

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/App /07/ 2022.



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Chenague Hanane

Intitulé

Propriétés optoélectroniques de quelque semi-conducteurs chalcopyrites : applications photovoltaïques

Soutenu le /0../2022 devant le jury composé de:

- | | | | |
|---------------------|------------|--------|------------|
| • Chariffi Zoulikha | Université | M'sila | Président |
| • Baaziz Hakim | Université | M'sila | Rapporteur |
| • Ghellab Torkia | Université | M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout – puissant qui m'a offert la santé, le courage ,la patience et la volonté , me permettent de mener à terme ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Dr .Hakim Baaziz d'avoir proposé et dirigé ce travail , mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires .

J'adresse aussi vifs remerciements aux membres de jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Je ne laisserai pas cette occasion passer ,sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique appliquée de l'université de M'sila .

Enfin ,mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet .

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila .

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre ,ta bienveillance me guide et ta présence à mes coté a toujours été ma source de force pour affronter les différentes obstacles .

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection .

À mon frères, ma sœur et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail . Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours .

À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité .

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès .

À tous ceux que j'aime

Merci !

Table de matière

N°	Titre	Page
Introduction générale		1
Chapitre I : l'effet photovoltaïque		
I.1	Introduction	4
I.2	L'histoire de l'énergie solaire	4
I.3	Le semi-conducteur	6
I.4	La jonction P-N	6
I.5	La cellule photovoltaïque	7
I.6	Le principe de fonctionnement	8
I.7	Les différentes caractéristiques d'une cellule photovoltaïque	10
I.8	Effet photovoltaïque	12
I.9	Composants Optoélectroniques	12
I.10	Les technologies de cellules PV	13
I.11	Applications	15
I.12	Le module PV	15
I.13	Architecture classique d'un générateur PV	19
I.14	Le recyclage des panneaux	23
	Référence	24
Chapitre II : Méthodes de calcul		
II.1	Introduction	25
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	26
II.3	Approximation de Born Oppenheimer	27
II.4	Approximation de Hartree (électron libre)	27
II.5	Approximation de Hartree Fock	28
II.6	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
II.6.1	Origine de DFT	30
II.6.2	Cadre de DFT	30
II.6.3	La densité électronique	31
II.6.4	Théorèmes de Hohenberg – Kohn	32
II.6.5	Les équations de Kohn Sham	33
II.6.6	La fonctionnelle d'échange – corrélation	35
II.7	Les différentes approximations utilisées en DFT	36
II.7.1	L'approximation de la densité locale LDA	36
II.7.2	L'approximation de la densité locale de spin LSDA	37
II.7.3	L'approximation de la densité locale généralisé GGA	38
II.7.4	Potentiel de Beck et Johnson modifié mBJ	38
II.7.5	Solution de l'équation de Kohn Sham à une particule	39
II.8	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	42
II.8.1	Introduction	42
II.8.2	La méthode des ondes planes augmentées APW	43
II.8.3	La méthode LAPW	45
II.8.4	La méthode APW +LO	45

II.8 .5	La méthode APW + Lo	47
II.9	code Wein2K	49
	Référence	50
Chapitre III : Résultats et discussion		
III.1	Introduction	52
III.2	La structure cristalline de composé GaAgS_2	52
III.3	Détails de calcul	53
III.4	Les propriétés structurales	54
III.4.1	Détermination des paramètres structuraux	54
III.5	Les propriétés électroniques du composés GaAgS_2	57
III.5.1	La structure de bande d'énergie	57
III.5.2	Gap énergétique	60
III.5.3	La densité d'états électronique	61
	Référence	64
Conclusion générale		65



Introduction générale

Introduction générale :

Aujourd'hui, beaucoup de grandes avancées scientifique dépendent des progrès de l'informatique. En effet ,la compréhension de nombreux phénomènes , par exemple en biologie et en physique nécessite de les modéliser avec des outils mathématique de plus en plus complexes afin d'être le plus proche de la réalité. Il s'agit de représenter le phénomène étudié sous la forme d'équations mathématiques qui sont ensuite traduites en un programme informatique .celui –ci est alors exécuté sur de puissants ordinateurs .la simulation numérique gagne aussi d'autre domaines , telle la finance qui l'utilise pour l'analyse de risque. [1].

La conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux .Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus .En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature[2].

Les combustibles fossiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) fournissent Actuellement un peu plus de 80% de l'énergie primaire mondiale. d'autre parte ; leur l'usage est responsable de 82% des émissions anthropique actuelles de CO₂ .Il est également responsable de nombreux accidents graves et de pollutions de l'eau et de l'air préoccupantes pour la santé publique et les écosystèmes. Le recours aux énergies renouvelables est à terme inévitable. Ces énergies présentent la particularité d'être inépuisables, propre et rejettent moins de gaz à effet de serre. Il existe cinq familles d'énergie renouvelable fournies par : le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau et encore la croissance des végétaux. L'énergie produit par le soleil présent sans conteste le plus grand gisement énergétique. L'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque (PV) [3].Ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Actuellement la technologie la plus utilisée pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin avec un coût de production cher. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau à moindre coût et plus performantes.

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

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-I-VI₂ tel que GaAgS₂.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons une généralité sur l'énergie solaire. Dans le deuxième chapitre, on présente un rappel sur les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité local (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA), et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k[4] qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques, de notre composé. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivé), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), du composé GaAgS₂.

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

Références

[1] www.pourlasceince.fr

[2] **I. Defaf** Thèse Master université m'sila (2019)

[3] www.sauvonsleclimat.org

[4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14. 2
Vienna University of Technology, Austria, (2014).

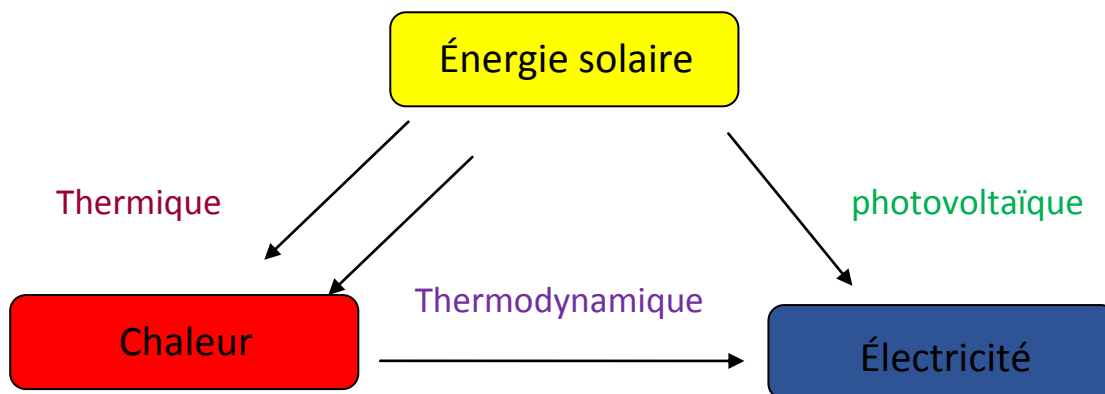


Chapitre I

I.1. Introduction:

L'énergie solaire est une énergie relativement universelle : disponible partout dans le monde ,mais dans des quantités variables. Le soleil émet des rayonnements principalement dans la partie « visible» du spectre (lumière ,entre 400-700 nm) plus la longueur d'onde du rayonnement est courte ,plus la quantité d'énergie portée par les photons est grande .cette énergie peut se transmettre sous forme de chaleur :l'énergie va exciter les atomes composant la matière ,vont s'agiter et s'échauffer. Exposés aux rayons du soleil ,les capteurs vont convertir l'énergie des photons ,soit en énergie thermique ,soit en énergie électrique .le rayonnement solaire reçu par la terre représente plus de 50000 fois la consommation mondiale d'énergie . tous formes et usages confondus .La durée de vie du soleil est estimée à 5 milliards d'années ,ce qui en fait une énergie durable .

Les technologies actuelles permettent de convertir l'énergie solaire sous formes :en chaleur (énergie thermique) ou en électricité.Selon les besoins énergétique et les conditions présentes ,trois filières d'exploitation de l'énergie solaire sont disponible. [5]



I.2.L'histoire de l'énergie solaire

La transformation de la lumière du soleil en courant électrique date de 1839.Elle a été découverte par Antoine –César Becquerel .AuXIX^e siècle ,quelques moteurs à miroirs ont été construits.Mais même malgré la découverte de l'effet du sélénium photovoltaïque en 1877 il faudra attendre jusqu'en 1955 que les chercheurs de Bel Telephone Laboratoire (aux états- unis)soient capables de produire la cellule qui avait le rendement de conversion énergétique au moins 6% (ratio entre l'énergie utilisés pendant la fabrication et l'énergie que le système est capable de produire).

Enfin pour pouvoir annoncer la naissance de la photopile solaire. Cet effet a surtout été utilisé pendant les exploitations toujours dans l'univers qui elle aussi commençaient à se développer.

Le notion « photovoltaïque » provient du mot grec [phos] = lumière et du nom d'un physicien italien Alessandro Volta.

Tableau (II.1) : la consommation de l'énergie dans l'histoire

Période	Personne par jour (en Kj)
Il y a des milliers d'années	8 000
Il y a 100000 d'année	20 000
En 1400	110 000
19 ^{ème} / 20 ^{ème} siècle	300 000
Fin de millénaire	1 000 000

Selon le tableau ci –dessus ,la consommation d'énergie a été multipliée dix fois depuis 1400 et sachant qu'elle a fortement augmenté surtout pendant le dernier siècle [6] .

Quelques dates :

- **1839** : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque
- **1875** : werner von Siemens expose devant l'académie des sciences de berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi conducteurs . Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale le phénomène reste encore une découverte anecdotique .
- **1954** : Trois chercheurs américains ,Chapin ,Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites
- **1958** : une cellules avec un rendement de 9 % est mise au point .les premiers satellites alimentés par les cellules solaire sont envoyés dans l'espace.
- **1973** : la première maison alimentée par des cellules photovoltaïque est construite à l'université de Delaware .
- **1983** : la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en Australie .
- **1955** : des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne et se généralisent depuis 2001 .

I.3. Le semi conducteur :

Un semi –conducteur est matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux .Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi conducteur et participe à la conduction du courant ,il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétique supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie du (bande gap) ,en électronvolt (eV) .Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et va de 1 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques .

Le spectre du rayonnement solaire est la distribution des photons en fonction de leur énergie (inversement proportionnelle à la longueur d'onde) .Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi , une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule.[7]

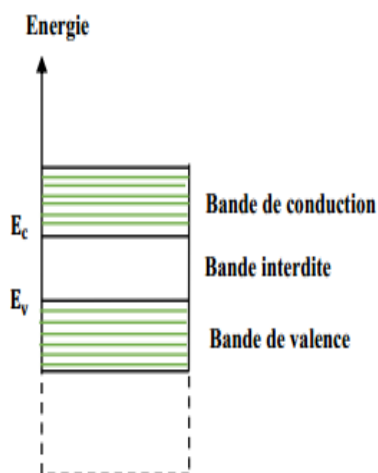


Fig (I-1): Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur

I.4. la jonction PN :

Une jonction PN est l'accolement d'une région dopé P et d'une région dopée N .Lors de cet assemblage les porteurs de charges libres s'attirent et se recombinent dans la zone de jonction où les porteurs libres disparaissent : c'est la zone de transition .

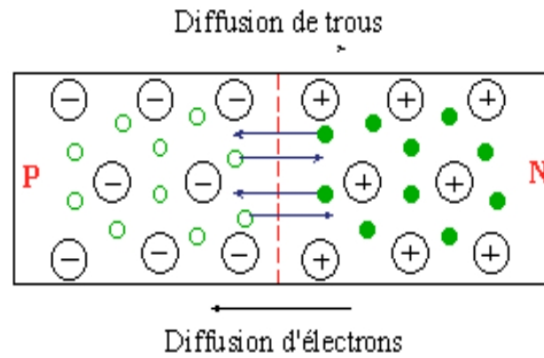


Fig (I-2) : présenté la diffusion des trous et l'électrons

Il ne reste donc plus que les ions dans cette zone qui vont créer un champ électrique interne au niveau de la jonction et qui empêche les charges libres restantes dans chaque zone de traverser la jonction pour se recombiner [8].



Fig(I-3) : présenté la zone de transition

I.5.La Cellule photovoltaïque :

Les cellules photovoltaïques ou les photopiles sont des composants électroniques à semi – conducteur .La structure la plus simple d'une cellule photovoltaïque comporte une jonction entre deux zones dopées différemment d'une même matériau (homojonction p-n) ou entre deux matériaux différents (hétérostructures) ,la moins épaisse étant soumise au flux lumineux chacune des régions est reliée à une électrode métallique au moyen d'un contact ohmique de faible résistance .Le principe de fonctionnement peut être décomposé en deux parties :l'absorption de photons et la collecte des porteurs de charges créés [9].

