

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° Ph/ENR/09/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Energétique et
Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

FOUIRAH Siham

REZAG Halima Saadia

Intitulé

**Contribution à l'étude des propriétés
électroniques et optiques des ternaires
NaBaP et ZrOS**

Soutenu le 30 /09 /2020 devant le jury composé de :

Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Charifi Zoulikha	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examinateur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciement

Nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir accordé la volonté et la patience dans l'accomplissement de ce travail.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, **PR. CHARIFI Zoulikha** à l'université de M'sila, pour l'intérêt qu'elle a portée à ce travail et pour ses orientations, ses conseils au long de la réalisation de ce projet de fin d'étude.*

*Je remercie sincèrement les membres du Jury : le **Maitre de conférence Ghellab Torkia** et le **Professeur Baaziz Hakim** à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes parents, vous qui vous avez cru en moi, trouvez ici tout mon affection et ma reconnaissance. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

À mes frères : Halim et Khalil et Ayman et Mohamode et Abd noure et Imade.

A mes soeurs : Hakima et Bouchra et Chahra.

À tous mes amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée, Soumia, Halima, Fattoume, Hadjer, Salima, Sara, Maha.

À tous ceux qui m'aiment.

FOUIRAH Siham

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents à qui je dois ce que je suis devenue.

Un grand remerciement à mes frères Omar, Zohir et Rafik, ma sœur Hamida, ma cousine Safia et mes camarades du groupe qui ont toujours été là pour m'encourager et me soutenir.

Mon immense gratitude va vers mes enseignants du département qui vont voir, à travers ce mémoire, le fruit de leurs efforts récompensés.

REZAG Halima Saadia

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	2
Références de l'introduction générale	4
<u>Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</u>	
I.1.Introduction.....	6
I.2. Équation de Schrödinger	6
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.4.Approximation de Hartree-Fock	8
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	9
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	9
I.5.1.1. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	10
I.5.2. L'approximation de Kohn et Sham	10
I.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	11
I.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	13
I.5.4. Le cycle auto-cohérent.....	14
Références de chapitre I.....	16
<u>Chapitre II La méthode des ondes planes augmentéeslinéarisées (FP-LAPW)</u>	
II.1. Introduction.....	18
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	18
II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP- LAPW	21
II.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW.....	22

II.4.1. Les énergies de linéarisation.....	22
II.4.2. Détermination des fonctions de base	23
II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	23
II.5.1. Les fenêtres d'énergies multiples	23
II.5.2. La méthode LAPW+LO	24
II.5.3. La méthode APW+lo	25
II.6. Le code Wien2k	25
Références de chapitre II.....	29

**Chapitre III Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composé du NaBaP ,
ZrOS**

III.1. Introduction	31
III.2. L'énergie renouvelable	31
III.3. L'énergie solaire	32
III.3.1. L'énergie solaire photovoltaïque	32
III.3.1.1. Principe d'une cellule photovoltaïque	33
III.3.2. L'énergie solaire thermique	34
III.3.2.1. L'énergie solaire thermique à basse température	34
III.3.2.2. L'énergie solaire thermique à haute température	35
III.4. Définition d'une couche mince	35
III.5. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces	36
III.6. Propriétés chimiques des matériaux	36
Références du chapitre III.....	37

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction	39
IV.2. Détails de calcul.....	39
IV.3. Les propriétés structurales des composés NaBaP et ZrOS	39
IV.3.1. Structurales cristallographiques des NaBaP et ZrOS	39
IV.3.2. Optimisation des propriétés structurales des NaBaP et ZrOS	41
IV.3.3. Etude de la stabilité des phases des composés NaBaP et ZrOS	43
IV.4. Propriétés électroniques	47
IV.4.1. Les structures de bandes	47
IV.4.2. La densité d'états électronique	49
Références du chapitre IV.....	53
Conclusion générale.....	55


Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (IV.1)	Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure ternaires NaBaP et ZrOS.	40
Tableau (IV.2)	Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} de NaBaP et ZrOS pour les composés NaBaP et ZrOS.	42
Tableau(IV.3)	Les propriétés structurales du NaBaP et ZrOS, constante du réseau $a, c/a$, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie minimale $E_{min}(Ry)$	47

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (I.1)	Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.	15
Figure (II .1)	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle(II).	19
Figure (II .2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	24
Figure (II .3)	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	28
Figure (III.1)	Centrale photovoltaïque.	33
Figure (III.2)	Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque.	34
Figure (III.3)	Principe de fonctionnement de l'énergie solaire thermique à base température	35
Figure (III.4)	Centrale thermodynamique parabolique	35

Figure (IV.1)	:(a) La structure cristalline de NaBaP dans la phase hexagonale, (b) : La structure cristalline de ZrOS dans la phase tétragonale simple.	41
Figure (IV.2)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé NaBaP avec les deux approximations GGA, LDA.	44
Figure (IV.3)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé ZrOS avec les deux approximations GGA, LDA	46
Figure (IV.4)	Structure de bande électronique de NaBaP obtenue par GGA et LDA.	48
Figure (IV.5)	Structure de bande électronique de ZrOS obtenue par GGA et LDA.	49
Figure (IV.6)	La densité d'états totales et partielles du composé NaBaP obtenue par GGA.	50
Figure (IV.7)	La densité d'états totales et partielles du composé NaBaP obtenue par LDA.	50
Figure (IV.8)	La densité d'états totales et partielles du composé ZrOS obtenue par GGA.	51
Figure (IV.9)	La densité d'états totales et partielles du composé ZrOS obtenue par LDA.	51



*Introduction
générale*

Introduction générale :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques [1].

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de plus utilisées par les physiciens [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. La DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4]. Nous utilisons le code WIEN2K dont

lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Dans ce mémoire ; Nous allons nous consacrer à contribution à l'étude des propriétés électronique et optique des ternaires NaBaP et ZrOS.

Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi conducteurs à bande interdite directe non toxique avec une bande interdite optimale ($\sim 1.52\text{eV}$) ont un coefficient d'absorption approprié, extinction Module, conductivité optique faible réflectance dans la zone visuelle.

La présentation de ce travail va s'articuler autour de plusieurs chapitres. Le premier chapitre décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité local (LDA). Dans le second chapitre, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques. Au troisième chapitre nous présentons la Généralités sur l'énergie photovoltaïque et le composé du NaBaP et ZrOS Le quatrième chapitre est consacrée à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau), électroniques telles que (structure des bandes et densité d'états électronique) des semi-conducteurs.

Références:

- [1] N. Madani. Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2013).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361, (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] J. R. Stephens. The B2 aluminides as alternative materials in High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).
- [5] S. A. Ghefir. Mémoire Magistère, Université Abou Beke BELKAID de Tlemcen (2013).
- [6] W.C. Johnson, J. B Parsons., M. C. Crew, J. Phys. Chem. (1932).

Chapitre I
Théorie de la
fonctionnelle de la
densité (DFT)

I.1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système des électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important des électrons [1].

I.2. Équation de Schrödinger :

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux des atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Avec :

E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son Hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux etc.) [2].

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

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

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons} \quad (\text{I.3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux} \quad (\text{I.4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie d'interaction des électrons entre eux} \quad (\text{I.5})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} : \text{L'énergie d'interaction des noyaux entre eux} \quad (\text{I.6})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction attractive noyaux électron} \quad (\text{I.7})$$

e : est la charge de l'électron

m : est la masse de l'électron

M : est la masse de noyau

r_i, r_j : définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_i, R_j : définissant les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

Donc:

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.8})$$

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différentes niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [3], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = V^{ste}) \quad (\text{I.9})$$

H_e est l'Hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R)\Phi(r, R) \quad (\text{I.11})$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\Phi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec des noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{n-n} \quad (\text{I.12})$$

Cette approximation ne suffit pas à la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à approximation de Hartree [4].

I.4. Approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble des électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système [5].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrivent comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

L'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{I.14})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

Tel que :

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

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

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

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

Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [7] et *Fermi* [8] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [9], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [7] et *Fermi* [8] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [9], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.5.1.1. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{I.17})$$

Où

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.18})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T_e est l'énergie cinétique.

V_{e-e} L'énergie d'interaction électron-électron.

I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(r)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

(I.19)

I.5.2. L'approximation de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} .

