

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

**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° :PhENR03/2019**



**DOMAINE : Sciences de la matière**

**FILIERE : Physique**

**OPTION : Physique Energétique  
et Energies Renouvelables**

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

**Réalisé par :**

**Khiereddine Fouzia**

**Bahira Fettoum**

**Intitulé**

**Etude des propriétés électroniques de quelque semi-conducteur  
III-V : Application dans la photovoltaïque**

**Soutenu le 30/06 /2019 devant le jury composé de :**

Salmi Mohammed  
Baaziz Hakim  
Charifi Zoulikha  
Saad Saoud Saber

Université Mohamed Boudiaf- M'sila  
Université Mohamed Boudiaf- M'sila  
Université Mohamed Boudiaf- M'sila  
Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

**Année universitaire : 2018/2019**

## **Remerciements**

*Nous tiens à remercier ALLAH qui on a donné la force de faire ce modeste travail.*

*Nous avons très heureuse de témoigner de notre profonde estime à notre encadreur M. «BAAZIZ Hakim» nous avons très reconnaissante de avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses avis et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Nous tiens à lui exprimer notre grand respect et notre admiration pour sa générosité et nous le remercie de nous avons orienté pour la réalisation de ce travail.*

*Nous exprimons notre profonde reconnaissance à M. « Salmi Mohammed » qui nous bénéficiait de sa connaissance scientifique approfondis.*

*Nous remercions vivement « Salmi Mohammed », « BAAZIZ Hakim », « Charifi Zoulikha » et « Saad Saoud Saber » maître de conférences à l'Université de M'sila d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*Un grand merci à « MOKH'TARI Djihad » pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, ses avis, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience. Nous adresse mes sincères remerciements à « GHELLAB Torkia » et M. « BOUFERACHE Karim » qui on a donné ses avis, ses orientations et son conseil sur cet œuvre.*



# *Sommaire*

## *Sommaire*

Dédicaces .....	i
Sommaire.....	ii
Introduction Générale.....	1
Références.....	2

### *Chapitre I*

#### *Généralité sur l'énergie solaire et le candidat Ga (As, Sb, P)- état de l'art*

I.1 Introduction.....	3
Définition d'un semi-conducteur et quelles sont les applications dans la vie d'aujourd'hui ?.....	3
I.2 L'énergie solaire.....	5
I. 2. 1 Le soleil.....	5
I. 2. 2 Caractères particuliers.....	6
I. 2. 3 l'énergie solaire photovoltaïque.....	7
I.3 Principe de la conversion photovoltaïque.....	7
I.3.1 Effet photoélectrique et jonction PN.....	7
I.4 Cellule photovoltaïque.....	8
I.4.1 Principe de fonctionnement d'une cellule.....	9
I.4.2 Caractéristiques électriques d'une cellule.....	10
I.5 Les différentes voies technologiques.....	11
I.5. 1 La première génération (La filière à base de silicium).....	11

I. 5. 2 La deuxième génération (La filière en couches minces).....	13
I.5. 3 La troisième génération.....	15
I.6 Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications.....	17
I.6.1. Les dépôts de couches minces.....	17
I.6.1.1 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel.....	17
I.6.1.2 Les dépôts en phase vapeur.....	18
I.6.2. Les techniques de dépôt en phase vapeur.....	19
I.6.2.1 Les techniques PVD.....	19
I.6.2.2 Les techniques CVD.....	19
I.7 Les différentes technologies de panneaux solaires testés.....	20
I.8 Association des Modules.....	21
I.9 L'installation photovoltaïque.....	23
I.10 Le recyclage des panneaux.....	26
I.11 Etude bibliographique des semi-conducteurs GaX (X=As, Sb, P).....	26
I.11.1 Arséniure de gallium (GaAs).....	26
I.11.2 L'antimoniure de gallium(GaSb).....	27
I.11.3 Phosphure de gallium (GaP).....	28
Bibliographie du Chapitre I.....	29

## *Chapitre II*

### *La théorie de la fonctionnelle de la densité et l'analyse topologique de la densité électronique*

II.1. Introduction.....	32
II.2. L'équation de Schrödinger.....	33
II.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	35
II.4. L'approximation de Hartree.....	35
II.5. Approximation de Hartree-Fock.....	36