EXEMPLE DE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE (AU SILICIUM CRISTALLIN)

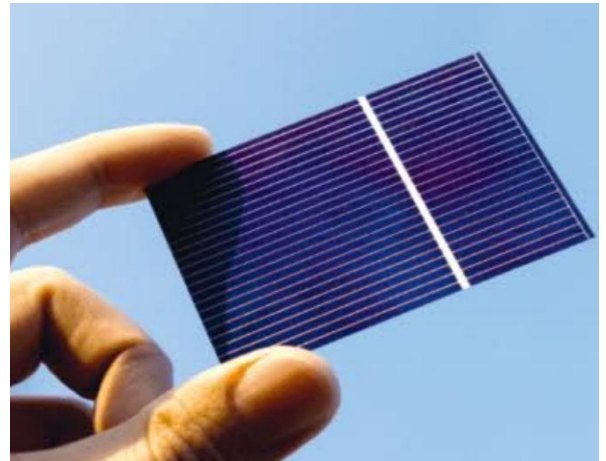
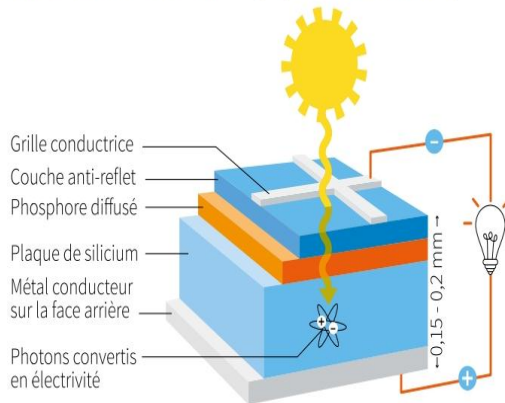


Fig (I-4,5) : Exemple de cellule photovoltaïque

I.6 . Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

La cellule solaire est une photodiode à jonction PN de grande surface qui génère un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire .Lorsque les photons issus du soleil frappent la cellule, certains sont réfléchis et d'autre sont transmis ou absorbés dans la cellule solaire ,seuls les photons absorbés participent à l'effet photoélectrique.la conversion photovoltaïque met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés .

- L'absorption de la lumière dans le matériau .
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques .
- La collecte des charges

Il est clair donc que les matériaux constituant une cellule solaire doivent avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque .Dans le but de collecter les paires électron – trou générées ,un champ électrique permettent de dissocier les paires électron – trou créés est nécessaire .Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN .Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure (I.6)

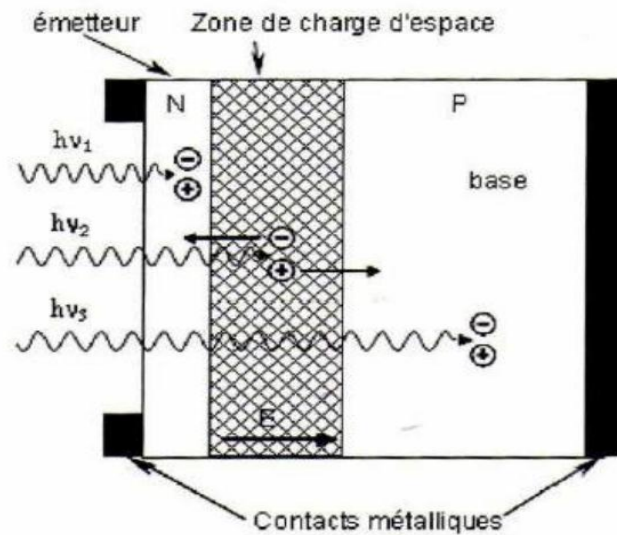
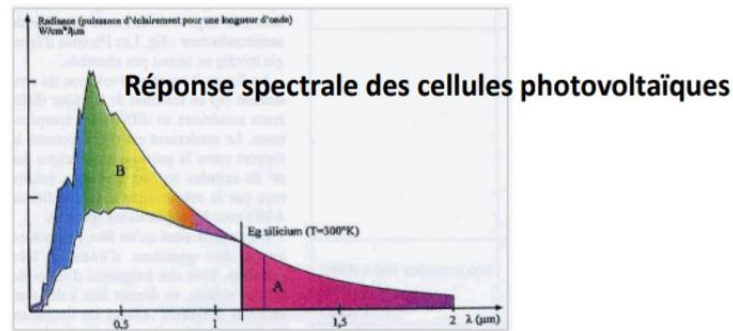


Fig (I-6) : Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Les photons incidents génèrent des paires électron – trou dans les régions de types N et P et dans la zone de charge d’espace .les paires électron –trou générés se comportent différemment suivant la région :

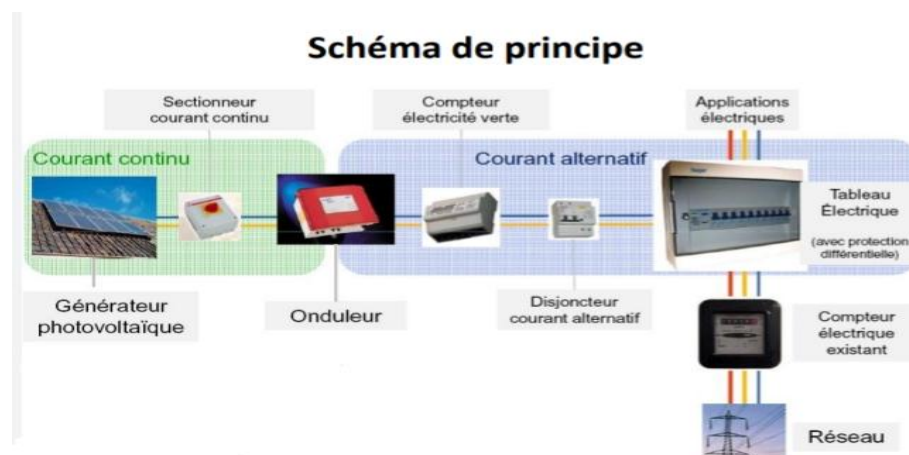
- Dans la zone N et P , les porteurs minoritaires diffusent .ce qui atteint la zone de charge d’espace sont propulsés par le champ électrique vers la zone P (pour les trous) et vers la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires .Ce transport de porteurs de charges engendre un photo-courant de diffusion.
 - Dans la zone de charge d’espace ,les paires électron-trou photo-générés de génération . Ces deux contributions ensemble ont pour résultat de donner un photo-courant total I_{ph} .c’est un courant de porteurs minoritaires .il est proportionnel à l’intensité lumineuse.
- [8]

Suivant l’énergie de gap E_g du semi conducteur ,les photons ayant une énergie inférieure à E_g ne pourront pas être utilisés et seront donc convertis en chaleur .les photons ayant une énergie supérieure à E_g pourront eux déloger un électron utile ,mais l’énergie excédentaire sera perdue elle aussi .c’est ce qui montre le schéma suivant :



Fig(I-7) : l'exploitation du spectre solaire hors atmosphère par une photopiles au silicium

Ce schéma montre l'exploitation du spectre solaire hors atmosphère par une photopiles au silicium .La zone A correspond à l'énergie perdue par les photons non absorbés (environ 23,5 %) .La zone B correspond à l'excès d'énergie, non utilisée ,par les photons d'énergie supérieur à E_g (environ 33%) .A ces pertes ,s'ajoute celle du facteur de forme , de la réflexion ,de la surface des collecteurs ...pour en final descendre à 10 - 15% . [10]



Fig(I-8) : installation photovoltaïque raccordée au réseau de distribution public

I.7. Les différentes caractéristiques d'une cellules solaire :

1) courant de court circuit :

Le courant de court circuit est le courant débuté par la cellule sous éclairement en court- circuit la sortie .c'est -à- dire que : $I_{s=}$ ($V = 0$) pour une cellule idéale le courant de court circuit est égale au courant photovoltaïque I_{ph} .

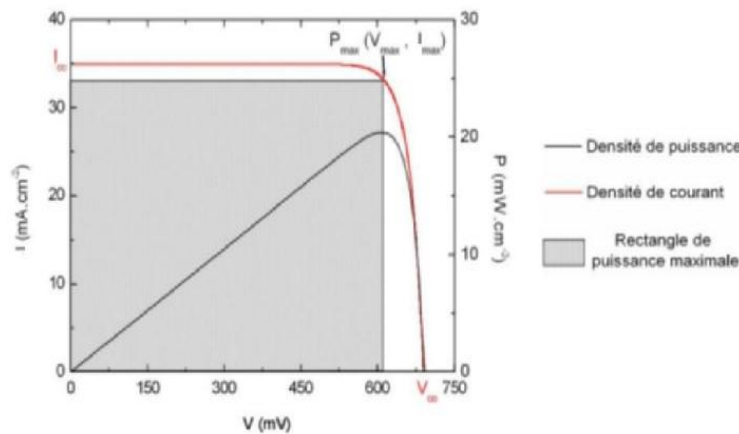
2) Tension de circuit ouvert V_{co} :

Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donné :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \approx V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (I-1)$$

3) Puissance maximale P_m :

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit $V \cdot I$ est maximum .Si V_m et I_m sont la tension et le courant pour les quels on ce maximum ,la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de coté V_m et I_m qu'on peut inscrire sous le courbe $I(V)$



Fig(I-9) : courbe $I(V)$ d'une cellule solaire

4) Facteur de forme :

Le point de fonctionnement usuel d'une cellule solaire est un point de la courbe $I(V)$ qui correspond à une puissance maximale dissipée par la charge .On appelle facteur de forme FF (Fill Factor) ,la quantité :

$$FF = \frac{P_m}{I_m V_{co}} \quad (I-2)$$

5) Rendement de conversion η :

Enfin, le rendement d'une cellule photovoltaïque est donné par le rapport entre la puissance débitée au point de puissance maximale et la puissance lumineuse disponible

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \quad (I-3)$$

Où P_i : la puissance incidente du rayonnement solaire au sol.[11]

I.8. Effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électrique positives et négatives sous l'effet de la lumière .

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

1. Les grains de lumière –les photos- heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince.
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière .
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fin connectés les uns aux autres et acheminé à la cellules suivante .[12]

I.9.Composants optoélectroniques :

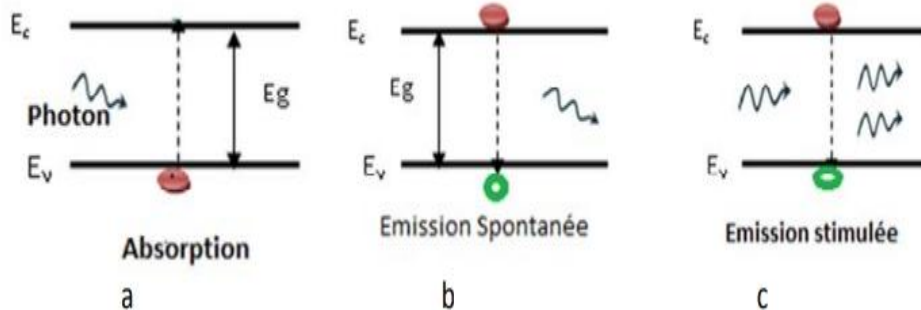
Les interactions rayonnement électromagnétique –semi conducteurs sont le principe des composants optoélectroniques dont le rôle est la conversion d'un signal optique en un signal électrique ou réciproquement .ce sont donc des transducteurs électrique vers optique ou optique électrique.

Suivant leur mode opératoire ,on distingue deux types de composants optoélectroniques :les photo -détecteurs qui sont des composants qui convertissent le signal optique en un signal électrique.les photoémetteurs qui convertissent le signal électrique en un signal optique .

Ces deux types de composants sont élaborés à partir de matériaux semi-conducteurs et leurs principes de fonctionnement sont basés sur les interactions rayonnement – semi conducteur .les trois processus d'interaction entre le rayonnement et le semi-conducteur d'énergie de gap E_g (band interdite) étant :

- L'absorption du photon par un électron de la bande de valence et son passage vers la bande de conduction ,entraînant l'apparition d'un trou dans la bande de valence (figure a)
- L'émission spontanée d'un photon par retour de l'électron excité vers la bande de conduction vers la bande de valence et sa recombinaison avec le trou (figure b) dans le cas où l'énergie cédée par l'électron est de type radiatif
- L'émission stimulée d'un photon avec retour de l'électron excité vers la bande de valence et sa recombinaison avec un trou (figure c) .le photon émis est identique ,en longueur

d'onde et en phase au photon incident ,il est dans le même état de polarisation .ce dernier processus est à la base de l'effet laser .



La nature et l'énergie du gap E_g du semi conducteur jouent un rôle déterminant dans le choix du matériaux à utiliser pour la fabrication du composant optoélectronique .[13]

I.10. Les technologies de cellules PV :

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque .Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement .Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou poly –cristallin (plus de 80 % de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIS (Cuivre Indium sélénium) .[11]

Les cellules dont nous disposons sont formées de silicium cristallin ,de silicium amorphe ,de CIS et de CdTe .Ce sont des cellules / modules que l'on retrouve aisément dans la commerce .On peut distinguer deux grandes familles de matériaux photovoltaïques :

- Les matériaux solides cristallisés .
- Les couches minces solides .

A) Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin :

Les cellules les plus utilisées sont encore aujourd'hui le cellules au silicium cristallin ,dite de première génération (80 % des panneaux sur le marché).