Dans l'équation (I.18) les expressions de T_e et de V_{e-e} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [11] ont proposés les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T_e[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

$V_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\begin{aligned}
V_{e-e}[\rho(\vec{r})] &= V_H[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \\
&= V_H[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})]
\end{aligned} \tag{I.21}$$

$V_H[\rho(\vec{r})]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree:

Donc :

$$\begin{aligned}
F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] + H_c[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] \\
&= T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
\end{aligned} \tag{I.22}$$

$$\text{Tel que : } E_{xc}[\rho(\vec{r})] = V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \tag{I.23}$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \{V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]\} + \{T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]\}$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans T_s et E_H

.On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \tag{I.25}$$

$$\text{Tel que : } V_{eff} = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{I.26}$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occup} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \tag{I.27}$$

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r})}{4\pi \epsilon_0 |r - r'|} dr' \tag{I.28}$$

$$\bullet V_{x-c}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta Exc[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \text{ (est le potentiel d'échange et de corrélation)} \tag{I.29}$$

Pour résoudre le système d'équations (I.25) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus

utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [12,13] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.30})$$

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

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.31})$$

Tel que :

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

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

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [9] :

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

A partir de $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut-être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [14] :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.33})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA), où l'énergie E_{xc} est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_x^{LSDA}[\rho\downarrow, \rho\uparrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xs}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{I.34})$$

II.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA.

Il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé GGA [15].

On a l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{I.34})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [16, 17].

I.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson* [18], a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha* [19]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k.

Tran et *Blaha* [20] ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) [21] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha* [22] a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{\text{mBJ}}(\vec{r}) = cU_{\chi,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{I.35})$$

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

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

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

Le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) [21] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme χ_{σ} dans la dernière équation a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla^2\rho_{\sigma}(\vec{r})$ et $t_{\sigma}(\vec{r})$ tandis que le terme $b_{\sigma}(\vec{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[\frac{\chi_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-X_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi\rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.36})$$

Dans l'équation (I.37), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.37})$$

α et β sont des paramètres ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$), V est le volume de la cellule unitaire du système [23].

II.5.4. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I.25) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} tel que $\rho_{in} = \rho_{\text{cristal}} = \sum \rho_{\text{atomiques}}$

Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I.38})$$

Où : H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire.

$$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^2(\vec{r})| \quad (\text{I.39})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.40})$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Paramètre de mélange.

Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

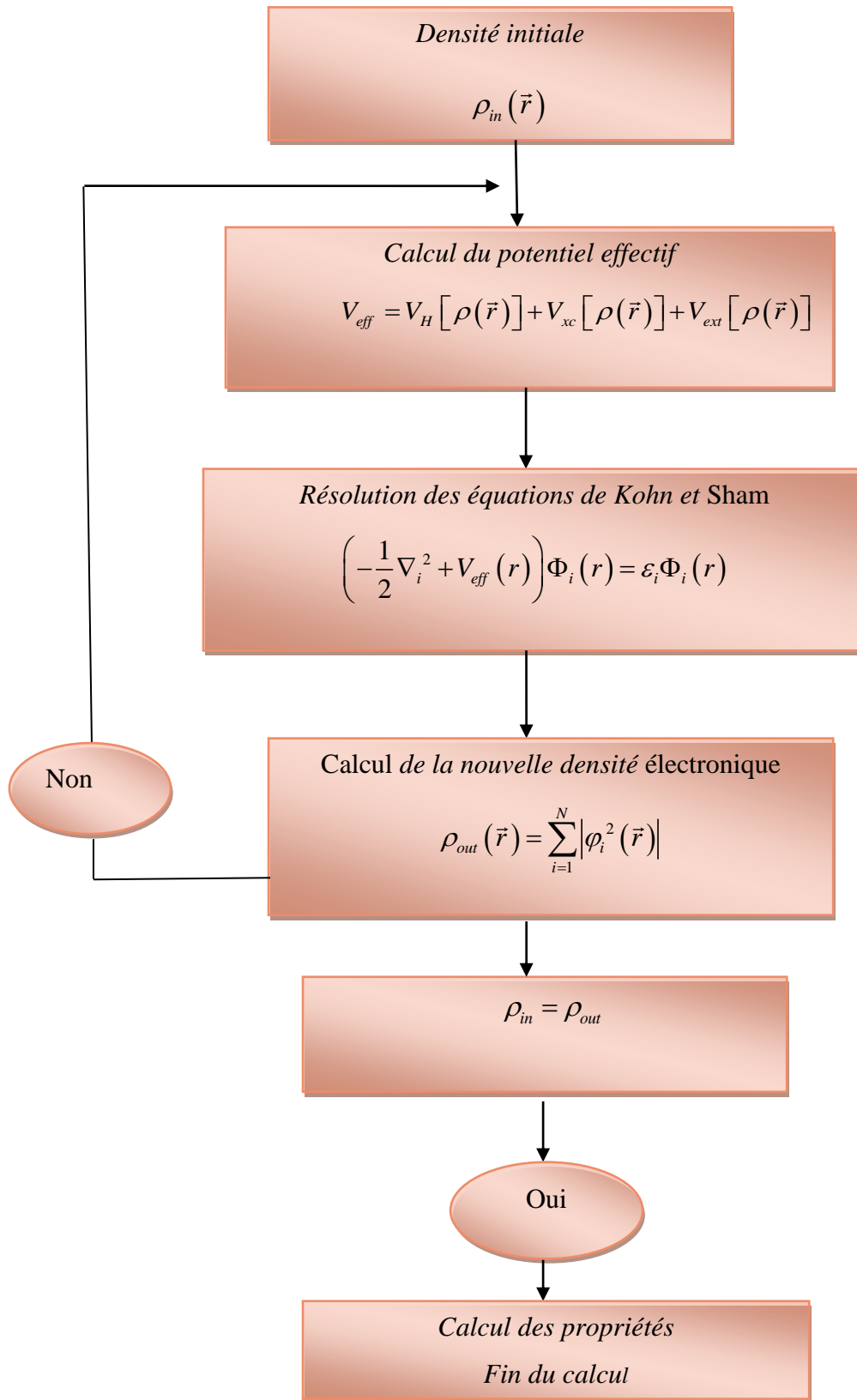


Figure (I.1) : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

Référence :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011)
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361. [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87 (1927) 457.
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, (1993).
- [5] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* **24** (1928) 89-110.
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [7] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.
- [9] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.* 26: (1930) 376-385.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 864, (1964) 136.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [12] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [13] R.M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).
- [14] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [15] J. A. White and D. M. Bird. *Phys. Rev. B.* 50(70):4957, (1994).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B.*46 (1992) 6671.
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [18] A. D. Becke and E R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 -221101(2006).
- [19] F. Tran and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102-226401(2009).
- [20] F. Tran, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens . Matter* 19- 196208(2007).
- [21] A.D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 -3761(1989).
- [22] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81-385(1951).

Chapitre II

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

II.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs choix, en allant de la méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), PW/PP (Plane Waves / Pseudo Potential) et la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) développée par Andersen [1] est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (**fig. II.1**), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomique « Muffin-tin » (région I)

2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II), soit :

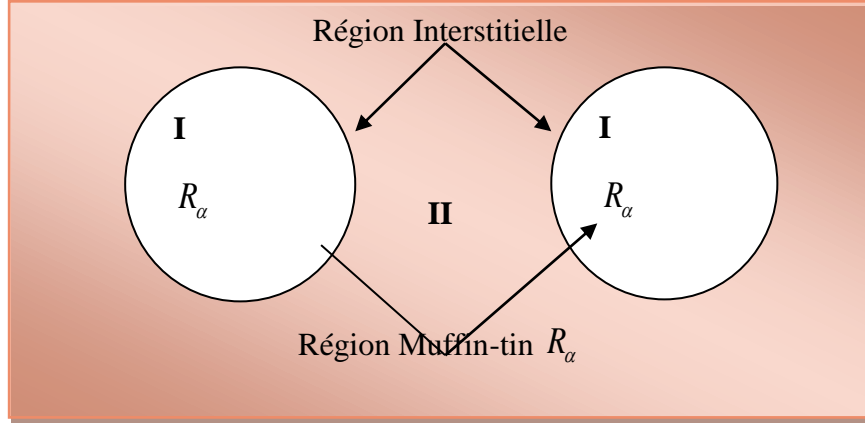


Figure (II .1) : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde $\Phi(\vec{r})$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha : r \in I \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ω : Le volume de la cellule.

R_α : représente le rayon de la sphère MT.

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

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

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

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [3]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

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

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), on doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin-tin les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

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

J_l : La fonction de Bessel.

R_α : est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

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

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

II. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [6] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, la modification des fonctions de base. En 1957 Anderson [5] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW. Par contre la fonction \dot{U}_l doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

Où : $0((E - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $0(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $0(E - E_l)^4$ [7]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par un seul calcul. Dans le cas l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II.4. Les avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes de aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

II.4.1. Les énergies de linéarisation E_l :

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $0(E-E)^2$ et $0(E-E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur E nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec la même valeur l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de l'énergie E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis dépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique E_l , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l [8].