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	37
II.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	38
II.6.2 Les équations de Kohn-Sham.....	39
II.6.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT.....	41
II. 6.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	41
II.6.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	42
II.6.4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	43
II.6.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule.....	44
II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	47
II.7 .1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	47
II.7.2 La méthode LAPW.....	48
II.7.3 La méthode LAPW+LO.....	50
II.7.4 La méthode APW+Lo.....	51
Bibliographie du Chapitre II.....	53

Chapitre III  
Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	56
III.2. Détail de calcul.....	56
III.3. La structure cristalline du composé.....	57
III.4. Propriétés structurales.....	58
III.5. Propriétés électroniques.....	63
III.5.1. Structure de bandes.....	63
III.5.2. Gap énergétique.....	67
III.5.3. Les densités d'états totales et partielles (DOS).....	68
Bibliographies du Chapitre III.....	75
Conclusion général.....	76



*Liste des tableaux  
et des figures*

## Liste des Figures

	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure (I-1)</b>	Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivé à la surface de la terre	<b>6</b>
<b>Figure (I-2)</b>	Jonction P-N dans une cellule photovoltaïque	<b>8</b>
<b>Figure (I-3)</b>	Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur	<b>9</b>
<b>Figure (I-4)</b>	Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur	<b>10</b>
<b>Figure (I-5)</b>	Structure de base d'une cellule solaire PV	<b>11</b>
<b>Figure (I-6)</b>	Cellule de type monocristallin	<b>12</b>
<b>Figure (I-7)</b>	Cellule poly cristallin	<b>13</b>
<b>Figure (I-8)</b>	Cellule type amorphe	<b>14</b>
<b>Figure (I-9)</b>	Utilisation des matériaux photovoltaïques en2003	<b>15</b>
<b>Figure (I-10)</b>	Rendements photovoltaïque record (source NREL, <a href="http://www.nrel.gov">www.nrel.gov</a> )	<b>16</b>
<b>Figure (I-11)</b>	Structure panneaux solaire photovoltaïque	<b>21</b>
<b>Figure (I-12)</b>	Caractéristique résultante d'un groupement série de ns cellules identiques	<b>22</b>
<b>Figure (I-13)</b>	Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de np cellules identiques	<b>22</b>
<b>Figure (I-14)</b>	Association de mixte des cellules solaires photovoltaïques	<b>23</b>

<b>Figure (I-15)</b>	Solar Impulse	<b>24</b>
<b>Figure (I-16)</b>	Maille cristalline de GaX (X=As, Sb et P)	<b>26</b>
<b>Figure (I-17)</b>	Cristal d'arséniure de gallium	<b>27</b>
<b>Figure (II-1)</b>	Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes ( $V_{ext}$ ), des fonctions d'onde ( $\Psi V_{ext}$ ) et des densités ( $N V_{ext}$ )	<b>39</b>
<b>Figure (II-2)</b>	Interdépendance des équations de Kohn et sham.	<b>41</b>
<b>Figure (II-3)</b>	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)]	<b>42</b>
<b>Figure (II-4)</b>	Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham	<b>46</b>
<b>Figure (II-5)</b>	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	<b>47</b>
<b>Figure (II-6)</b>	Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité	<b>52</b>
<b>Figure (III-1)</b>	La maille conventionnelle de la structure cubique a face centre des matériaux GaX(X=P, As, Sb).	<b>57</b>
<b>Figure (III-2)</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaP avec les deux approximations GGA et LDA.	<b>59</b>
<b>Figure (III-3)</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs avec les deux approximations GGA et LDA.	<b>60</b>
<b>Figure (III-4)</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaSb avec les deux approximations GGA et LDA.	<b>61</b>

<b>Figure (III-5)</b>	première zone de Brillouin d'un CFC Les point de haute symétrie sont indiqués.	<b>63</b>
<b>Figure (III-6)</b>	La structure de bandes de GaP dans les approximations GGA, LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA.	<b>64</b>
<b>Figure (III-7)</b>	La structure de bandes de GaAs dans les approximations GGA, LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA.	<b>65</b>
<b>Figure (III-8)</b>	La structure de bandes de GaSb dans les approximations GGA, LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA.	<b>66</b>
<b>Figure (III-9)</b>	La densité d'états totale et partielle de GaP obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.	<b>69</b>
<b>Figure (III-10)</b>	La densité d'états totale et partielle de GaAs obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.	<b>70</b>
<b>Figure (III-11)</b>	La densité d'états totale et partielle de GaSb obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.	<b>71</b>

## Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau (I-1)</b>	Rendement des différentes technologies	<b>20</b>
<b>Tableau (I-2)</b>	Les propriétés de compose GaAs	<b>27</b>
<b>Tableau (I-3)</b>	Les propriétés de compose GaSb	<b>28</b>
<b>Tableau (I-4)</b>	Les propriétés de compose GaP	<b>28</b>
<b>Tableau (III-1)</b>	Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés GaX (X=P, As, Sb).	<b>56</b>
<b>Tableau (III-2)</b>	Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure zinc-blende.	<b>57</b>
<b>Tableau (III-3)</b>	Les propriétés structurales des dans la structure zinc-blende calculées par les approximations GGA et LDA.	<b>62</b>
<b>Tableau (III-4)</b>	Les valeurs des gaps (eV) pour les composées GaP, GaAs, GaSb, en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ.	<b>67</b>



*Introduction générale*

## Introduction générale

Aujourd'hui l'énergie basée sur les combustibles fossiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) est très largement utilisée, qui sont non renouvelables, polluante, rejette d'importantes quantités de gaz à effets de serre, génère des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. 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). 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. Les semi-conducteurs III-V attire l'attention des chercheurs depuis une décennie, il a confirmé ses potentialités dans les applications photovoltaïques. Celui-ci est considéré en tant que matériau prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. 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). Plusieurs groupes de chercheurs ont rapporté les propriétés du composé III-V par la DFT en utilisant différents code WIN2K [1]. D'autre part, dans cette étude nous avons calculé les propriétés structurales, et électroniques du GaX(X=As,Sb,P) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) par le code WIN2K [1]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [2]. En outre, pour les propriétés électroniques, nous avons également adopté l'approche de potentiel d'échange modifiée de Becke-Johnson (mBj) [3].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons une généralité sur l'énergie solaire et le candidat GaX (X=As, Sb, P)- état de l'art. Dans le second chapitre, Nous rappelons La théorie de la fonctionnelle de la densité et l'analyse topologique de la densité électronique. Dans le troisième chapitre. Nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés électroniques (structure des

bands, le gap énergétique, densité d'états électronique) des composés GaP, GaAs, GaSb dans la phase zinc-blende.

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

### Références

- [1] M. Chaouche Thèse Doctorat Université Badji Mokhtar Annaba (2018)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14. 2 Vienna University of Technology, Austria, (2014).
- [3] F. Tran and P. Blaha, Physical Review Letters. 102, 226401 (2009).

## *Chapitre I*

*Généralité sur l'énergie solaire et le candidat Ga (As, Sb, P)- état de l'art*

## I.1 Introduction :

Les sources d'énergie jouent un rôle très important le développement de l'humidité ,avec l'évolution industrielle et technologique de notre siècle.

La demande énergétique est croissante chaque année ,pour cette raison il faut chercher sur une autre source d'énergie nouvelle plus précisément les énergies renouvelables et notamment l'énergie solaire [1]

L'énergie solaire est présentée par deux systèmes :

- Systèmes solaire thermique (chaleur) :
  - Les capteurs solaires thermiques
- Système solaire photovoltaïque (électricité) :
  - Panneaux ou modules photovoltaïques

Nous adoptons dans système photovoltaïque à semi-conducteur en fabrique la cellule solaire . Comme nous le savons le silicium est un élément bien connu dans ce domaine en raison de son abondance dans la nature et moins cher ,mais le rendement est limité ou il ne dépasse pas 26% . Etude moderne travaille sur l'amélioration de qualité le rendement ceci est fait en cherchant sur « gap » donne bon rendement .

Nous sommes dans cette thèse faisons étudions les propriétés électroniques du 3 composé GaX (GaP,GaAs et GaSb) de la famille III-V est un nouveau type et un excellent candidat pour remplacer les absorbeurs actuellement utilisés dans la fabrication des cellules solaire en couche mince

### Définition d'un semi-conducteur et quelles sont les applications dans la vie d'aujourd'hui ?

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant.

**1833** : Michael Faraday remarque l'augmentation du pouvoir conducteur de certains métaux lorsque l'on augmente la température.