- **Les avantages du silicium cristallin sont :**

- Ce semi conducteur de type IV se dope facilement avec du bore et du phosphore .
- Le silicium est le deuxième élément le plus fréquent de la croûte terrestre : O_2 46%,Si 28% , Al 8% .
- Il possède un oxyde naturel SiO_2 présentant d'excellentes propriétés électroniques

- Les technologies de production sont aujourd'hui matures et leur industrialisation ne pose pas de difficulté
- Les cellules PV offrent un rendement conversion élevé
- La durée de vie et le vieillissement des cellules PV sont maîtrisés
- **Les inconvénients principaux de cette technologie sont :**
 - Un coût de fabrication élevé
 - Une performance qui diminue fortement lorsque la température de module augmente
 - Une performance qui diminue à faible éclairement
 - Presque aucune flexibilité d'utilisation (surface rigide ..)
- **Quelques propriétés des cellules cristallines**
 - Influence de l'éclairement : la tension baisse de manière importante lorsque l'éclairement descend en dessous de $30 - 50 \text{ W m}^{-2}$. Cela est pénalisant pour l'emploi du cristallin dans les pays à climat tempéré ou encore sous lumière artificielle
 - Influence de la température : une cellule cristalline a une perte de l'ordre de $0,4 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ en puissance pour une température supérieure à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ principalement due à une chute de tension
 - Propriétés physiques :
 - Masse atomique : 28
 - Température de fusion : $1496 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Structure tétraédrique cubique faces centrée
 - Hybridation : sp^3
 - Gap optique à l'état cristallin 1.12 eV

B) Les cellules photovoltaïques en couches minces :

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

- **Les avantages :**
 - Un fort potentiel de réduction des coûts liés à des processus de fabrication peu onéreux
 - Une flexibilité de mise on œuvre des matériaux notamment avec l'utilisation de substrats souples.
 - La possibilité d'obtenir des cellules semi –transparentes

- **Les principaux inconvénients sont :**

- Le rendement encore faible
- La rareté de certains matériaux
- La toxicité de certains matériaux
- Les couches minces nécessitent beaucoup moins de matière que le silicium cristallin (moins de $1\mu\text{m}$ contre $100\mu\text{m}$ pour le silicium cristallin).

C) Les cellules photovoltaïques de troisième génération

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

Malheureusement pour l'industrie PV, ces cellules manquent de stabilité dans le temps ce qui entraîne une durée de vie lorsqu'elles sont exposées au soleil trop courte pour les applications PV.

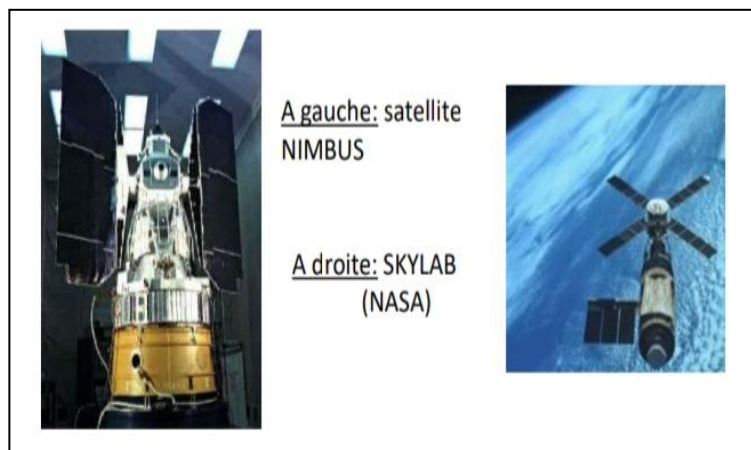
Une autre catégorie de cellules appartenant à la troisième génération, basées cette fois-ci sur une logique de très hauts rendements sont les cellules à multi-jonctions qui peuvent atteindre un rendement de plus de 40% en laboratoire et une limite théorique de 81%. Ces cellules sont en revanche très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

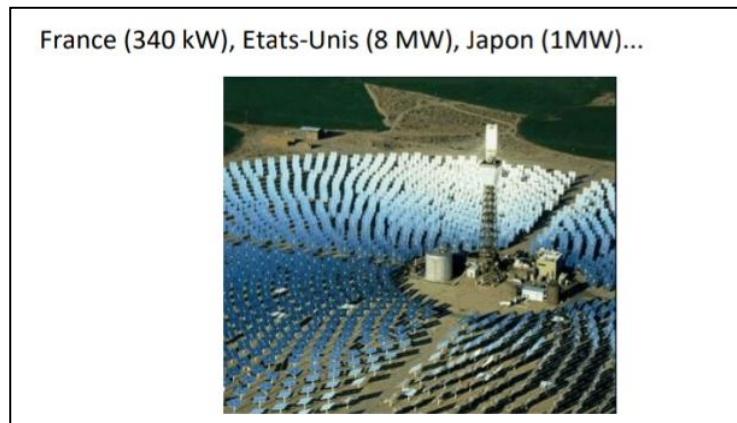
Les cellules de troisième génération sont pour l'instant soit au stade de recherche, soit appliquées pour des domaines autres que le solaire PV terrestre (sans concentration). [14]

I.11.Applications :

a) L'espace :

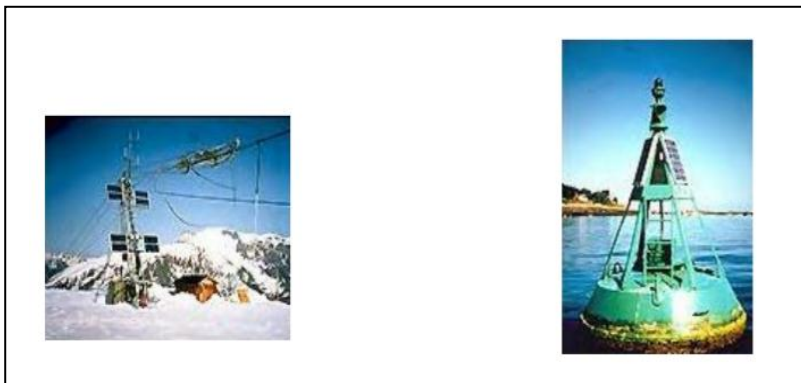
1959 : lancement du premier satellite Vanguard, équipé de photopiles



b) Les centrales photovoltaïques :**c) Les services publics**

Téléphone de secours d'autoroutes ,relais pour la télévision ,la radio ...

Le service des phares et balises



Le phare des poulains à belle ile en mer

**d) L'urbanisme**

- Maisons photovoltaïques (2 à 3 KWc par toit) en Europe
- Bâtiments commerciaux



e) **Habitations isolées** : électricité dans les pays en voie de développement grâce au photovoltaïque

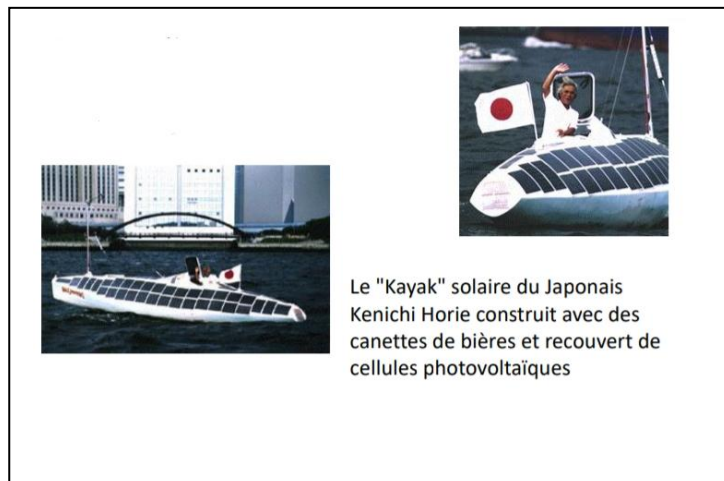
unités photovoltaïque pour

- Le pompage de l'eau
- La réfrigération pour la production de glace et la conservation de vaccins ,de sang ,de produits agricoles ,...etc
- L'éclairage



f) **Les transports** :

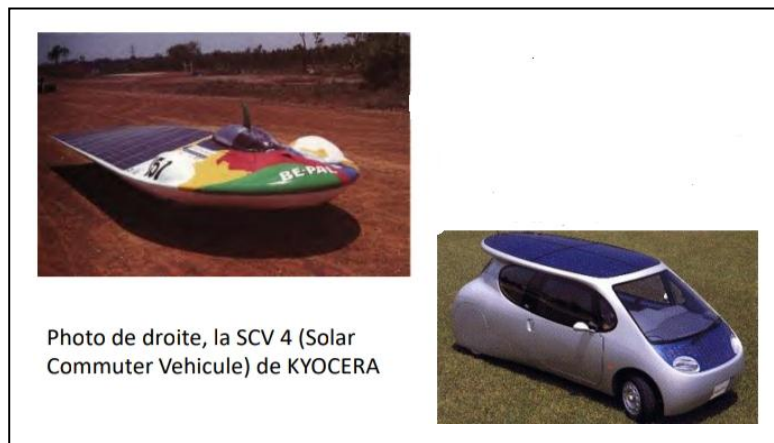
- Les bateaux



- **Les avions :**



- **Les voitures photovoltaïques :**



g) **Biens de consommation :**

Le petit appareillage fonctionne grâce à des cellules amorphes : calculatrices, montres, pèse personne, lampes de poche. Le pays le plus évolué : le Japon. [10]

I.12. Le module photovoltaïque :

Les modules les plus courants (communément appelés panneaux) sont généralement constitués :

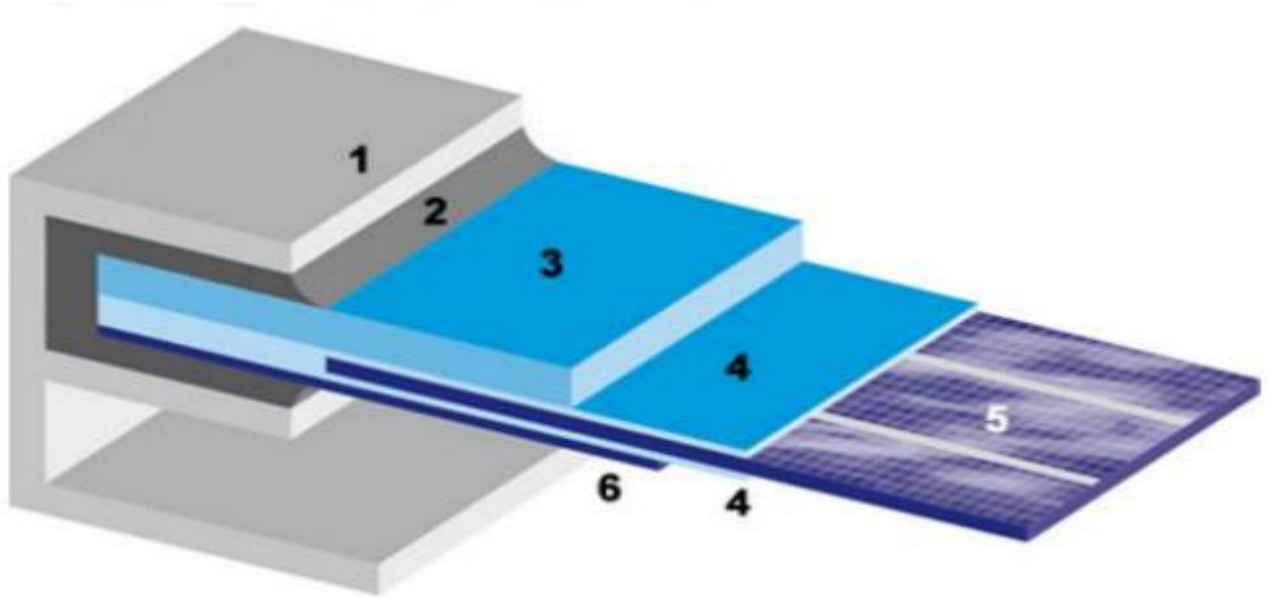


Figure (I-10) : Structure panneaux solaire photovoltaïque

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

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

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

(5) : De différent string de cellule

(6) : D'une feuille de Tedlar(ou éventuellement du verre) comme face arrière du module .Ce polymère à haute résistance aux UV à la haute température assure au module sa résistance mécanique face aux chocs externes (vent,transport.....) [15]

I.13. Architecture classique d'un générateur photovoltaïque

La cellule photovoltaïque élémentaire constitue un générateur photovoltaïque électrique (GPV) de faible puissance insuffisante en tant que telle pour la plupart des applications domestique ou industrielle .les générateurs photovoltaïques sont ,de ce fait réalisés par association ,en série et/ou en parallèle ,d'un grand nombre de cellules élémentaires.