II.4.2. Détermination des fonctions de base :

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

1-La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.

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

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination les moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT} * G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique [7].

II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP - LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.5. 1. Les fenêtres d'énergies multiples :

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

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y'a la présence de bandes fantômes entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

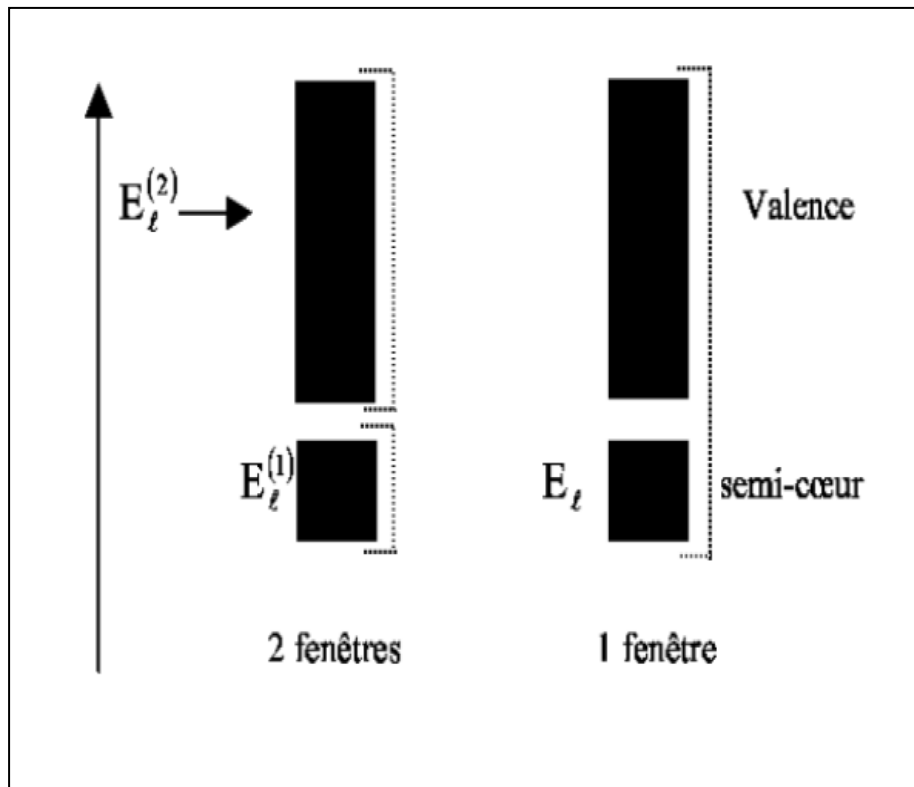


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.5.2. La méthode LAPW+LO :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [9], Petru [10], smrcka [11], Shaughnessy [12] et Singh [13] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_{lm}(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R \quad (\text{II.8})$$

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

II.5.3. La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand nombre d'ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [14] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes.

- ✓ Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

- ✓ Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

II.6. Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [15] de l'institut de Chimie des matériaux d'université technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Le code *Wien2k* est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme de la Figure (II. 4).

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

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

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt} Nt).

Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$: Le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

G_{\max} : Le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{\max} : Limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{\max} : Le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : Le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Une fois l'auto cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

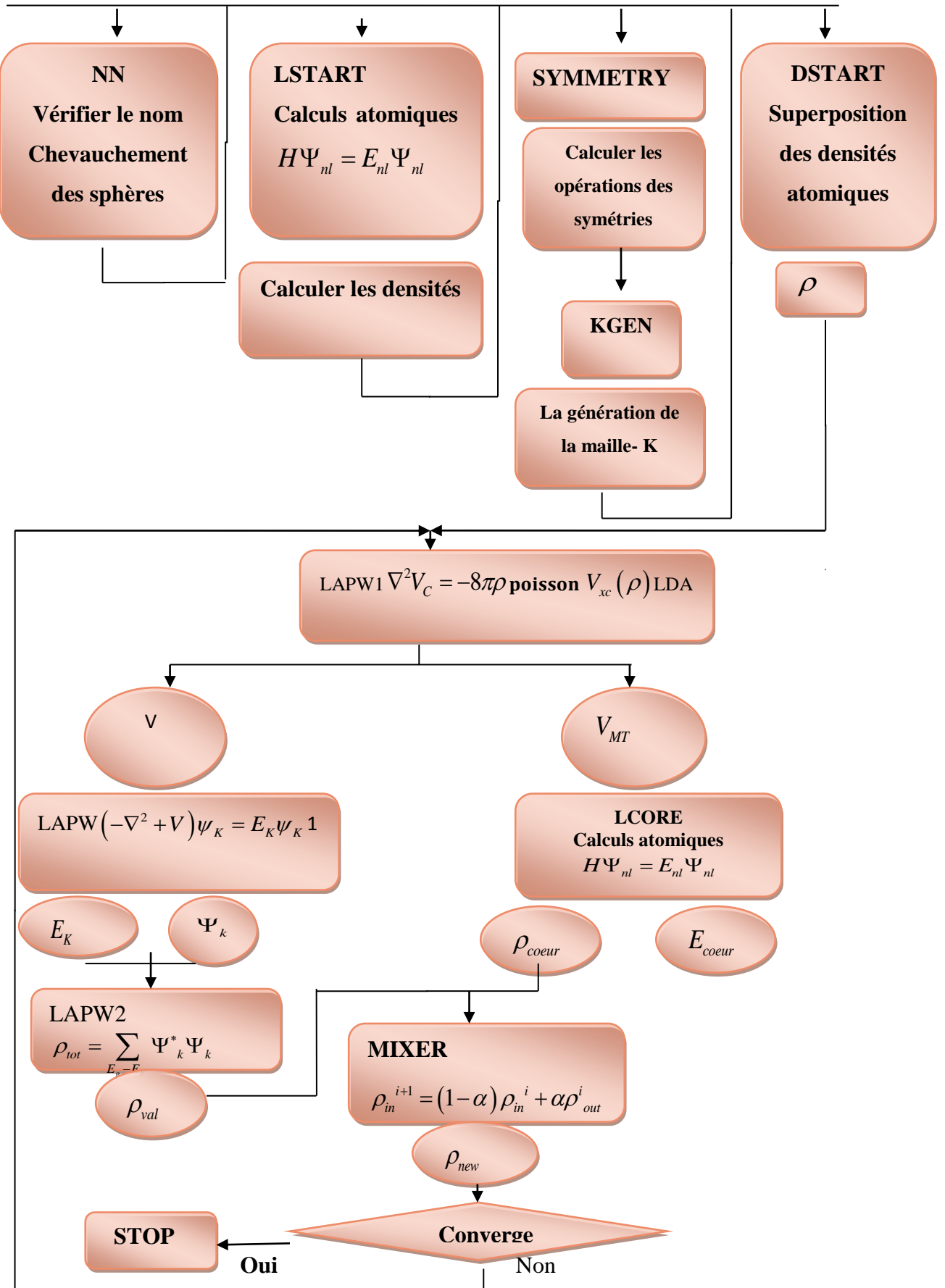


Figure (II .3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références:

- [1] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction Belgium August 6, 2004.
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060-3083.
- [3] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett **27**, (1970) 811.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, (1975) 2041.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, (1975) 3060.
- [6] D.Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers 1994).
- [7] C. SIFI .Thèse doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [8] M. Abderrahmane. Mémoire Master, UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAID (2013).
- [9] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5** (1979) 661.
- [10] J. Petru and L. Smrcka. Czech, J. Phys. **B 35** (1985) 62.
- [11] L. Smrcka. Czech, J. Phys. **B 34** (1984) 694.
- [12] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14** (1987) 1671.
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43** (1991) 6388.
- [14] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114** (2000) 15.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).

Chapitre III

*Généralités Sur l'énergie
photovoltaïque et les
composés du NaBaP et
ZrOS*

III.1. Introduction :

Dans le monde, la production d'énergie électrique vient principalement des énergies fossiles et combustibles d'origine nucléaire. Un recours systématique aux carburants fossiles, tels que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel elle conduit à un dégagement massif de gaz polluants et de gaz à effet de serre. La production électrique à partir de combustibles fossiles est à l'origine de 40% des émissions mondiales de CO_2 .

L'énergie d'origine nucléaire, qui ne rejette pas directement de gaz carbonique, souffre généralement d'une mauvaise image médiatique à cause des risques importants encourus. Certes, les risques d'accident liés à leur exploitation sont très faibles mais les conséquences d'un accident seraient désastreuses. Par ailleurs, le traitement des déchets issus de ce mode de production est très coûteux : la radioactivité des produits traités reste élevée durant de nombreuses années, ce qui nuit à l'homme et à l'environnement (la faune et la flore)

Enfin, les réserves d'uranium sont comme celles du pétrole, limitées (moins de cent ans au rythme actuel de consommation).