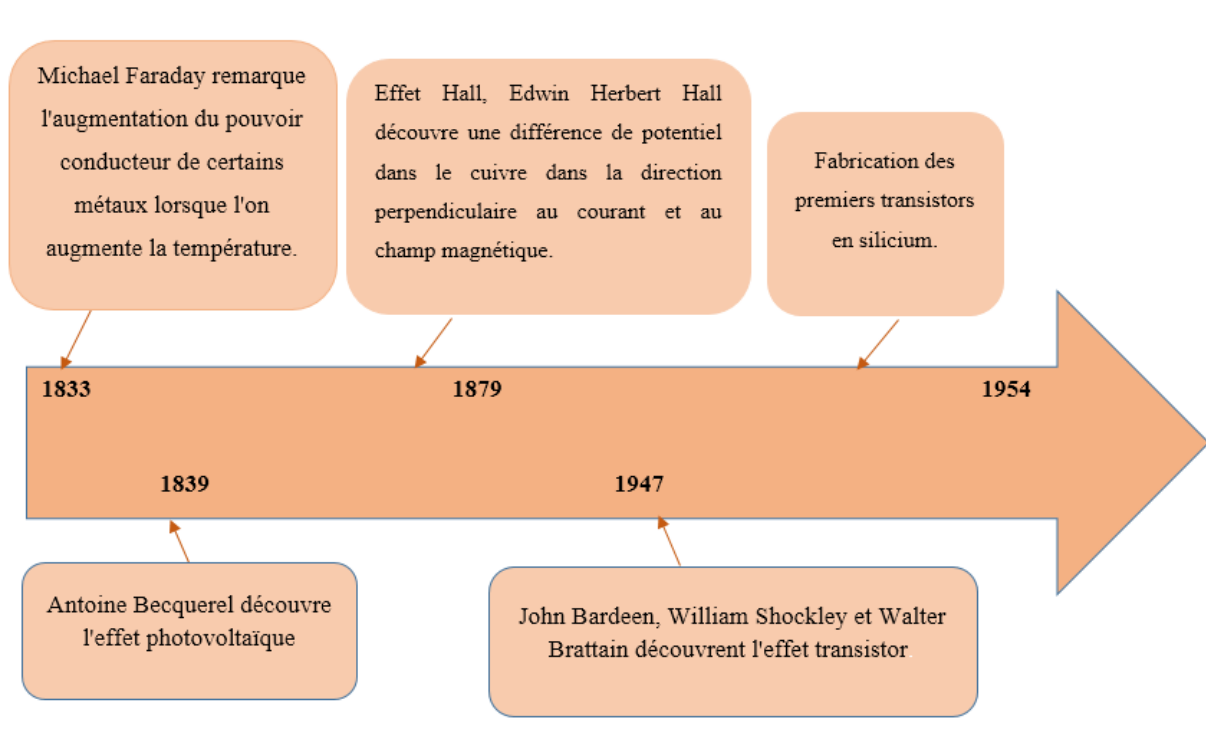
**1839** : Antoine Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.

**1879** : Effet Hall, Edwin Herbert Hall découvre une différence de potentiel dans le cuivre dans la direction perpendiculaire au courant et au champ magnétique.

**Quelles sont les applications dans la vie d'aujourd'hui ?**

**1947** : John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain découvrent l'effet transistor.

**1954** : Fabrication des premiers transistors en silicium.



**Premiers panneaux photovoltaïques sur une maison, une voiture**

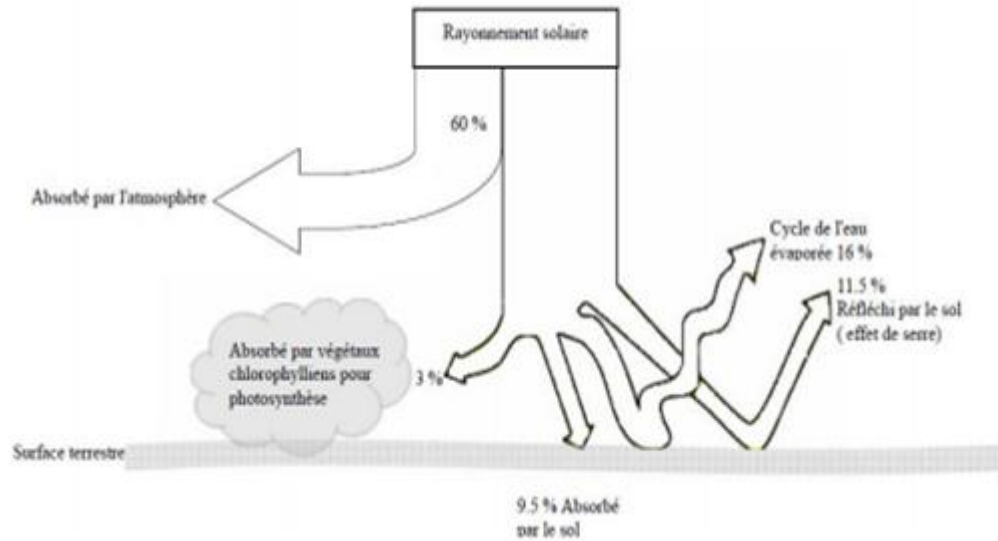
Le premier brevet de maison solaire du professeur TROMBE date de 1956. Sur une voiture c'est à partir de 1985