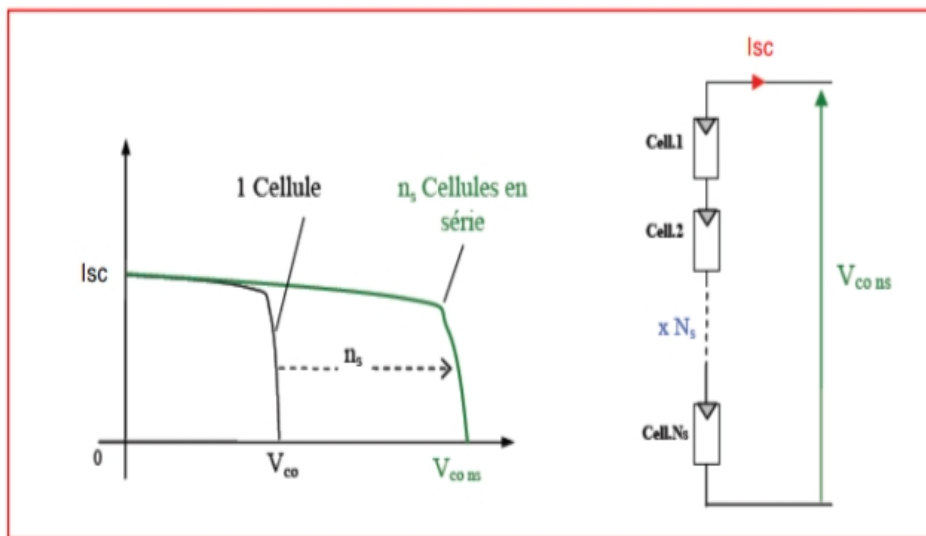
I.13.1. Association en série :

Une association de n_s cellules en série permet en série d'augmenter la tension du générateur photovoltaïque .Les cellules sont alors traversées par le même courant et la caractéristique résultant du groupement série est obtenue par addition des tensions élémentaires de chaque cellule.

L'équation résume les caractéristiques électriques d'une association en série de n_s cellules.

$$V_{con_s} = n_s * V_{co} \text{ avec } I_{cc} = I_{ccn_s} \dots \dots \dots (I-4)$$

Ce système d'association est généralement le plus communément utilisé pour les modules photovoltaïques du commerce .comme la surface des cellules devient de plus en plus importante , le courant produit par une seule cellule augmente régulièrement au fur et à mesure de l'évolution technologique alors que sa tension reste toujours très faible. L'association série permet ainsi d'augmenter la tension de l'ensemble et donc d'accroître la puissance de l'ensemble.



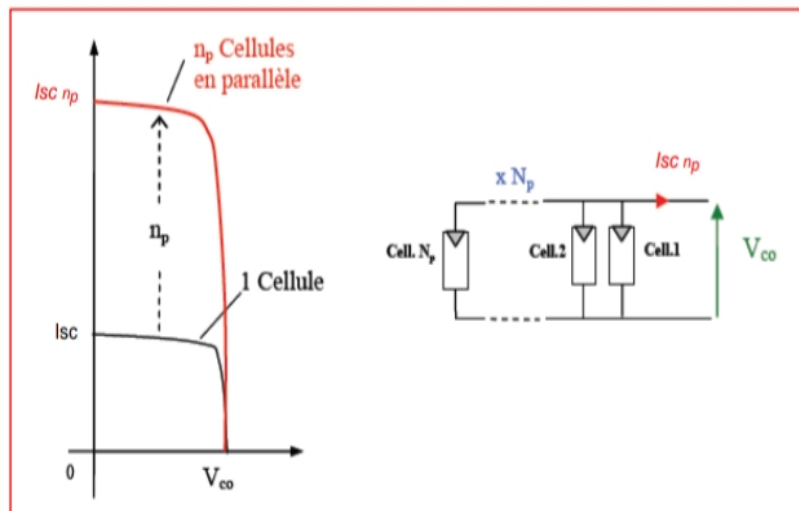
Fig(I.11) : caractéristiques résultantes d'un groupement de n_s cellules en série

I.13.2 .Association en parallèle:

L'association en parallèle de n_p cellules est possible et permet d'accroître le courant de sortie du générateur ainsi créé .Dans un groupement de identiques connectées en parallèle ,les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultant du groupement est obtenue par addition des courants.

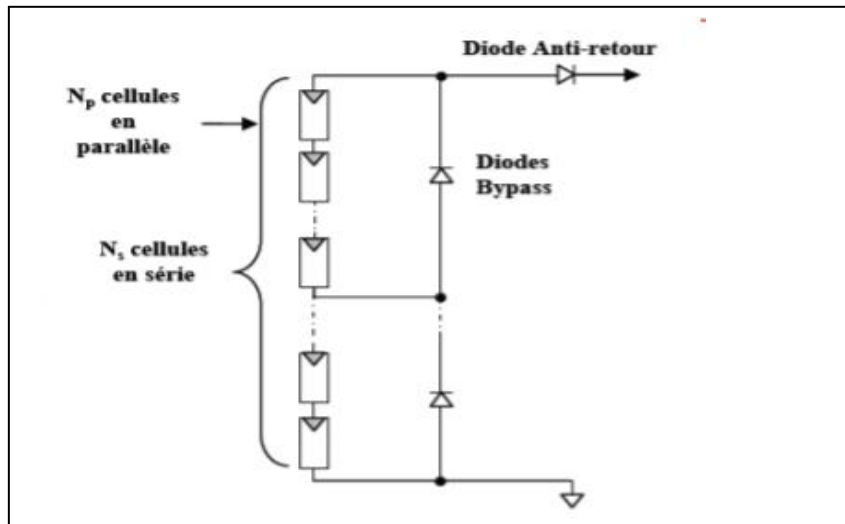
L'équation résume les caractéristiques électriques d'une association en parallèle de n_p cellules.

$$I_{scn_p} = n_p * I_{sc} \text{ avec } V_{ocn_p} = V_{oc} \dots \dots \dots (I-5)$$



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

La caractéristique $I(V)$ d'un générateur solaire peut être considérée comme le fruit d'une association d'un réseau de $n_s * n_p$ cellules en série /parallèle .La caractéristique globale peut en outre varier en fonction de l'éclairement ,la température ,du vieillissement des cellules et les effets d'ombrage ou d'inhomogénéité de l'éclairement .De plus, il suffit d'une occultation ou d'une dégradation d'une des cellules mises en série pour provoquer une forte diminution du courant solaire produit par le module photovoltaïque .Lorsque le courant débité est supérieur au courant produit par la cellule faiblement éclairée ,la tension de celle-ci devient négative et devient un élément récepteur .Celle-ci se retrouve à dissiper une quantité trop importante de puissance électrique qui pourrait aboutir à sa destruction si le défaut persiste trop longtemps .c'est le phénomène « Hot spot » ou « point chaud » .Pour remédier à ce phénomène ,on équipe dans les panneaux photovoltaïques de diodes « by -pass » qui ont pour rôle de protéger les cellules qui deviennent passives .[16](Fig (I-13)).



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

- **Avantages :**

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages.

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

- **Inconvénients :**

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients...

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

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

- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.[11]

I.14. Le recyclage des panneaux :

Les modules sont recyclables en fin de vie (après 25 à 30 ans). Il est possible de récupérer le verre, l'aluminium des cadres, le silicium des cellules et le cuivre des connecteurs. Ce recyclage permet de réduire le coût énergétique des modules suivants, car une partie des opérations d'extraction et de raffinage n'est plus nécessaire [17].

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

Références

[5] www.cea.fr

[6] Bc. Monika Kokrdová. L'énergie solaire. Univerzita Palackého. Volomuci 2011.

[7] [http:// www.grenoble-isere.com/etude-et-territoire/pdf_fillieres / photovoltaïque. Etude 2010.V14-Fr.Pdf](http://www.grenoble-isere.com/etude-et-territoire/pdf_fillieres_/photovoltaïque.Etude2010.V14-Fr.Pdf).

[8] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques ». 2ème Editions. Masson .1990.

[9] Bonneaux Déodad .David Lucien. Dimas Adrien. Germain Simon. Etudes des cellules photovoltaïques .Lycée Jean Monnet –Annenasse.

[10] www.meatmed.Org.

[11] A. Luque. Practical Handbook of Photovolcains (second editio). 2012.

[12] La Photovoltaïque -Module3-Fonctionnement et Technologie .Novembre 2010.page 3,4 ,5,6/10

[13] Pr.Rebiai –BenAhmed.composants Optoélectroniques

[14] Thomas Mambirini.caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles et en fonctiondes différentes technologie .Météorologie.UniversitéParis.sud-Paris xi.2014.

[15] Jonthan Fronhoffs.L'installation Solaire photovoltaïque de A à Z .Automne 2018.

[16] Meziani Zahra. Modilisation de modules photovoltaïque

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



Chapitre II

II.1.Introduction :

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

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

La physique de la matière condensée et la science des matériaux concernent fondamentalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des électrons en interaction et des noyaux atomiques. cela a été bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Malheureusement ,les électrons et les noyaux qui composent les matériaux comprennent un système à plusieurs corps (N-corps) qui interagissent fortement ce qui rend la solution directe de l'équation de Schrödinger impraticable. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est une manière intelligente de résoudre l'équation de Schrödinger pour tout le système de N – corps .Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 .Dans la théorie plus élaborée donnée par Hohenberg et Kohn et Sham en 1954 .Le système réel est décrit par un système à un seul corps efficace .En 1988 Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de chimie pour «son développement de la théorie fonctionnelle de la densité ».Actuellement ,la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales,électroniques, magnétiques, élastiques, optiques ,thermodynamiques...[2].

D'autres méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger sont différentes par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) [3,4], qui permettent de traiter les métaux de transition .Les méthodes des ondes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [4,5] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées(APW) [6]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO),permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

Les propriétés microscopiques d'un système quantique (atome ,molécule, agrégat ,...,matière condensée) découlent de sa structure électronique qui permet d'obtenir tous les grandeurs physiques et chimiques accessibles ou non à la mesure [8].

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

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

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

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

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

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont pu être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.[9]

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solides mises au point au cours des dernières décennies reposent sur certain nombre d'approximations. Suivant Born – Oppenheimer, On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [8], et l'équation (II-3) devient :

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

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

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

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

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

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

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

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.[8],[10]

II.4. Approximation de Hartree (électron libre) :

la complexité de résoudre l'équation (II.6) est due aux interactions électron-électron qui empêchent la séparation de cette équation en n équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [11], on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par Ω_i

l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [10] :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II. 8})$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 9})$$

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

$$\begin{aligned} H_{el} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) + \\ \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned} \quad (\text{II. 10})$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_i(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(r) + \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 11})$$

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

II.5. Approximation de Hartree – Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [12] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [10].

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \dots & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 12})$$

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

$$E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R} \dots_i) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \quad (\text{II. 13})$$

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

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \dots) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+1} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \end{aligned} \quad (\text{II. 14})$$

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

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 15})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 16})$$

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

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

II.6.1. Origine de la DFT :

En 1920, Llewellyn Hilleth Thomas et Enrico Fermi proposent que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

II.6.2. Cadre de DFT :

En densité fonctionnelle (DFT), la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ remplace la fonction d'onde comme l'identité qui contient l'information sur le système. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique R^3 qui substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{e-e} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (II.17)$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{e-e} : La répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} l'interaction avec un potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

II.6.3. La densité électronique :

Les électrons sont considérés comme étant des particules indissociables et indiscernables. Effectivement, un électron ne peut être repéré ou localiser de manière exacte dans l'espace, en revanche sa densité de probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée coïncide avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$. De ce fait, les électrons doivent être traités dans leur dimension collective (nuage électronique).

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position r s'écrit comme suit :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

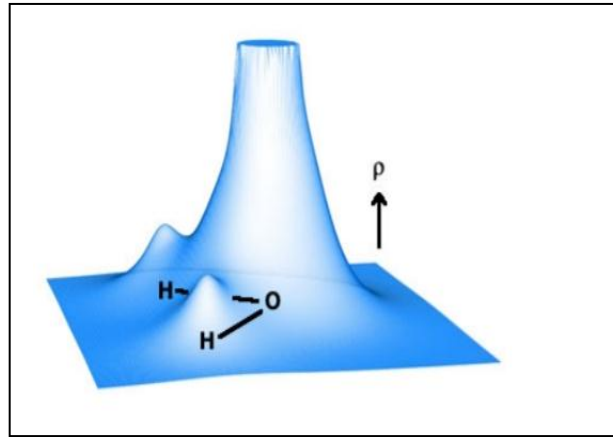
Où : $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité de présence qui définit comme :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II.18})$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ permet d'accéder aux régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Elle est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées (x, y, z) de l'espace, ce qui fait d'elle une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement et conceptuellement. Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Ce qui signifie qu'elle s'annule à l'infini et est égale à N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. ainsi, la densité électronique contrairement à la fonction d'onde, est une observable physique. Elle suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique. Plusieurs entreprises d'élaboration d'un formalisme quantique fondé sur cette quantité ont été proposées, mais elles se sont avérées obsolètes et c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la fondation d'un formalisme exact énoncé sous forme de deux théorèmes. Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux. [2]



Fig(II-1) : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau

II.6.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

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

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

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

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

$$E[\rho] = F_{HK} + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.20})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.21})$$

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

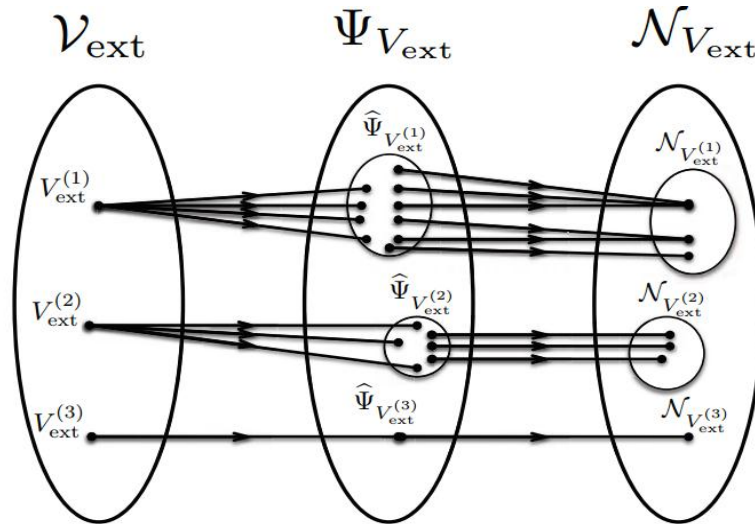


Fig (II.2) : Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes (V_{ext}), des fonctions d'onde ($\Psi_{V_{\text{ext}}}$) et des densités ($\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}$).