Pour remédier à tous ces problèmes, nous recourons aux énergies renouvelables :

Énergie solaire, énergie éolienne, énergie géothermique,... [1]

III.2. L'énergie renouvelable :

Les énergies renouvelables sont des énergies inépuisables. Elles sont issues des éléments naturels : le soleil, le vent, les chutes d'eau, les marées, la chaleur de la Terre, la croissance des végétaux... On qualifie les énergies renouvelables d'énergies "flux" par opposition aux énergies "stock", elles-mêmes constituées de gisements limités de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz, uranium). Contrairement à celle des énergies fossiles, l'exploitation des énergies renouvelables n'engendre pas ou peu de déchets et d'émissions polluantes. Ce sont les énergies de l'avenir. Mais elles sont encore sous-exploitées par rapport à leur potentiel puisque ces énergies renouvelables ne couvrent que 20 % de la consommation mondiale d'électricité.

Utiliser les énergies renouvelables présentes de nombreux avantages. Cela aide à lutter contre l'effet de serre, en réduisant notamment les rejets de gaz carbonique dans l'atmosphère. Cela participe de plus à une gestion intelligente des ressources locales et à la création d'emplois. [2]

Il existe 5 familles d'énergies renouvelables :

- L'énergie solaire.
- L'énergie éolienne.
- L'énergie hydraulique (hydroélectricité).
- La biomasse (avec le bois de chauffage, ainsi que biogaz...).
- La géothermie [3]

III.3. L'énergie solaire :

Non polluante, économique, disponible, aisément transformable, telle est l'énergie solaire. Grâce à des équipements robustes et fiables, les modules photovoltaïques, elle permet de produire de l'électricité.

On distingue deux moyens principaux de convertir l'énergie solaire :

- Conversion en électricité : énergie solaire photovoltaïque.
- Conversion en chaleur : énergie solaire thermique.

III.3.1. L'énergie solaire photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque est la conversion directe de lumière solaire en électricité. Le mot "photo" vient du grec qui veut dire lumière et "voltaïque" vient du nom d'un physicien Italien Alessandro Volta qui a beaucoup contribué à la découverte de l'électricité et d'après son nom on a aussi nommé l'unité de tension électrique le "volt".

L'énergie photovoltaïque est la manière la plus élégante de produire de l'électricité. Elle se produit sans bruit, sans parties mécaniques, et sans pollution.



Figure III.1: centrale photovoltaïque.

Donc l'énergie solaire photovoltaïque est une forme d'énergie renouvelable, elle permet de produire de l'électricité par transformation d'une partie de rayonnement solaire grâce à une cellule photovoltaïque.

III.3.1.1. Principe d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un capteur constitué d'un matériau semi-conducteur absorbant l'énergie lumineuse et la transformant directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés d'absorption du rayonnement lumineux par des matériaux semi-conducteurs. Ainsi le choix des matériaux utilisés pour concevoir des cellules PV se fait en fonction des propriétés physiques de certains de leurs électrons susceptibles d'être libérés de leurs atomes lorsqu'ils sont excités par des photons provenant du spectre solaire et possédant une certaine quantité d'énergie selon leurs longueurs d'onde. Une fois libérés, ces charges se déplacent dans le matériau formant globalement un courant électrique de nature continu(DC). La circulation de ce courant donne alors naissance à une force électromotrice (fém.) aux bornes du semi-conducteur correspondant ainsi au phénomène physique appelé effet photovoltaïque.

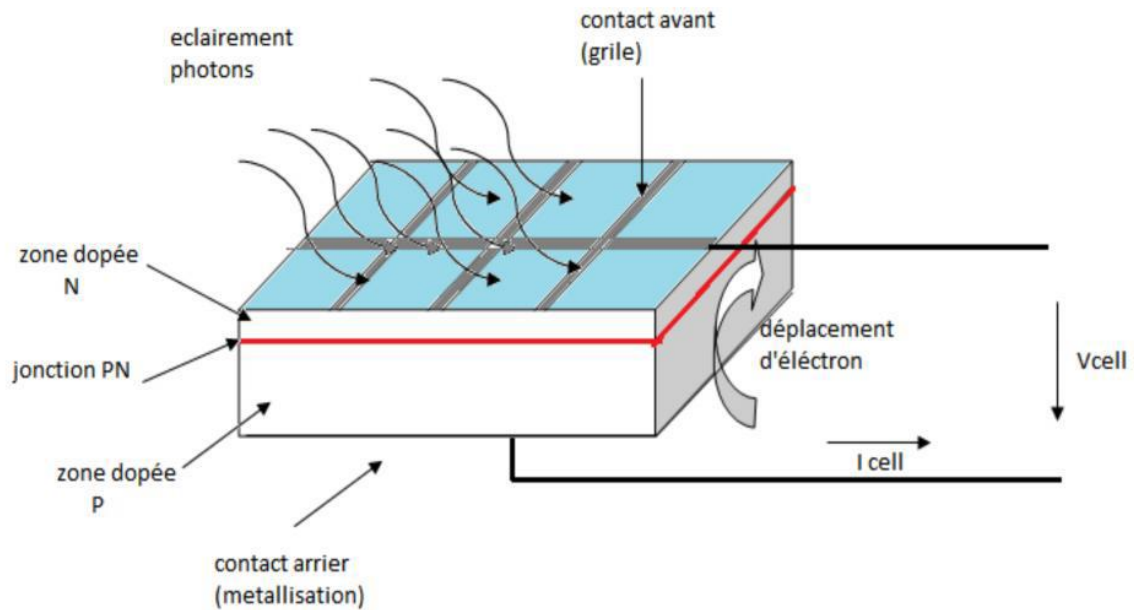


Figure III.2 : Description d'une photopile ou cellule photovoltaïque.

III.3.2. L'énergie solaire thermique :

L'énergie solaire thermique désigne l'énergie récupérée à partir de la lumière du soleil par des capteurs solaires thermiques vitrés pour assurer le chauffage.

Il existe deux types d'énergie solaire thermique :

III.3.2.1. L'énergie solaire thermique à basse température :

Les rayons du soleil, piégés par des capteurs thermiques vitrés, transmettent leur énergie à des absorbeurs métalliques - lesquels réchauffent un réseau de tuyaux de cuivre où circule un fluide caloporteur. Cet échangeur chauffe à son tour l'eau stockée dans un cumulus.

Un chauffe-eau solaire produit de l'eau chaude sanitaire ou du chauffage généralement diffusé par un "plancher solaire direct".

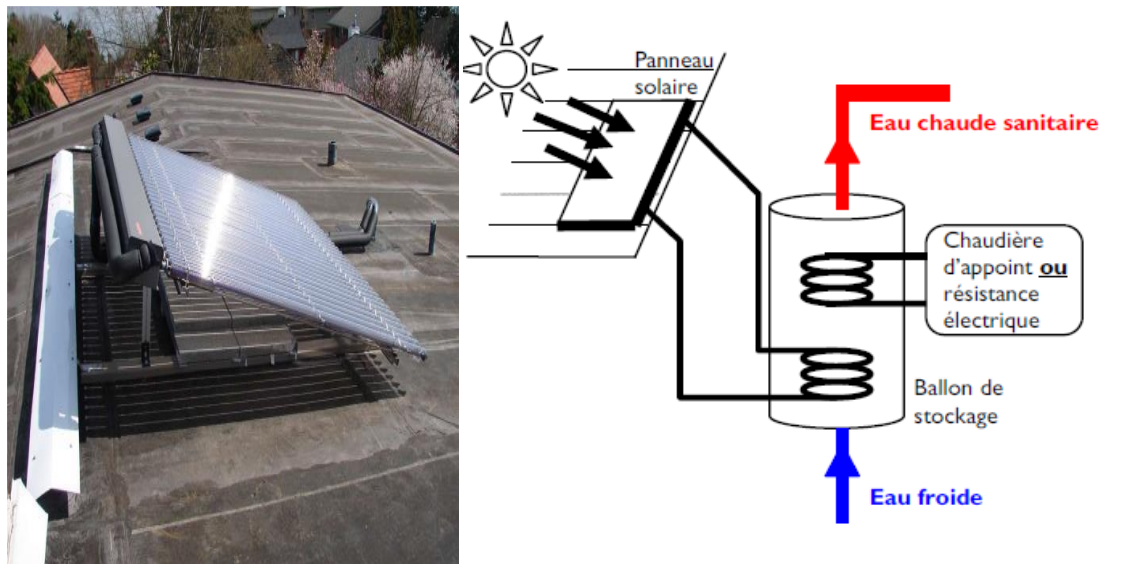


Figure III.3 : principe de fonctionnement de l'énergie solaire thermique à basse température.