## I. 2 L'énergie solaire :

### I. 2. 1 Le soleil :

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre, est au centre, principalement composés de 75 % d'hydrogène et de 25 % d'hélium. La température en surface du soleil est de 5800 K, et peut augmenter à millions de degrés au centre, où se déroulent les réactions de fusion thermonucléaire et naissent les photons. Cette différence de 4 millions de tonnes par seconde correspond à la différence d'énergie de liaison entre les protons d'hydrogène et ceux d'hélium donnant une énergie sous forme de rayonnement, estimée à  $3.7 \cdot 10^{26} \text{ J/s}$ . A cette même température, l'irradiation de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (Total Solar- Irradiance) est de  $1366 \text{ W/m}^2$ . En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz tels que  $\text{O}_3$  et  $\text{CO}_2$  (absorption des UV) ou les vapeurs d'eau (absorption des rayons infrarouges) [2]. La répartition du rayonnement solaire est représentée sur la figure (I-1).



**Figure (I-1) :** Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivée à la surface de la terre.

Par définition AM0 correspond au spectre extra-terrestre, et AM 1.5(Global) a été défini comme référence internationale, ce spectre correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle de  $48.2^\circ$  [3]

## I.2. 2 Caractères particuliers :

L'énergie solaire est la seule source d'énergie externe de la terre, elle présente les propriétés suivantes [2]

- Elle est universelle, sa densité de puissance maximale est de  $1\text{kW}/\text{m}^2$  à midi par ciel bleu sur toute la planète.
- Elle est propre.
- La densité de puissance maximale reçue au niveau du sol ( $1\text{kW}/\text{m}^2$ ) est peu dense, on parle alors d'énergie diffuse.
- Elle est intermittente et variable à cause de l'alternance du jour et de la nuit, des variations saisonnières et quotidiennes de l'ensoleillement.
- L'énergie reçue par une surface donnée n'est pas récupérable en totalité ceci est dû aux pertes d'énergie sous formes conductrice, convective ou rayonnante.
- Elle est abondante, notre planète reçoit plus de 104 fois l'énergie que l'humanité consomme.

### **I.2. 3 l'énergie solaire photovoltaïque :**

Le terme « photovoltaïque » est formé de deux mots : "photo" qui signifie lumière et de volta nom du physicien Alessandro Volta inventeur de la pile électrique en 1800 [4]. Il désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs, cette conversion appelée l'effet photovoltaïque

### **I.3 Principe de la conversion photovoltaïque**

#### **I.3.1 Effet photoélectrique et jonction PN**

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé avec un rayonnement de longueur d'onde appropriée (l'énergie des photons doit être au moins égale à celle du gap énergétique du matériau), l'énergie des photons absorbés permet des transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, générant ainsi des paires électron-trou, qui peuvent contribuer au transport du courant (photoconductivité) par le matériau lorsqu'on le polarise [5].

Si on illumine maintenant une jonction PN, les paires électron-trou qui sont créées dans la zone de charge d'espace de la jonction sont immédiatement séparées par le champ électrique qui règne dans cette région, et entraînées dans les zones neutres de chaque côté de la jonction. Si le dispositif est isolé, il apparaît une différence de potentiel aux bornes de la jonction (photo tension); s'il est connecté à une charge électrique extérieure, on observe le passage d'un courant alors qu'on n'applique aucune tension au dispositif. C'est le principe de base d'une cellule photovoltaïque [5].