II.6.5. Les équations de Kohn-Sham :

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

$$E_{KS} = E[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

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

$$T_s [n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (\text{II.23})$$

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

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \phi^*(\vec{r})} = \frac{\partial T_s}{\partial \phi^*(\vec{r})} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r})} \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r})} \right] \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \phi^*(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.24})$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation Ceci donne la forme de Kohn-Sham

pour les équations de Schrödinger :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \phi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.25})$$

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

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

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

Les équations (II.22)-(II.24) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultante. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition qu' $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

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

Ou plus explicitement

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.26})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

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

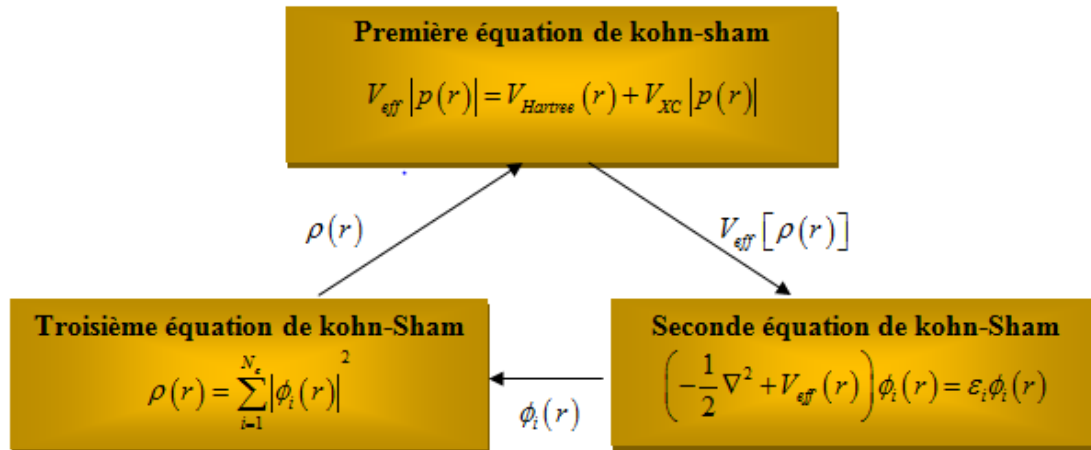


Fig (II.3): Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

II.6.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange – corrélation ,l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes .

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

1) L'effet d'échange :

Encore appelé corrélation de Fermi résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale .Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit .Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree –Fock le prend en compte de manière naturelle à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

2) La corrélation de coulomb :

Elle est due à la charge de l'électron .Elle est relié à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r^2-r'^2|}$. Contrairement à l'effet d'échange ,elle est indépendante du spin ,cet effet est négligé par la théorie de Hartree- Fock .

3) La corrélation de self – interaction :

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self - interaction qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn – Sham impose au terme d'échange –corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange –corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : LDA et GGA ...[2]

II.7. Les différentes approximations utilisées en DFT :

Comme c'est le problème de la fonction de corrélation et d'échange reste toujours délicat l'utilisation des approximations est toujours demandable et pour cela des nouvelles approximations ont été trouvées avec la DFT.

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

L'approximation de la densité locale (local density approximation LDA)[21], proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique *locale*³. On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (voir Figure (II.2)). La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité tout point de l'espace :

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

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.28})$$

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

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

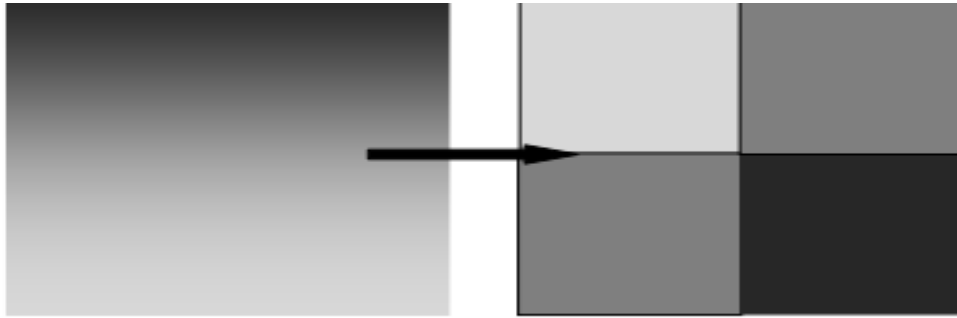


Figure (II.4) : Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]

II.7.2.L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA ou S désigne le spin électronique. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différences de populations des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin LSDA. LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} dans le traitement de l'énergie d'échange –corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.30})$$

La LSDA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT.

La LSDA est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

II.7.3.L'approximation du gradient généralisé (GGA):

Dans plusieurs cas la LDA a donné des résultats fiables mais dans l'autres ,elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux .La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité .Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient approximations) dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

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

Où : $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient et si on tenant compte de spin ,donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 \varepsilon_{XC} [\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] \quad (\text{II.32})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules .[8]

II.7.4.Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

II.7.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule :

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

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

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

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{II.37})$$

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

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.43})$$

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

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

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

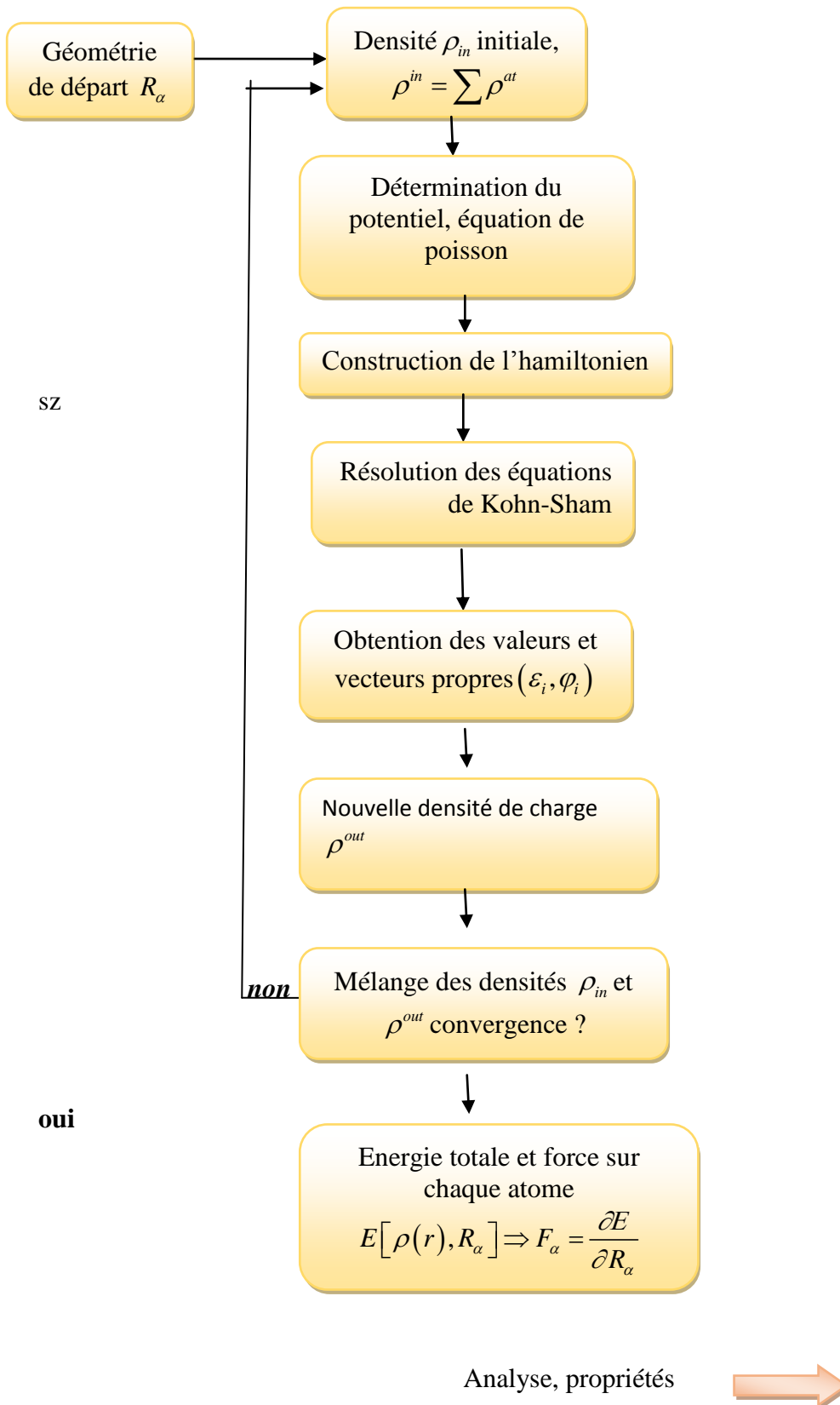
ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.38})$$

i: représente la i itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [34]. (Tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la Figure (II-5)



Fig(II.5) : Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.

II.8.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.8.1.Introduction :

Le calcul des propriétés des solides (électroniques ,optiques, thermiques ,mécaniques ou magnétiques)peut être effectué avec une variété de méthodes ,des plus classiques aux approches de la mécanique quantique ,ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien ,chimiste ou biologiste.

- 1) **Les méthodes empiriques** : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux
- 2) **Les méthodes semi-empiriques** : pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales .
- 3) **Les méthodes ab –initio (ou du premier – principes)** : pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales ,les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier ,mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques structurales et énergétiques.

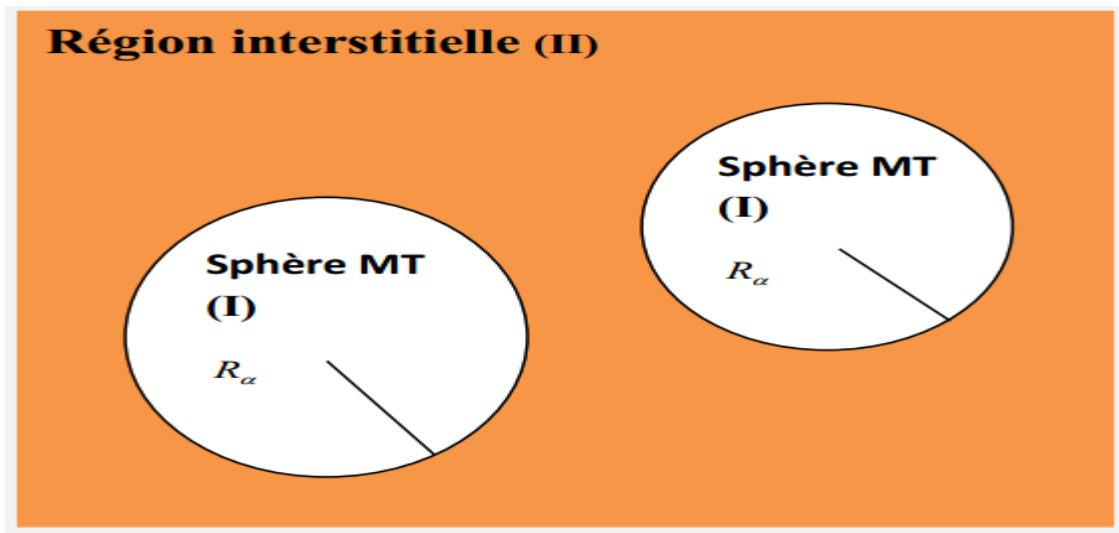
Ces dernières années ,les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes ,parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

- Les méthodes basés sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LSAO) ,utilisable ,par exemple pour des bandes « d » des métaux de transition
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples .
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentés (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa ,Kohn et Rostoker (KKR) applicables à une plus grande variété de matériaux .

