- [28] E. Schreiber, O. L. Anderson, et al. "Elastic Constants and Their Measurements" New York, McGraw-Hill, (1973).
- [29] N. Ashcroft, N. Mermin, "Solid State Physics", Harcourt College Publishers (1976).
- [30] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, et al. "Comput. Phys. Commun " 182 (2011) 2232.
- [31] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182. 1708 (2011).
- [32] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, et al. "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation" Academic Press (1971).
- [33] L. A. Girifalco, "Lattice Dynamics: A Bibliography" Oxford University Press, 62 (2000).

Conclusion générale

Ce mémoire se concentre sur la simulation et la caractérisation numérique du comportement optoélectronique des matériaux semi-conducteurs en utilisant des calculs de premiers principes. Nous avons réalisé une étude détaillée de la structure électronique et des propriétés optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, réflectivité, indice de réfraction) de l'oxyde transparent conducteur en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Les approximations de l'échange et de la corrélation, à savoir LDA, PBEsol-GGA et mBJ-LDA, ont été utilisées pour le terme de potentiel.

Dans cette conclusion, nous tenons à souligner les points essentiels suivants :

- Les paramètres de maille correspondent bien aux résultats théoriques et aux données expérimentales.
- La structure de bande calculée pour le composé Mg_3ZnO_4 révèle la présence d'un gap indirect : le maximum de la bande de valence se situe entre les points X et Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ , en utilisant l'approche mBJ-LDA. Ces résultats concordent avec d'autres calculs.
- Nos prédictions concernant les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption, la fonction de perte d'énergie et la conductivité optique, indiquent que ce composé présente un potentiel d'utilisation dans des technologies telles que les capteurs optoélectroniques et la production de composants optiques régulant l'état de polarisation de la lumière, ainsi que dans les applications de conversion d'énergie solaire.
- Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été calculées et analysées pour comprendre les transitions optiques.
- L'approximation mBJ-LDA donne des résultats en accord avec les résultats théoriques en termes de paramètres optiques.
- On observe également que le composé Mg_3ZnO_4 se situe dans la région des UV et que ce matériau peut être un bon candidat pour les photo-détecteurs UV, les émetteurs de lumière UV et les applications électroniques de puissance en raison de leurs limites d'absorption fondamentales et des pics d'absorption les plus élevés.
- Une méthode numérique de premiers principes a été utilisée pour calculer les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ces valeurs montrent que notre composé est considéré comme mécaniquement stable à température et pression ambiante. C_{11} est plus grande que toutes les autres constantes. Ce qui implique que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus rigides ou les plus denses dans la structure. La valeur B/G calculée indique que notre composé est fragile.

Le coefficient de Poisson indique la présence de liaisons ioniques pour le composé Mg_3ZnO_4 . En plus l'anisotropie élastique du Mg_3ZnO_4 a été mesurée de trois manières différentes.

- Enfin, nous avons exploré théoriquement les propriétés thermiques du composé Mg_3ZnO_4 , en se basant sur le modèle quasi harmonique de Debye, dans un intervalle de température allant de 0 à 700 K. Quant à l'effet de pression, il a été étudié dans l'intervalle 0-20 GPa. Nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur le volume, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_v et C_p , l'entropie S , la volume V , la dilatation thermique α et la température de Debye θ_D .

En résumé, ces caractéristiques physiques essentielles ont entraîné une croissance exponentielle de l'intérêt porté aux applications optoélectroniques, et les oxydes jouent un rôle crucial en tant que matériaux privilégiés dans la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules solaires photovoltaïques organiques et inorganiques.

ملخص :

في هذا العمل ، قمنا بفحص الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، البصرية ، المرنة وكذا الديناميكية الحرارية لمركب Mg_3ZnO_4 باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بناءً على طريقة الموجات المستوية المعززة خطياً (FP-LAPW) لمعالجة إمكانية الارتباط التبادلي لحسابات الطاقة الإجمالية، العمل المقدم تم باستخدام تقديرات LDA و GGA بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام نهج (mBJ) Becke Johnson المعدل، والذي نجح في تصحيح مشكلة الفجوة الطاقوية، حيث أنه في حسابات بنية النطاق تتوافق ثوابت الشبكة المحسوبة وقيم فجوة الحزمة لهذا المركب بشكل جيد مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة. وكذلك تم حساب دالة العزل ومعامل الامتصاص لدراسة الخواص الضوئية.

تظهر خصائص هذا المركب في الإلكترونيات والبصريات على أنه مثير جداً للاهتمام بشكل خاص لتطبيقات التحويل الكهروضوئية. ولدراسة أعمق قمنا بحساب وتحليل الخصائص (المرنة) الميكانيكية وكذا الخصائص الديناميكية الحرارية والتي أظهرت نتائج ممتازة بالمقارنة بما هو متاح في الأدبيات العلمية.

الكلمات المفتاحية: DFT، ab-initio، الخصائص الفيزيائية، الخلايا الشمسية.

Abstract :

In this work, we investigated the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of Mg_3ZnO_4 using density functional theory (DFT) based on linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. To deal with the exchange-correlation potential for total energy calculations, the LDA and GGA approximations were used. In addition, the modified Becke Johnson (mBJ) approach, which successfully corrects the band gap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constants and band gap values for this compound are in good agreement with available theoretical and experimental data. As well as the dielectric function and the absorption coefficient are calculated to study the optical properties. The properties of this compound in electronics and optics indicate that it is particularly interesting for photovoltaic conversion applications. For deeper study, we have calculated and analyzed the elastic properties as well as the thermodynamic properties, which showed excellent results compared to what is available in the scientific literature.

Keywords: ab-initio, DFT, physical properties, solar cells.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques de Mg_3ZnO_4 en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, les approximations LDA et GGA ont été utilisées. De plus, l'approche de Becke Johnson (mBJ) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes du réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ce composé est en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculées pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés de ce composé en électronique et en optique indiquent qu'il est particulièrement intéressant pour les applications de conversion photovoltaïque. Pour une étude plus approfondie, nous avons calculé et analysé les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés thermodynamiques, qui ont montré d'excellents résultats par rapport à ce qui est disponible dans la littérature scientifique.

Mots clés : ab-initio, DFT, propriétés physiques, cellules solaires.