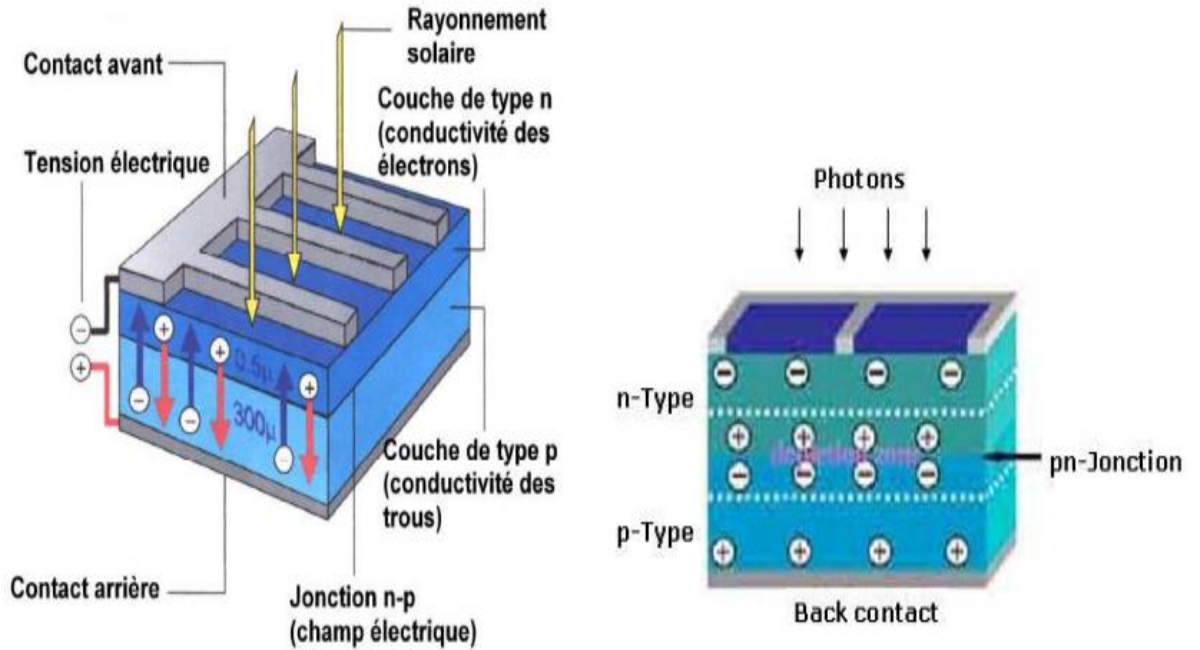


Figure (I-2) : Jonction P-N dans une cellule photovoltaïque [5, 6].

#### I.4 Cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. La tension obtenue est fonction de la lumière incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension Continue. Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs: gallium GaX (As, Pet Sb), tellure de cadmium (CdTe) etc. Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre du millimètre.

Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.



#### I.4.1 Principe de fonctionnement d'une cellule :

Les cellules photovoltaïques sont des transformateurs d'énergie, sont composées d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique et d'autres éléments. En effet, la production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie  $E_{\text{photon}} = h\nu$  est supérieure à la largeur de la bande interdite :  $E_g = E_c - E_v$  [2], avec  $E_v$ ,  $E_c$  sont respectivement l'énergie maximale de la bande de valence et minimale de la bande de conduction,  $E_g$  est une valeur seuil propre à chaque matériau semi-conducteur et varie de 1 à 1.8 eV pour les applications photovoltaïques. Le diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur est représenté dans la figure (I-2).

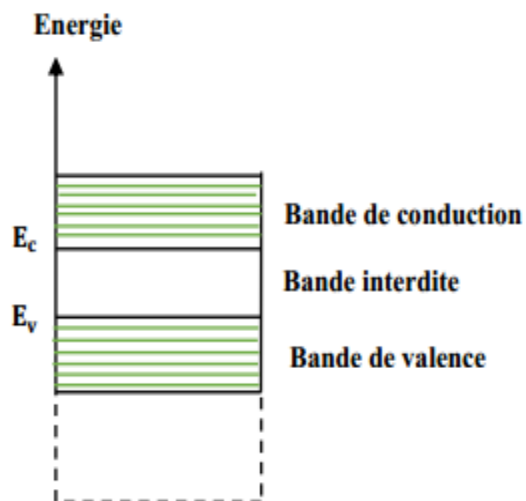
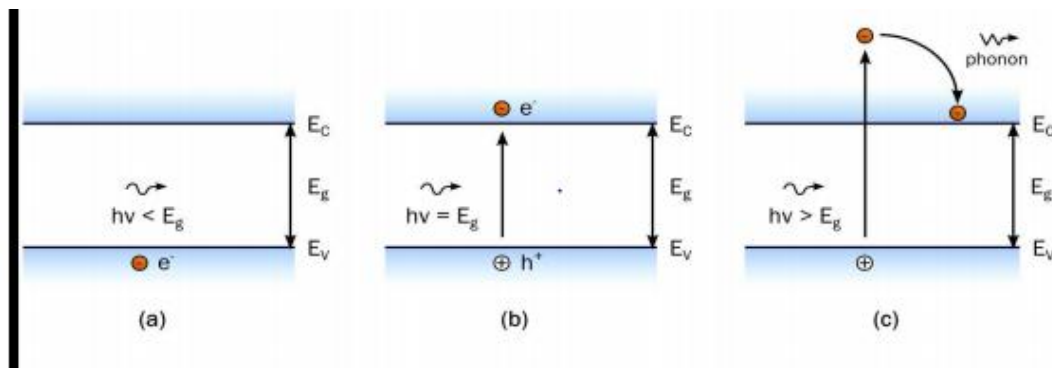