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin –Tin » linéarisées (LMTO) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

II.8.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater, en 1937 a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave). Dans laquelle il a supposé que au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α entre les atomes le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle. Figure (II.6).[8]



Fig(II.6) : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r > R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha : r \in I \end{array} \right. \quad (\text{II.39})$$

Ω : le volume de la cellule

R_α : Représente le rayon de la sphère MT

C_G Et A_{lm} : les coefficients de développement lm

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.40})$$

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

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.41})$$

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

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.42})$$

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

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande

d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

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

II.8.3 La méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.43})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Dans les sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les

fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l

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

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

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

Takeda et Kubler⁴³ ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès $N > 2$). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh⁴⁴ a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de troncature ($E_{cut-off}$) des ondes planes : c'est la méthode LAPW+LO.

II.8.4. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de bases. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notés « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de

deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad , r < R_\alpha \quad (\text{II.46})$$

Où : les coefficients C_{lm} sont la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment . Cette amélioration de la méthode LAPW est l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large et diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.8.5. La méthode APW+Lo

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

Une base « APW+ lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants (II.47):

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases}$$

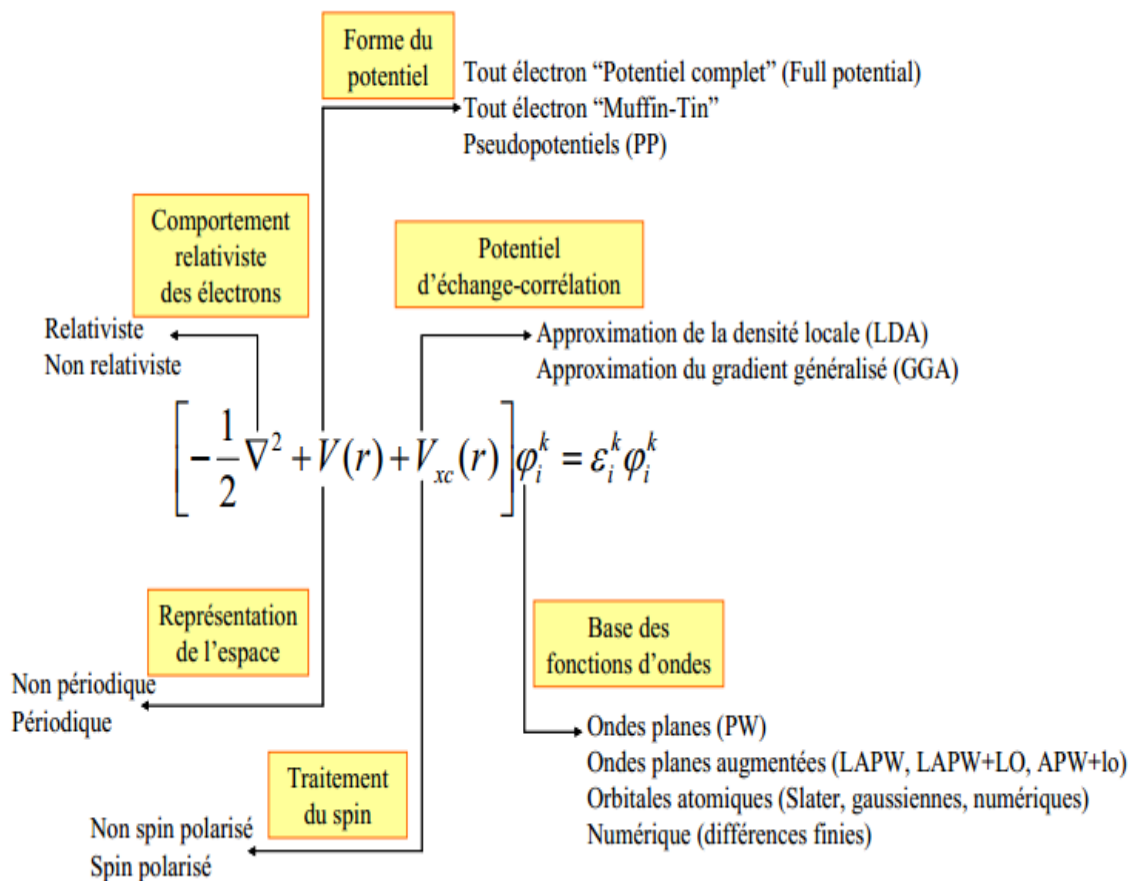
Le deuxi

le de la méthode

LAPW + lo , définis par l'équation (II.48) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases}$$

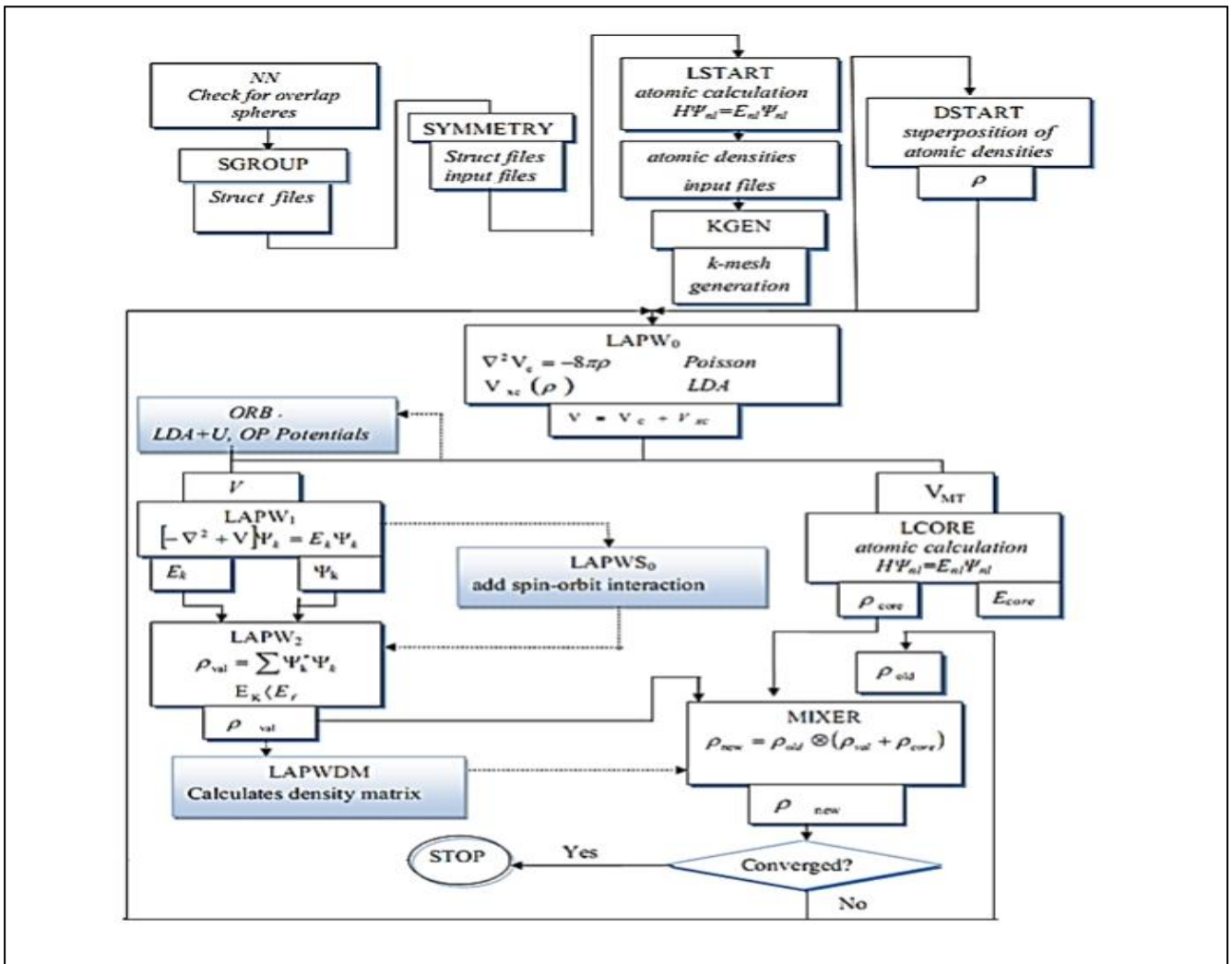
Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW +lo peut être employé pour des atomes différentes et même pour des valeurs différentes du nombre l. En générale, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW + lo et le reste avec une base LAPW. [8]



Fig(II.6) : Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.9. Le code Wien2k

Le code Wien2k est un programme informatique écrit par Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Wien2k est une implémentation de la méthode Full potential linearized augmented plane-wave and local orbital (FP-LAPW+LO) pour résoudre les équations de Kohn Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques. Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.7). [2]



Fig(II.7) :Organisation des programmes dans WIEN2k

Références

- [1] A. Schrodinger, Ann Physik, vol. 79, p. 361, (1926).
- [2] Guernit Youcef. Magnetic properties of Heusler alloy Ni_2XY ($X=Mn,CO, Y=Al,Ga,Sn$).2018
- [3] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev .A, vol. 140, p. 1133, (1965)
- [4] F.Block, Z.Phys.52 ,555, (1928).
- [5] J. Slater, Quantum Theory of Molecules and solids,(1965).
- [6] C.Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [7] J.C.Slater,Phy.Rev.51,8460, (1937).
- [8] Ben djedid Aicha.Etude de premier principe des propriétés physiques des dioxydes de type fluorite .2015
- [9] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, (1988). 359.
- [10] B. E. Mellander, Phys.Rev. B 26, (1982) 5886.
- [11] J. E. Enderby, A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 85.
- [12] S. Hull and D. A. Keen : Phys. Rev. B 59, (1999) 750.
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [14] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989)
- Applications. University of Oxford, England
- [16] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005)
- [17] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 15 5049 (1977)
- [18] R.G. Parr and W.Yang, “Density Functional Theory of atoms and molecules”, Oxford University Press, New York (1989)
- [19] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 84 .4524. (1986)
- [20] J.P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, Berlin, (1991)
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 .3865. (1996)

- [22] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 .785. (1988)
- [23] R. Colle and O. Salvetti, Theor. Chim. Acta, 37. 329. (1975)
- [24] A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).
- [25] F. Tran and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102-226401(2009).
- [26] F. Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens . Matter 19- 196208(2007)
- [27] A.D. Becke and M. R. Rousel, Phys. Rev. A 39 -3761(1989).
- [28] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951)
- [30] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [31] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [32] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)



Chapitre III

III.1. Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivées...), les propriétés électronique telles que (la structure de bande, la densité d'états), pour le composé CdSnP_2 .

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

III.2. La structure cristalline de composé GaAgS_2 :

Le composé GaAgS_2 dispose d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonale avec un groupe d'espace **I42d**. Le motif de la structure est constitué d'un atome Ga et d'un atome de Ag et deux atomes S se trouvent dans les positions suivantes :

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

Ag : (0, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.75)

S : (0.25, 0.287, 0.375), (0.287, 0.75, 0.625), (0.25, 0.212, 0.875), (0.712, 0.25, 0.625)

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

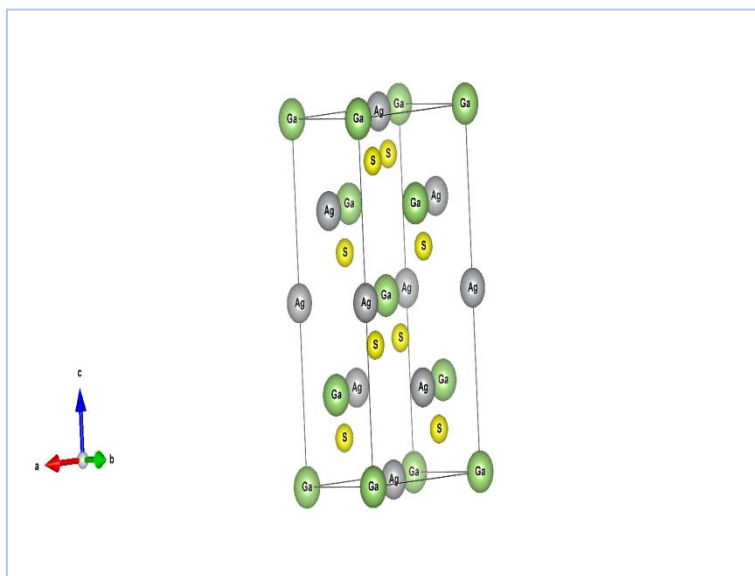
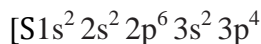
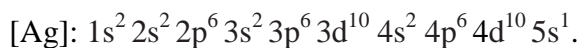
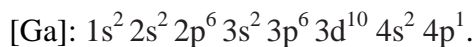


Fig (III.1) : La structure cristalline du GaAgS_2

La configuration électronique de ces éléments est comme suit:



III.3. Détails de calcul:

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

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

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].

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

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

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

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

- ✓ Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour GaAgS_2 (**Tab.III.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour GaAgS₂ (Tab.III.1) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [6].

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K points	$R_{mt}(Ga)$	$R_{mt}(Ag)$	$R_{mt}(S)$
GaAgS ₂	GGA	8.5	1000	2.1	2.39	1.81
	LDA	8.5	1000	2.1	2.39	1.81

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

GaAgS₂.

III.4. Les Propriétés Structurales:

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux:

Dans cette première partie, nous sommes intéressé par la détermination des propriétés structurales qui représente le premier pas important pour la compréhension des propriétés du point de vu microscopique .L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume pour déterminer les paramètres structuraux du matériau.