III.3.2.2. L'énergie solaire thermique à haute température :

La concentration du rayonnement solaire sur une surface de captage permet d'obtenir de très hautes températures généralement comprises entre 400 °C et 1 000 °C.

La chaleur solaire produit de la vapeur qui alimente une turbine qui alimente elle-même un générateur qui produit de l'électricité, c'est l'hélio-étherodynamie que Trois technologies distinctes sont utilisées dans les centrales solaires à concentration :

- Dans les concentrateurs paraboliques, les rayons du soleil convergent vers un seul point, le foyer d'une parabole. [4]



Figure III.4 : centrale thermodynamique parabolique.

III.4. Définition d'une couche mince :

Par principe une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre des couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. [5]

III.5. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces :

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dit couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homo-jonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal-semi-conducteurs. Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

- La filière du silicium microcristallin et/ou amorphe.
- La filière Tellure de Cadmium / Sulfure de Cadmium.
- La filière des composés à structure chalcopyrite basée sur le CIGS [6].

III.6. Propriétés chimiques des matériaux :

Les composés NaBaP (sodium phosphure de barynm) et ZrOS (Zirconium Oxysulphide) ils sont Semi-conducteurs à bande interdite directe non toxiques abondant dans la terre à absorption optique élevée, conductivité électrique élevée, mobilité élevée des porteurs, une faible réflectance et un faible taux de recombinaison des porteurs de charge sont nécessaires pour une variété d'applications solaires conversion d'énergie et optoélectronique.

Les matériaux avec une bande interdite optimale (~ 1,52 eV) ont un coefficient d'absorption approprié, extinction Module, conductivité optique et faible réflectance dans la zone visuelle. De plus, ces matériaux se retrouvent Ses blocs efficaces à faible charge et ses faibles taux de recombinaison peuvent améliorer la mobilité et Conductivité électrique.

En conséquence, nous aurons les meilleurs matériaux à bande interdite directe qui ne sont pas à base de silicium C'est un élément abondant et non toxique dans la fabrication du photovoltaïque (PV) [7].

Références :

- [1] Corinne ALONSO « Contribution à l'optimisation, la gestion et le traitement de l'énergie ». UNIVERSITÉ PAUL SABATIER – TOULOUSE III.) 2003.
- [2] <http://www.energies-renouvelables.org>
- [3] KHADRAOUI ZAKARIA « Etude d'une centrale solaire thermique » MASTER GENIEMECANIQUE-UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA-2017.
- [4] <http://www.energies-renouvelables.org/accueil-systemes-solaires.asp>
- [5] <http://fr.wikipedia.org/wiki/couche-mince>.
- [6] P.Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris. VII. (1988).
- [7] Solar Energy 190 (2019) 350–360.

Chapitre IV

*Résultats et
discussion*

IV.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés NaBaP et ZrOS telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles). Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et EV-GGA.

IV.2. Détails de calcul :

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT}^{min} que nous avons utilisées pour NaBaP et ZrOS basé sur deux critères :

- 1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - Le paramètre de coupure $R_{MT}^{min} * K_{max}, R_{MT}^{min}$ est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - (G_{max}) est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack.

IV.3. Les propriétés structurales des composés NaBaP et ZrOS :

IV.3.1. Structures cristallographiques des NaBaP et ZrOS :

Les composés ternaires NaBaP et ZrOS sont des semi-conducteurs du groupe d'espace (P-62m), (P4nm) Les positions des atomes :

- Pour NaBaP :

Na : (0.241, 0, 0.5)

Ba : (0, 0.588, 0)

P : (0.666, 0.333, 1/2)

- Pour ZrOS :

Zr : (0.25, 0.25, 0.302)

In : (0.25, 0.25, 0.873)

S : (0.25, 0.75, 0.5)

La configuration électronique des atomes sont présentés dans le Tableau (IV.1).

<i>Elément</i>	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
<i>Na</i>	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
<i>Ba</i>	56	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$
<i>P</i>	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
<i>Zr</i>	40	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$
<i>O</i>	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
<i>S</i>	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Tableau (IV.1) : Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure ternaires NaBaP et ZrOS

La représentation schématique de la structure des matériaux considérés est donnée sur les Figures (IV.1) - (IV.2).

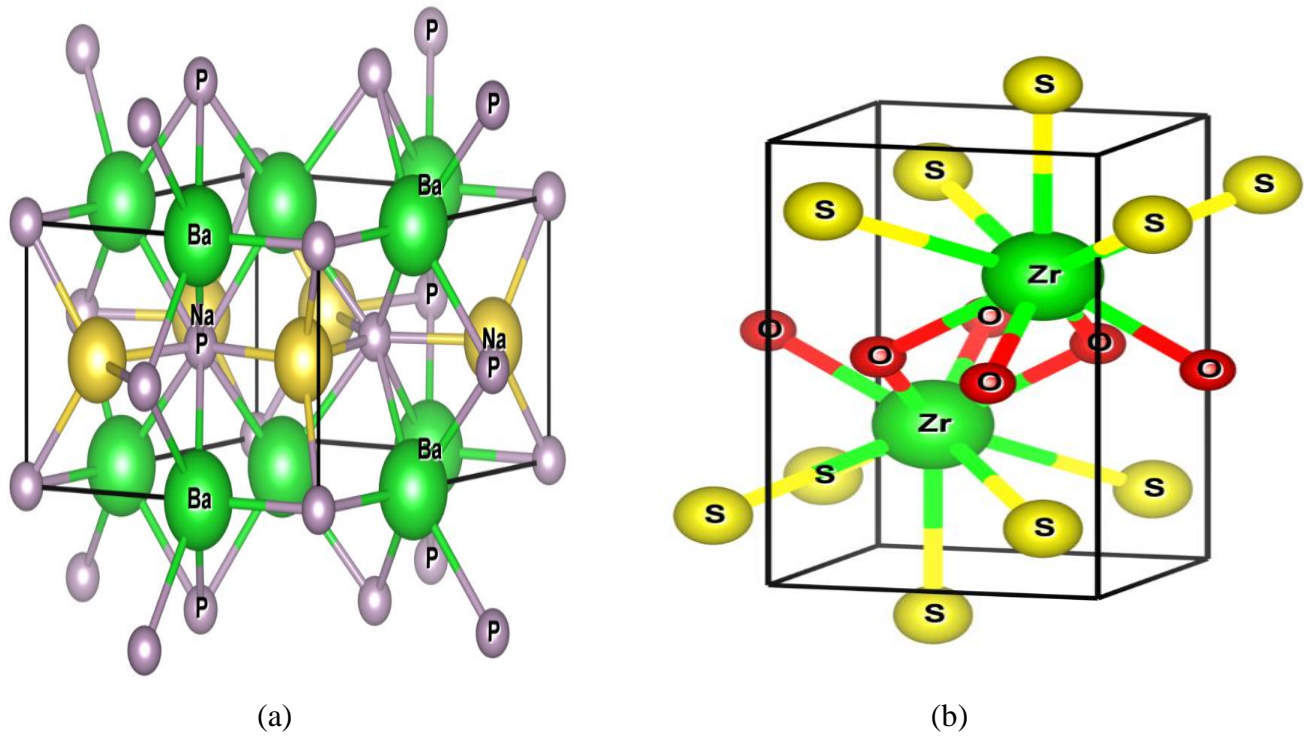


Figure (IV.1) :(a) La structure cristalline de NaBaP dans la phase hexagonale , (b) : La structure cristalline de ZrOS dans la phase tétragonale simple.

IV.3.2. Optimisation des propriétés structurales des NaBaP et ZrOS :

La détermination des propriétés structurales est la première étape qui nous avons effectué, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux. Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [8] qui est donnée par l'expression suivante :

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

E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'état fondamental.

B , B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par

Rapport à la pression P :

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

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

et la constante du réseau a à l'équilibre donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de a , c/a à volume constant.

Le tableau ci-dessous représente les paramètres de convergence obtenus et utilisés pour calculer les propriétés physiques des composés NaBaP et ZrOS.