Figure (I-3): Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur.

Dans un semi-conducteur, la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. On distingue deux types de semi-conducteur : type n et type p en fonction de type de porteurs majoritaire (les électrons et les trous).

Quand la lumière pénètre dans un semi-conducteur, ses photons apportent une énergie permettant aux électrons de la bande de valence de se libérer et de se déplacer vers la bande de conduction du matériau semi-conducteur et crée ainsi une paire électron-trou. Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur sont représentée dans la

figure (I-3)



**Figure (I-4) :** a) Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$  dans un matériau semi-conducteur, b) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou, c) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$  et formation d'une paire électron-trou et émission de chaleur.

#### I.4.2 Caractéristiques électriques d'une cellule :

La définition des paramètres d'une cellule s'effectue à partir de la caractéristique

courant-tension  $I(V)$  pour une illumination donnée.

Dans une cellule solaire seul l'un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorbeur de lumière, le contact avant est réalisé avec une grille métallique et le contact arrière occupe la totalité de la face arrière de la cellule. La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est représentée dans la figure (I-4).

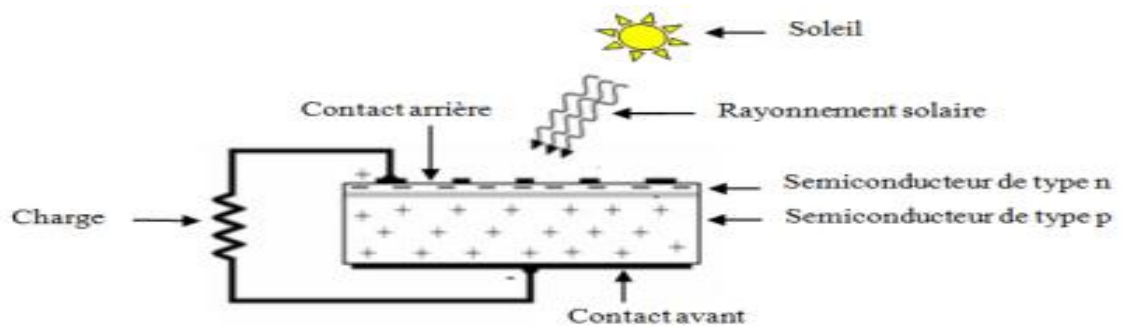


Figure (I-5) : Structure de base d'une cellule solaire PV.

### I.5 Les différentes voies technologiques :

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

#### I.5.1 La première génération (La filière à base de silicium)

##### a. Silicium monocristallin

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme.

##### Avantages :

- bon rendement, de 25 % à 26% (~150 Wc/m<sup>2</sup>) [7]
- nombre de fabricants élevé.

##### Inconvénients :

- coût élevé ;;

- baisse du rendement quand la température augmente.



*Figure (I-6) : Cellule de type monocristallin.*

### **b. Silicium poly cristallin**

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

#### **Avantages :**

- cellule carrée (à coins arrondis dans le cas du Si monocristallin) permettant un meilleur foisonnement dans un module,
- bon rendement de conversion, environ  $100 \text{ Wc/m}^2$ , mais cependant un peu moins bon que pour le monocristallin,
- moins cher à produire que le monocristallin.