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie total $E_{tot}(V)$ en fonction du volume ,le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont déterminé en ajustant la courbe de l'énergie total en fonction du volume par l'équationde Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV. 1})$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaAgS_2 dans les deux approximations GGA et LDA.

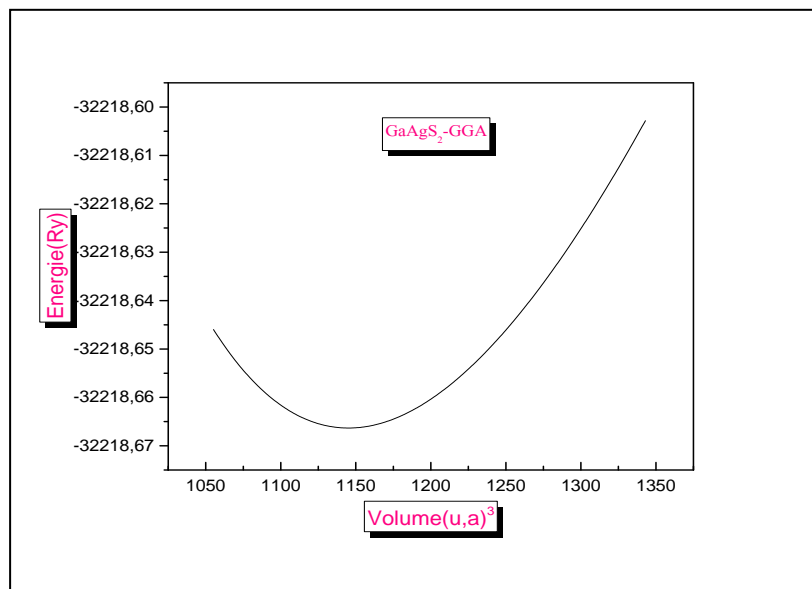


Figure (III.2): La variation de l'énergie en fonction du volume du GaAgS_2 Calculée par l'approximation GGA.

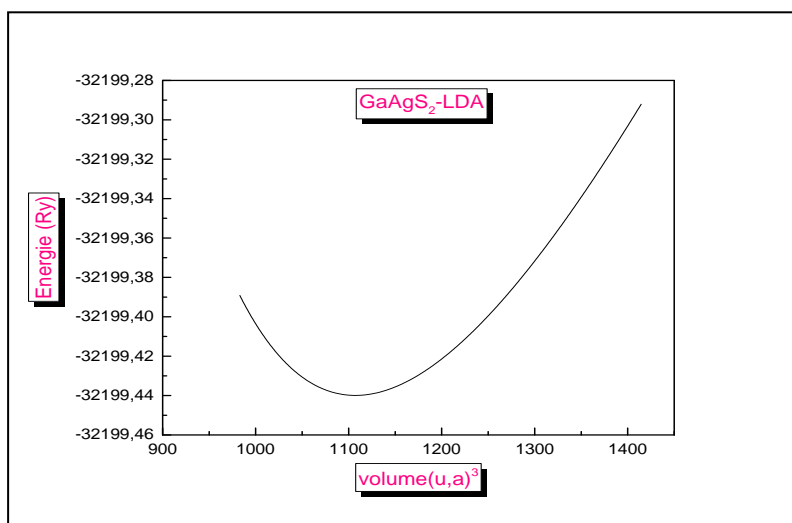


Figure (III.3): La variation de l'énergie en fonction du volume du GaAgS₂
Calculée par l'approximation LDA.

Dans le **Tableau (III.2)**, Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, module de compressibilité $B(\text{GPa})$, ainsi sa dérivée du composé GaAgS₂ en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison:

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques
GaAgS ₂	$a (\text{Å}^0)$	5.5309	5.636	5.79 [9]
	$c (\text{Å}^0)$	10.2	10.46	10.61 [9]
	c/a	1.84414	1.856331	1.83469[9]
	$B(\text{GPa})$	72.6772	82.4537	-
	B'	4.2773	4.7481	-
	$E_{\text{min}}(\text{Ry})$	-32218.666322	-32199.439883	-

Tableau (III.2) : Le paramètre du réseau $a(\text{Å}^0)$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$ calculées par les deux approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivant :

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

III.5. Les Propriétés électroniques du composé GaAgS_2 :

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

Dans cette partie on a étudié les propriétés électronique de composé GaAgS_2 . Le calcul des résultats obtenu par les approximations GGA, LDA et l'approximation mBJ (modified Becke Johnson). Cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

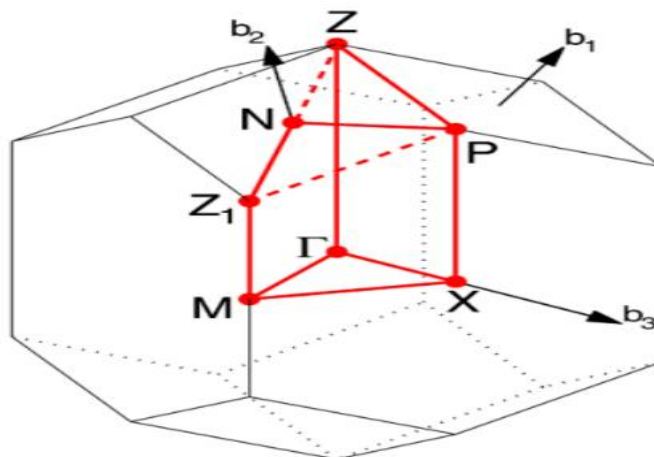
III.5.1. La structure de bande d'énergie :

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

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.[6]

Les courbes de structures de bandes obtenues du composé GaAgS_2 sont illustrées sur les figures (III.5, III.6, III.7.III8).

La première zone de Brillouin de la structure GaAgS_2 est illustrée dans la figure (III-4) :



Figure(III.4) : La première zone de Brillouin de structure. Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé GaAgS_2 en utilisant les approximations GGA, LDA et mBJ

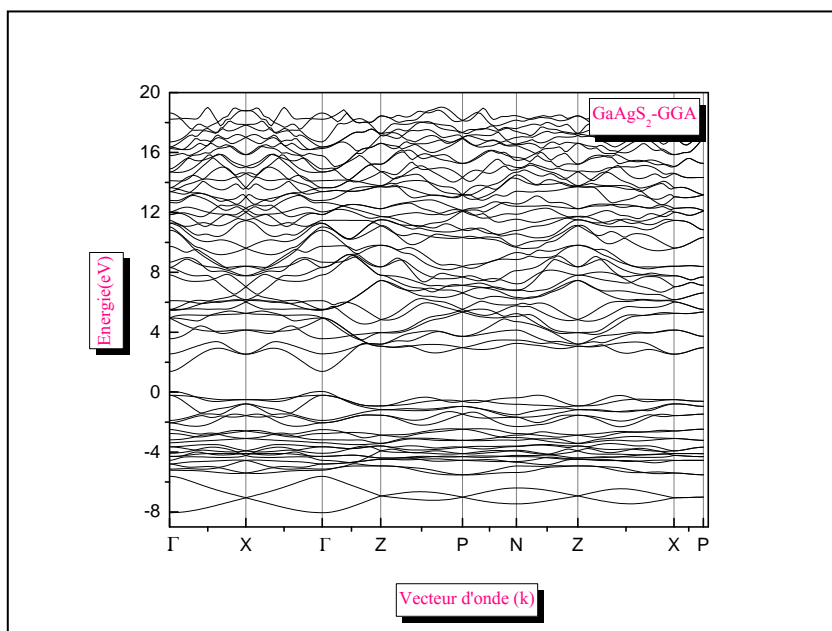


Fig (III.5) : La structure de bandes de GaAgS_2 par l'approximation GGA.

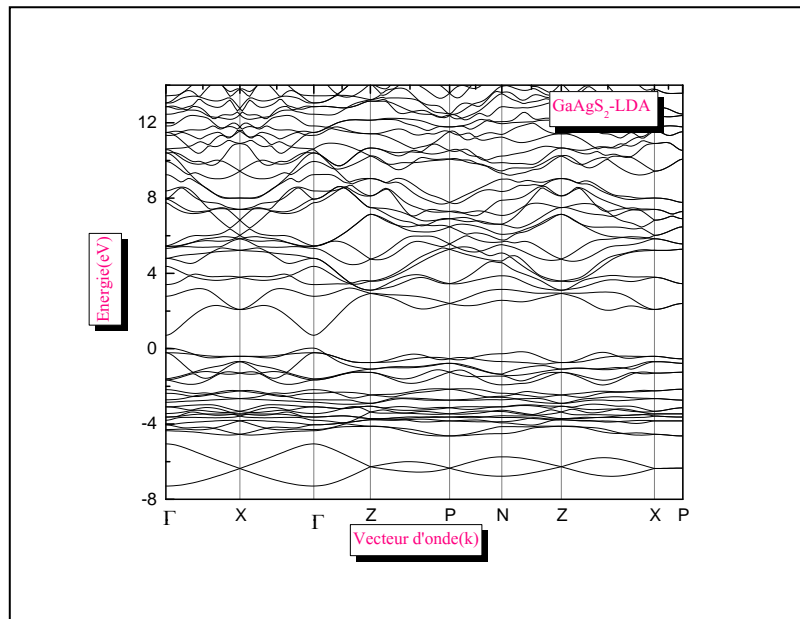


Fig (III.6) : La structure de bandes de GaAgS₂ par l'approximation LDA.

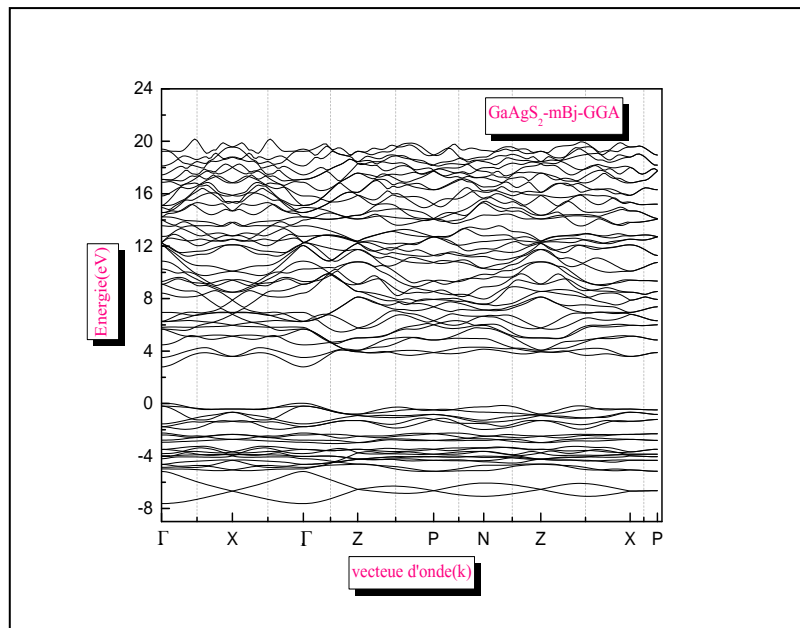


Figure (III .7) : La structure de bandes de GaAgS₂ par l'approximation mBJ-GGA.

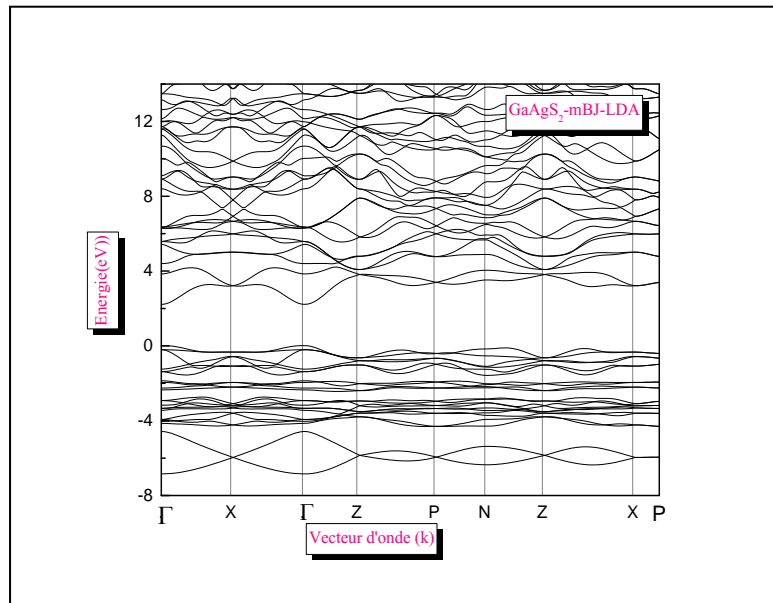


Figure (III .8) : La structure de bandes de GaAgS₂ par l'approximation mBJ-LDA.

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

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

- l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations.
- Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

III.5.2. Gap énergétique :

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

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

Le composé	Gap d'énergie (eV)				
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	Expérimental
GaAgS ₂	1.474	0.831	2.853	2.269	0.96 [9].

Tableau. (III.3): Les valeurs des gaps énergétique pour le composé GaAgS₂ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA , mBJ-LDA .