Le Composé	Approximation		$R_{MT} * K_{max}$	K_{points}	R_{MT} (NaBaP – ZrOS)
NaBaP	LDA	No spin	9	800	$Ba=2$ $Na=2$ $P=2$
		Spin	9	800	$Ba=2$ $Na=2$ $P=2$
	GGA	No spin	9	700	$Ba=2$ $Na=2$ $P=2$
		Spin	9	700	$Ba=2$ $Na=2$ $P=2$
ZrOS	LDA	No spin	9	1200	$Zr=2.1$ $O=2$ $S=1.9$
		Spin	9	1200	$Zr=2.1$ $O=2$ $S=1.9$
	GGA	No spin	9	1200	$Zr=2.1$ $O=2$ $S=1.9$
		Spin	9	1200	$Zr=2$ $O=1.8$ $S=1.7$

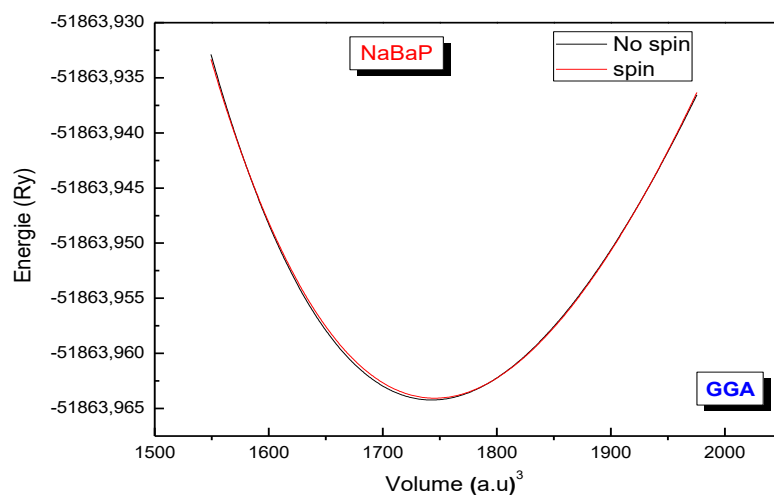
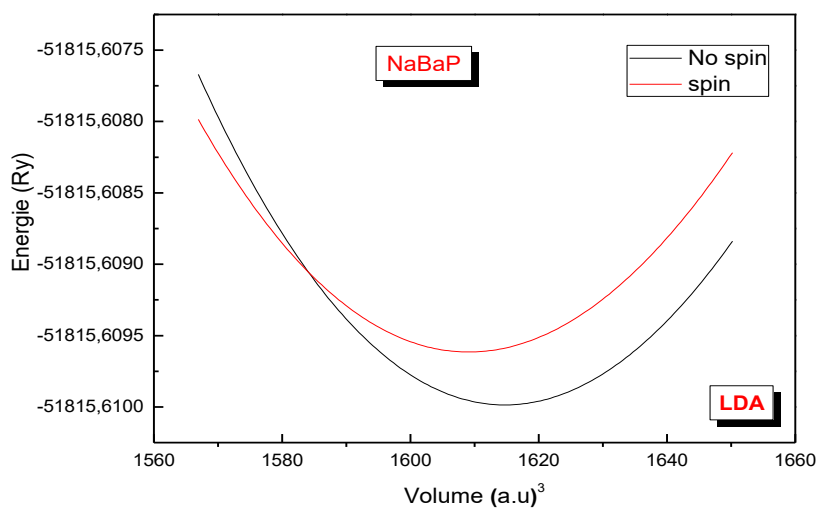
Tableau. IV.2 : Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} de NaBaP et ZrOS pour les composés NaBaP et ZrOS.

No spin : Sans spin polarisé.

Spin : Avec spin polarisé.

IV.3.3. Etude de la stabilité des phases des composés NaBaP et ZrOS :

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composés NaBaP et ZrOS en utilisant les deux approximations GGA et LDA dans le cas spin et non spin polarisé à partir de la figure. IV.4, on constate que le cas le plus stable est le cas non spin polarisé (non magnétique) pour le composé NaBaP quelques soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).



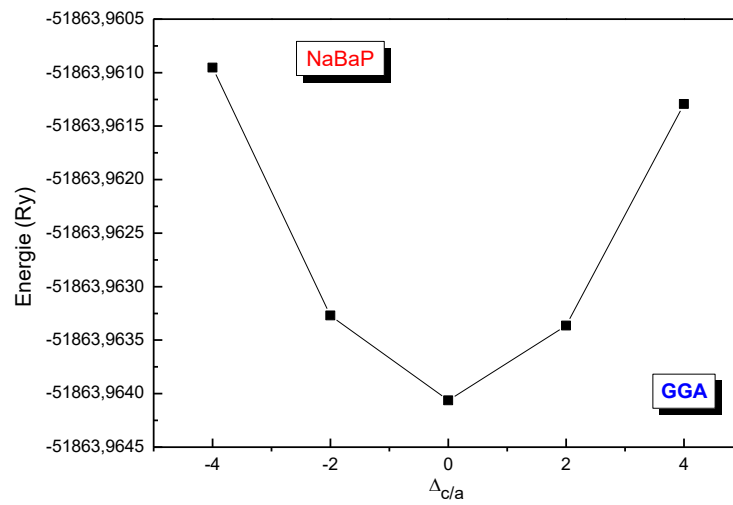
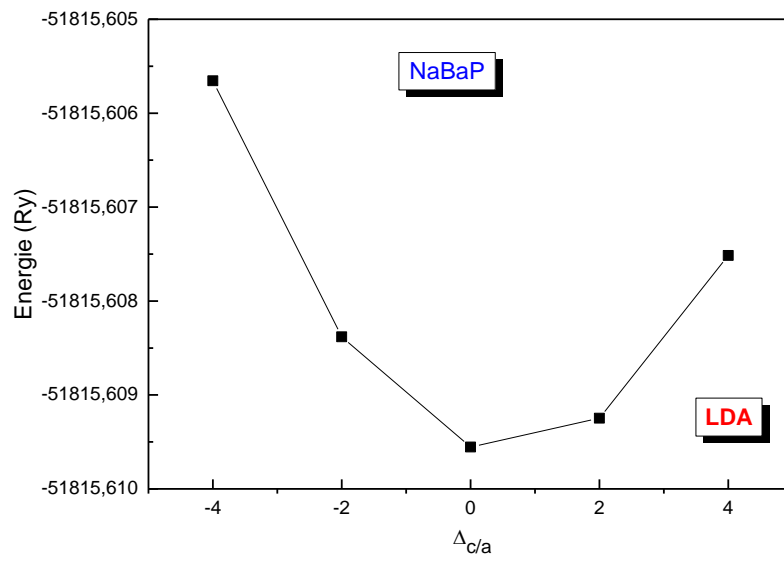
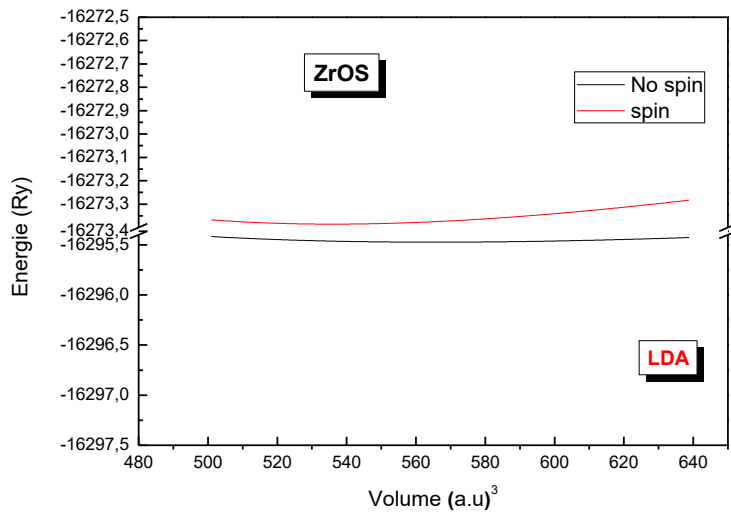
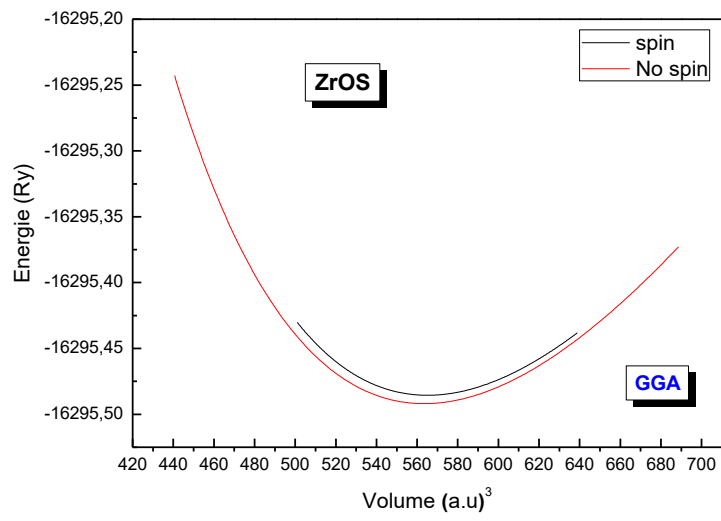


Figure. IV.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé NaBaP avec les deux approximations GGA, LDA.



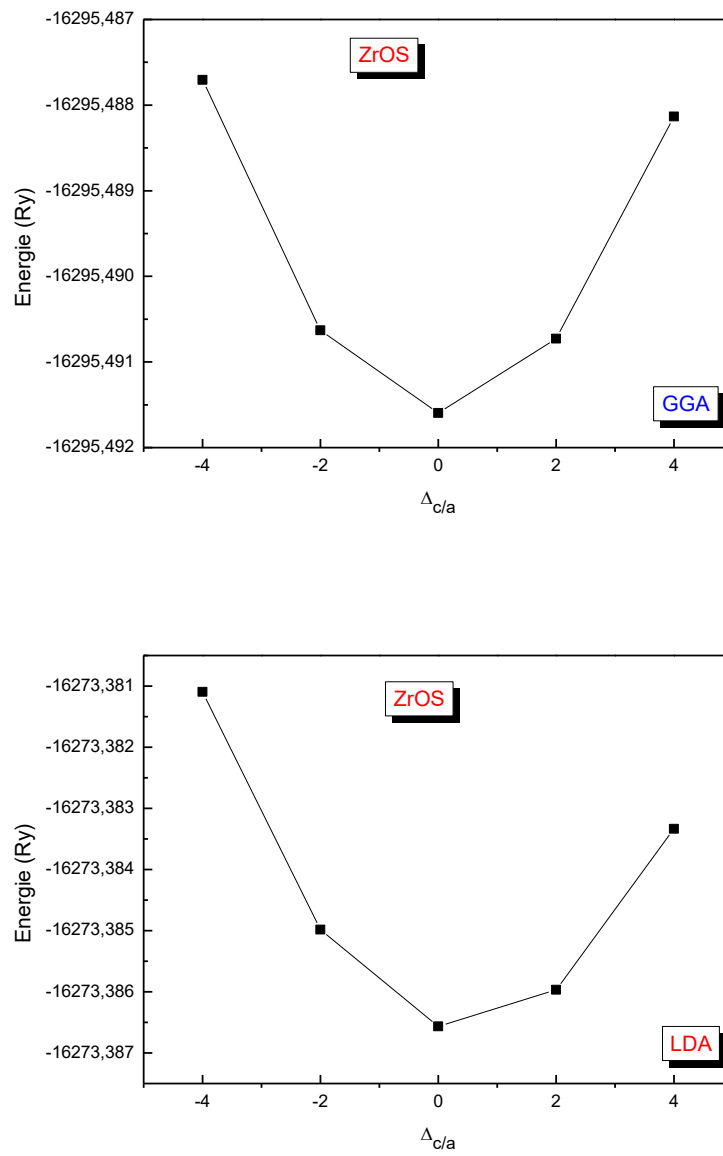


Figure. IV.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a du composé ZrOS avec les deux approximations GGA, LDA.

Dans le tableau (IV.3) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, c/a le module de compressibilité et son dérivé B' , l'énergie totale calculées de façon ab-initio en utilisant la LDA et la GGA. Nous avons aussi inclus dans le tableau IV.2 les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA

Les composés	Paramètres	LDA	GGA	Résultats Expérimentaux
NaBaP	a (Å)	14.69969	15.078672	15.129511
	c (Å)	8.702480	8.851428	8.881271
	c/a (Å)	0.59201	0.58701	0.58701
	B (GPa)	45.2515	33.5449	
	B'	5.0000	5.0631	
	E_{min} (Ry)	-51815.609986	-51863.964228	
ZrOS	a (Å)	6.618088	6.8381	6.854646
	c (Å)	11.731710	12.0877	12.116809
	c/a (Å)	1.7726	1.7676	1.7676
	B (GPa)	178.7050	179.5992	
	B'	4.5333	4.3831	
	E_{min} (Ry)	-16295.473738	-16295.485540	

Tableau IV.3 : Les propriétés structurales du NaBaP et ZrOS, constante du réseau a , c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie minimale E_{min} (Ry)

IV.4. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

IV.4.1. Les structures de bandes :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites Figure (IV.6 ,7).

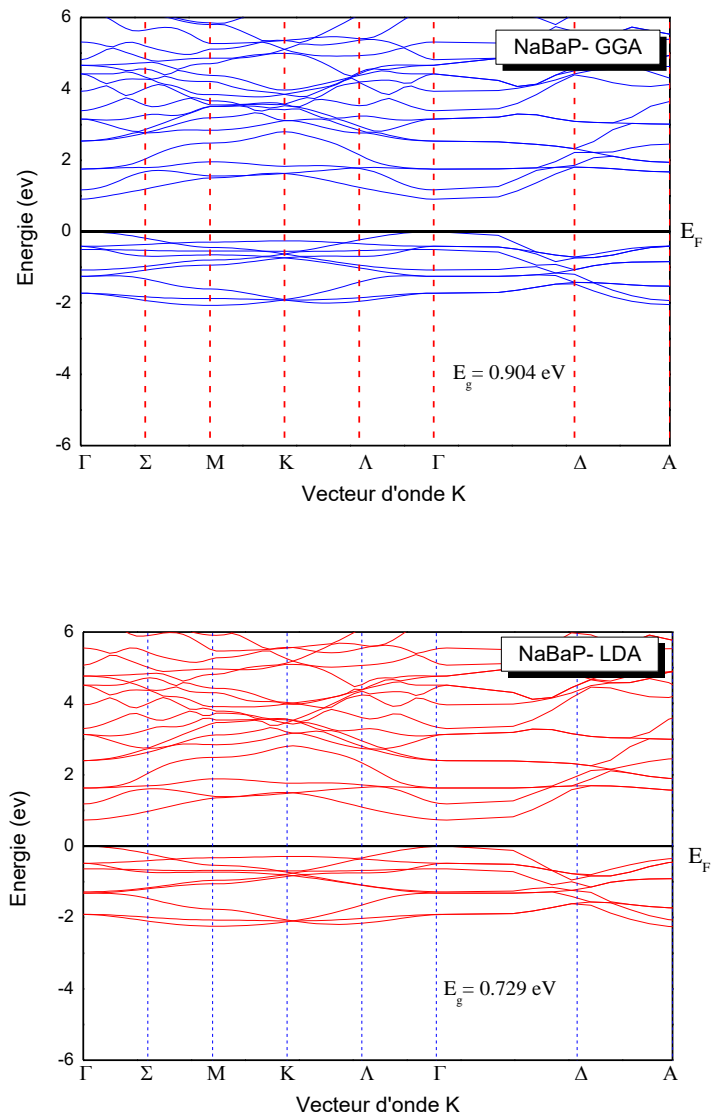


Figure (IV.4): Structure de bande électronique de NaBaP obtenue par GGA et LDA.