- ✓ Les valeurs obtenues dans l'approximation mBJ sont mieux que la GGA, car l'énergie théorique est égal à $E_g = 0.96$ eV[9].
- ✓ Nos valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA, mBJ-LDA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience.
- ✓ donc la mieux approximation pour calculée le gap énergétique est mBJ.

III.5.3. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales du composé GaAgS_2 en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .

Les figures ci-dessous représentent la densité d'états total du composé GaAgS_2 calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA .

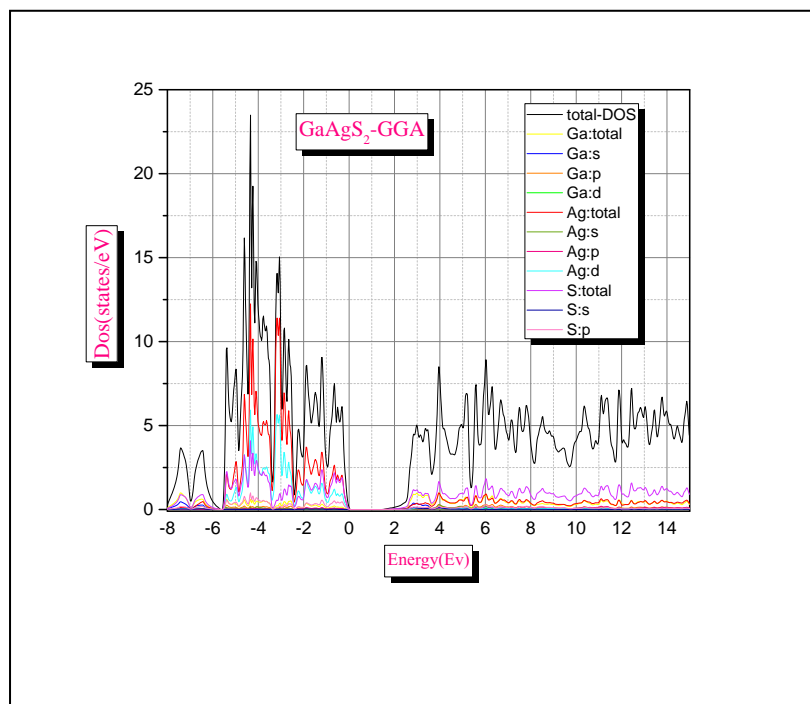


Fig (III.9) : La densité d'états électronique du GaAgS_2 par GGA.

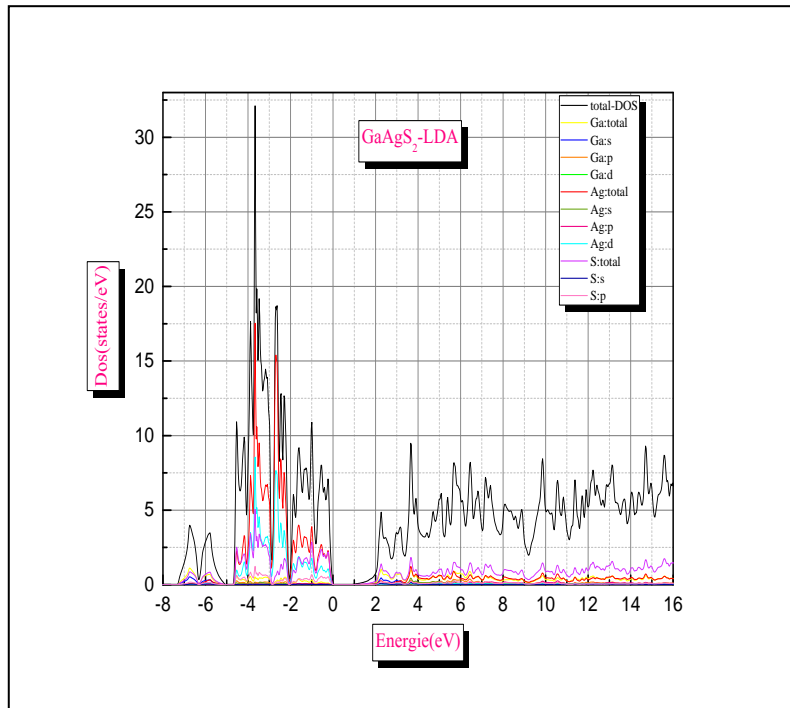


Figure (III.10) : La densité d'états électronique du GaAgS_2 par LDA.

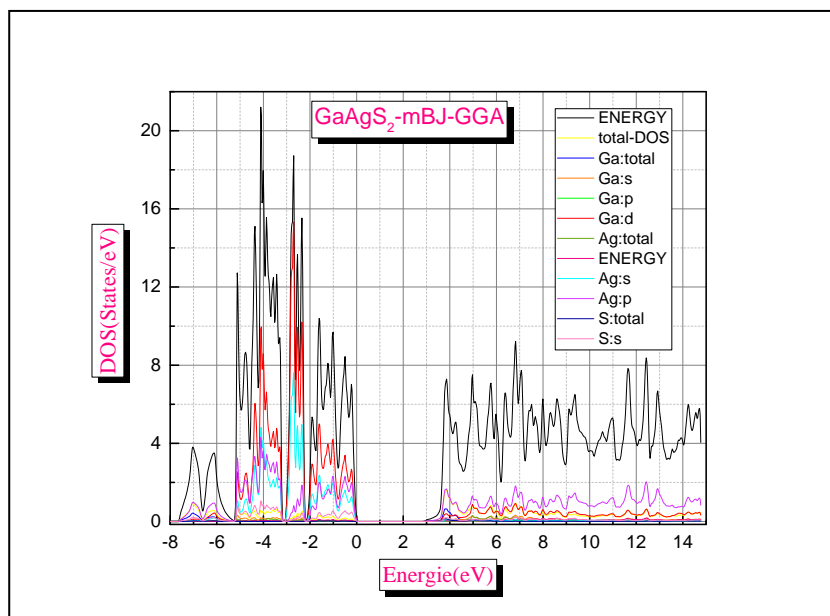


Fig (III.11) : La densité d'états électronique du GaAgS_2 mBJ-GGA

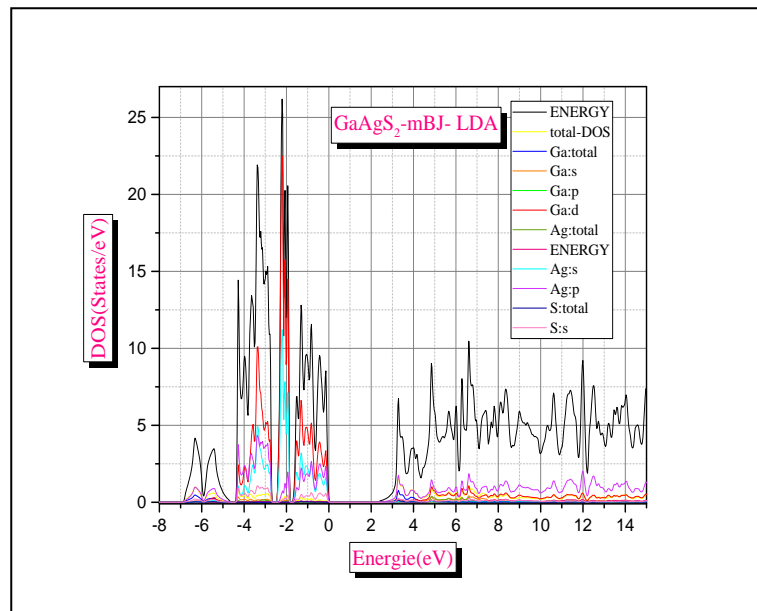



Figure (III.12) : La densité d'états électronique du GaAgS_2 mBJ-Dos-LDA.

A travers des Figures :

- Les caractéristiques de ceux-ci DOS sont tout à fait évident : on observe à base énergie entre -5 et -3 la courbe de GGA, mBJ-GGA arrive à 23, LDA à 32, mBJ-LDA à 26 entre -3 et -1.8.
- La partie entre (-7 eV et -5eV), est dominé par la contribution de l'orbitale p de l'atome Ag dans la première bande de valence le plus bas.
- La partie entre (-5 eV et E_F eV) On remarque une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Ga et l'orbitale s et p de l'atome Ag dans les bandes de valence bas.
- La partie entre [E_F et 15 eV] montre une intensité faible des autres orbitale
- Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour le composé GaAgS_2

Références:

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn.
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys. 124, 221101.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [6] I. Defaf Thèse Master Université M'sila (2019)
- [7] <https://materialsproject.org/materials/mp-5342>.



Conclusion générale

Conclusion :

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les différentes propriétés structurales et électroniques, de composé GaAgS_2 à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : GGA, LDA et mBJ. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les Semi-conducteurs chalcopirayte grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, de composé GaAgS_2 qui sont obtenus par l'approximation LDA, sont en excellent accord avec les résultats antérieures.
- L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour GaAgS_2 . Les valeurs calculées des bandes interdites de ce composé en utilisant LDA, GGA et mBJ concordent bien avec les données théoriques.
- L'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA

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

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tab(I.1)	La consommation de l'énergie dans l'histoire	5
Tab(III.1)	Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} pour le composé GaAgS ₂	54
Tab(III.2)	Le paramètre du réseau $a(A^0)$, le module de compressibilité $B(GPa)$, et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale $E(Ry)$ calculées par les deux approximations GGA et LDA.	56
Tab(III.3)	Les valeurs des gaps énergétique pour le composé GaAgS ₂ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA	60

Liste des figures

N°	Titre	Page
Fig(I.1)	Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur	6
Fig(I.2)	La diffusion des trous et l'électrons	7
Fig(I.3)	La zone de transition	7
Fig(I.4.5)	Exemple de cellule photovoltaïque	8
Fig(I.6)	Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques	9
Fig(I.7)	L'exploitation du spectre solaire hors atmosphères par une photopiles au silicium	10
Fig(I.8)	Installation photovoltaïque raccordée au réseau de distribution public	10
Fig(I.9)	Courbe I(V) d'une cellule solaire	11
Fig(I.10)	Structure panneaux solaire photovoltaïque	19
Fig(I.11)	Caractéristiques résultantes d'un groupement de n_s cellules en série	20
Fig(I.12)	Caractéristiques résultantes d'un groupement en parallèle de n_p cellules	21
Fig(I.13)	Association de mixte des cellules solaires photovoltaïques	22
Fig(II.1)	Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau	32
Fig(II.2)	Diagramme représentent les correspondances entre les ensembles de potentiels externes V_{ext} des fonctions d'ondes et des densités	33
Fig(II. 3)	Interdépendances des équations de Kohn et Sham	35
Fig(II.4)	Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D	37
Fig(II.5)	Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham	41
Fig(II.6)	Répartition de la maille unitaire en sphères MT(II) et en région interstitielle (II)	43

Fig(II.7)	Représentation des principales implémentations Possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité	48
Fig(II.8)	Organisation des programmes dans Wein2K	49
Fig(III.1)	La structure cristalline du GaAgS ₂	55
Fig(III.2)	La variation de l'énergie en fonction du volume du GaAgS ₂ calculée par l'approximation GGA	55
Fig(III.3)	La variation de l'énergie en fonction du volume du GaAgS ₂ calculée par l'approximation LDA	56
Fig(III.4)	Le première zone de Brillouin de structure	58
Fig(III.5)	La structure de bandes de GaAgS ₂ par l'approximation GGA	58
Fig(III.6)	La structure de bandes de GaAgS ₂ par l'approximation LDA	59
Fig(III.7)	La structure de bandes de GaAgS ₂ par l'approximation mbj- GGA	59
Fig(III.8)	La structure de bandes de GaAgS ₂ par l'approximation mbj-LDA	60
Fig(III.9)	La densité d'états électronique de GaAgS ₂ par GGA	61
Fig(III.10)	La densité d'états électronique de GaAgS ₂ par LDA	62
Fig(III.11)	La densité d'états électronique de GaAgS ₂ par mbj- GGA	62
Fig(III.12)	La densité d'états électronique de GaAgS ₂ par mbj- LDA	63

Résumé

Les propriétés structurales et électroniques de composé GaAgS_2 ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de compressibilité, énergie minimal). Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Et les propriétés électronique (structure de bandes, densité d'états totale et partielle) on utilisé les approximations LDA, GGA, et mBJ. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Mots clés : Semi-conducteurs, WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ.

Abstract

The structural properties and electronic of the compound GaAgS_2 have been studied using the full-potential (linearized augmented plan wave method (FP-LAPW) the local density (LDA) and the approximation of the gradient generalized (GGA) for the term of potential of exchange-correlation (XC). are taken into account lattice parameters are in agreement with the available experimental results. The electronics properties (band structure, density total of states and partial) LDA, GGA and mBJ. A considerable improvement in the band gap is observed.

Key words: Semiconductors, WIEN2K, FP-LAPW DFT, GGA, LDA, mBJ.

ملخص:

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) قمنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية للمركب $GaAgS_2$. وقد استعملنا كثافة الموقع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون تبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية). قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.

لحساب الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA. كثافة الموقع LDA وتقريب mBJ. أما عند استعمال التقريب mBJ بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات وجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب GGA، LDA وكذا مقارنة بالنتائج التجريبية.

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