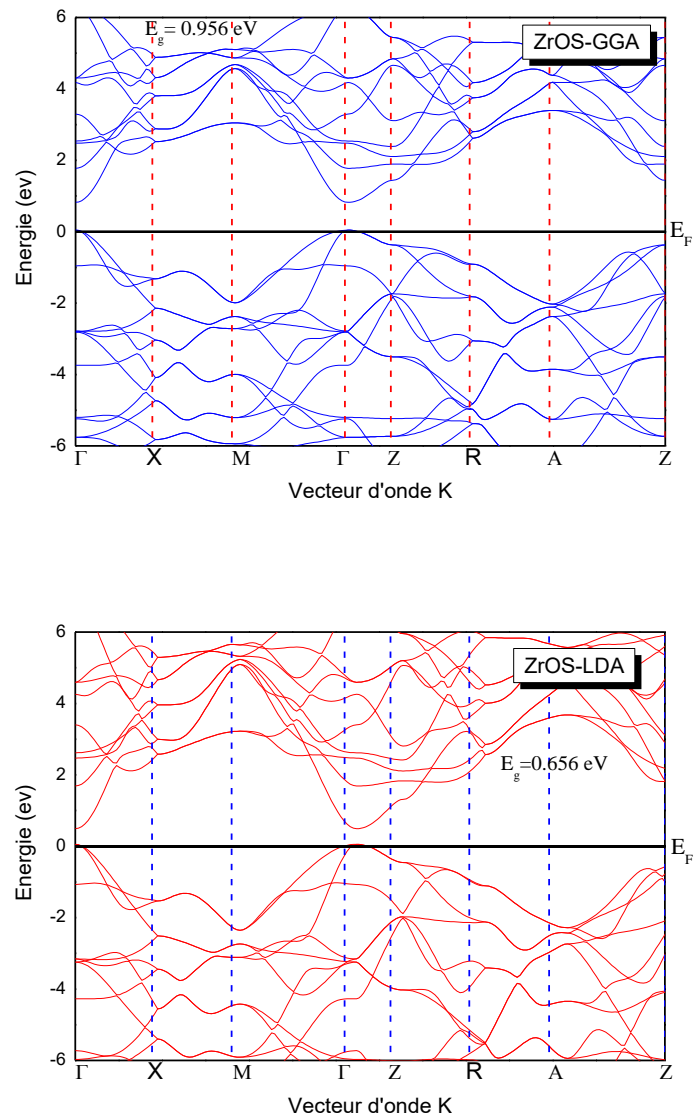


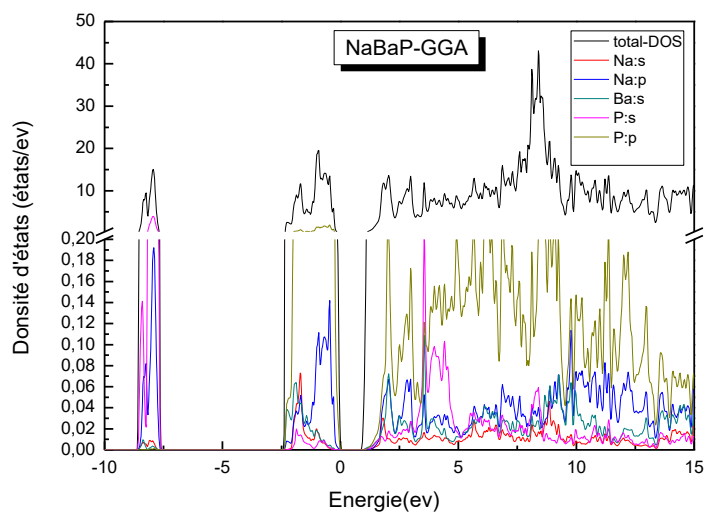
Figure (IV.5) : Structure de bande électronique de ZrOS obtenue par GGA et LDA.

Les figures (IV.6,7) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Nous remarquons que les deux composés NaBaP, ZrOS ont le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) situés au point Γ c'est-à-dire un gap direct.

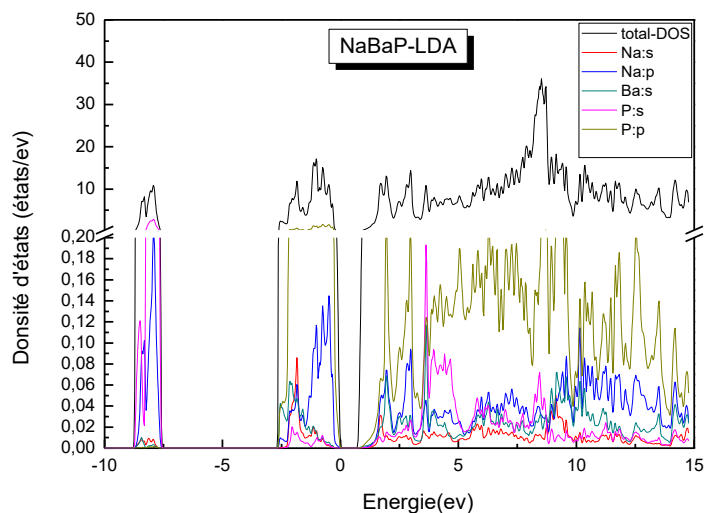
IV.4.2. La densité d'états électronique :

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

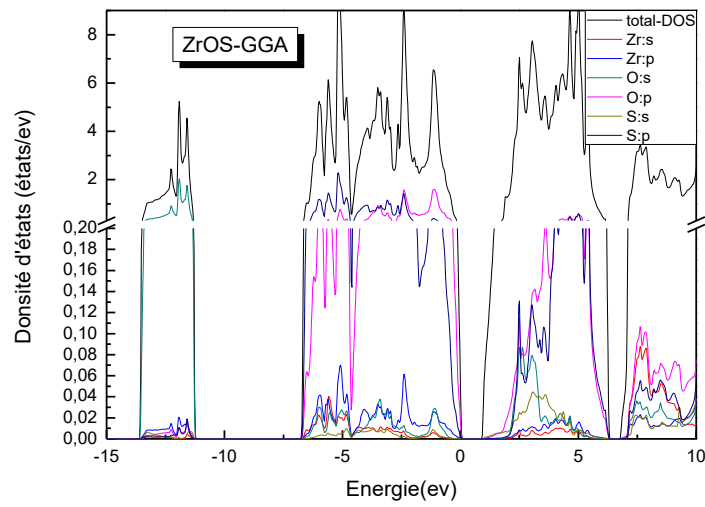
Les figures (IV.8, 9, 10,11) représentent la densité d'états totales et partielles des composés NaBa, ZrOS calculée par GGA, LDA.



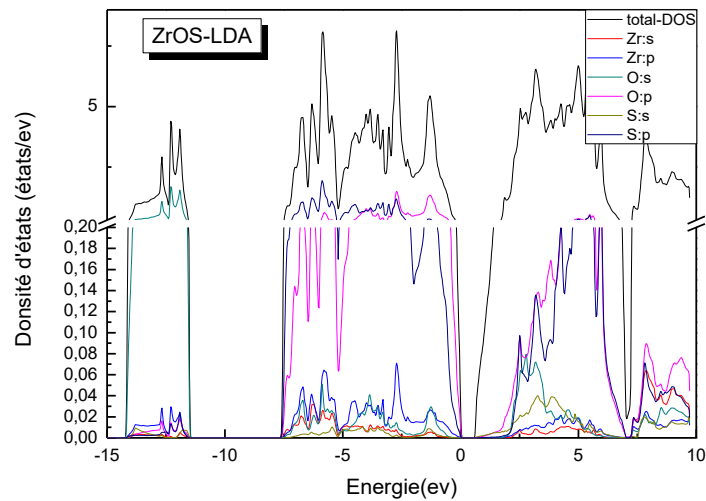
Figures (IV.6) : La densité d'états totales et partielles du composé NaBaP obtenue par GGA.



Figures (IV.7) : La densité d'états totales et partielles du composé NaBaP obtenue par LDA.




Figures (IV.8) : La densité d'états totales et partielles du composé ZrOS obtenue par GGA.



Figures (IV.9) : La densité d'états totales et partielles du composé ZrOS obtenue par LDA.

Références:

- [1] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1978).
- [2] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [3] F. D. Murnaghan, The compressibility of Mediaunder Extreme.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons effectué une contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des ternaires NaBaP et ZrOS dont le but d'exploiter ces caractéristiques dans une application photovoltaïque.

Les calculs ont été effectués par le code de calcul Wien2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les énergies totales de NaBaP et ZrOS ont été calculées en fonction du volume de cellule unitaire. Les paramètres du réseau d'équilibre et le module de compression découlent d'un ajustement de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan (1944). L'optimisation des structures cristallines représentées le paramètre du réseau, les positions atomiques, le volume d'équilibre (V_0) et le module de compression (B_0) pour, NaBaP et ZrOS sont comparés avec les résultats expérimentaux. Les constantes du réseau d'équilibre obtenues pour NaBaP et ZrOS sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. Depuis que nous avons fait l'optimisation structurale avec la GGA, les paramètres du réseau et les longueurs de liaison sont surestimés. Les constantes du réseau a et c pour NaBaP sont surestimés respectivement de 0,94% et 0,59%. De même, pour ZrOS, les constantes de réseau sont surestimées de 1,77% et 1,36%, respectivement. Comme les écarts sont faibles, nous pouvons considérer que l'accord entre l'expérience et la théorie est très bon et DFT peut prédire avec précision les paramètres structuraux de ces composés.

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux se sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie direct.

Abstract:

In this project, we studied the structural and electronic properties of materials (NaBaP, ZrOS) using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT) with the two approximations: The generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) implemented in the WIEN2K code. The results obtained show that these materials are semiconductors with a direct energy gap.

These materials are of great importance in solar energy applications.

Key words: *semiconductors, WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA.*

Résumé :

Dans ce projet, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des matériaux (NaBaP, ZrOS) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations : L'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) implémentés dans le code WIEN2K. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux se sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie direct.

Ces matériaux sont d'une grande importance dans les applications de l'énergie solaire.

Mots clés : *semi-conducteurs, WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA.*

ملخص:

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية للمواد (NaBaP , ZrOS) باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالية (DFT) وهذا باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب كثافة الموضع (LDA) بواسطة برنامج WIEN2K لحساب الخصائص البنيوية . وهذه المواد لها أهمية كبيرة في تطبيقات الطاقة الشمسية.

الكلمات المفتاحية: أنصاف النواقل، WIEN2K، LDA، FP-LAPW، DFT، GGA.