#### **Inconvénient :**

- rendement faible sous un faible éclairement ou soleil diffus
- rendement de 9 à 11 % [8]



**Figure (I-7) :** Cellule poly cristallin.

## I. 5. 2 La deuxième génération (La filière en couches minces)

### a. Silicium amorphe

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

#### Avantages :

- fonctionne avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux),
- un peu moins chère que les autres techniques,
- intégration sur supports souples ou rigides.
- rendement de 10 % [9]

#### Inconvénients :

- rendement faible en plein soleil, de 5 % à 7 %
- nécessité de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin (ratio  $Wc/m^2$  plus faible, environ  $60 Wc/m^2$ )
- performances qui diminuent avec le temps dans les premiers temps d'exposition à la lumière naturelle (3-6 mois), pour se stabiliser ensuite.



Figure (I-8) : Cellule type amorphe.

### b) La filière à base de cadmium

Les composés semi-conducteurs à base de cadmium tels que : CdTe, CdS et CdSe permettent d'obtenir des piles solaires. Les cellules au tellure de cadmium présentent une efficacité de conversion assez élevée environ 21% [10], ce qui explique probablement leur succès actuel. Le tellure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur dopé P, l'emploi de ce dernier procure plusieurs avantages aux cellules ; seuls 1 à 8  $\mu\text{m}$  de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière. Cette filière a rencontré des difficultés à savoir : la présence de Cd, matériau toxique pour l'homme et l'environnement.

### c) La filière à base de l'arséniure de gallium

Le GaAs est l'un des matériaux semi-conducteurs dits (III-V), possède une bande interdite optimale 1.42 eV cela rend GaAs parmi les matériaux les plus couramment utilisés dans les applications photovoltaïques. Aujourd'hui le rendement des cellules de GaAs à jonction simple atteint 28.8% [11]. Cette valeur lui donne la particularité d'être réservé aux applications spatiales.

### d) La filière chalcopyrite

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbeur sont : le  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  avec des énergies de gap respectives 1.04, 1.5, 1.7eV. Le  $\text{CuInSe}_2$  semble être le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5% [12]. Cependant sa faible bande interdite qui est un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire limite le rendement de la photopile et pour

augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> qui est devenu le matériau le plus répandu de cette filière avec un rendement de 21.7% [13].

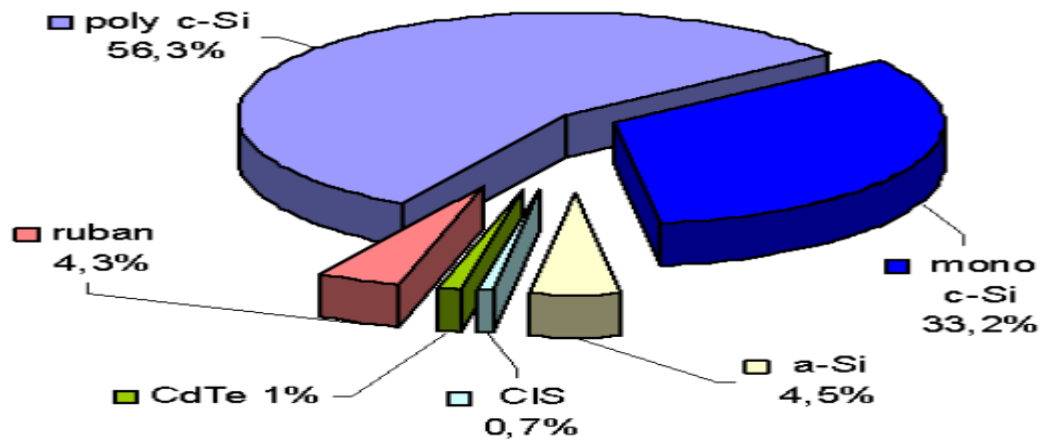


Figure (I-9) : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 [14].

### I.5. 3 La troisième génération :

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

#### a) Les cellules à colorant de Gratzel

Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Gratzel [15], qui eut l'idée de réaliser un dispositif s'inspirant de la photosynthèse des plantes.

Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à capter les photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

#### b) Les cellules organiques

Les cellules organiques autrement dit les cellules plastiques, sont des cellules photovoltaïques apparus dans les années quatre-vingt-dix. Pour but de réduire le coût de production d'électricité [16]. Il existe principalement deux types de cellules photovoltaïques ; organiques moléculaires et en polymères. L'engouement exceptionnel

généralité par ces cellules provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligents.

**c) Les cellules à pérovskites**

Les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés d'une partie organique et d'une autre inorganique. On fait, officiellement leur entrée dans le monde de photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, ensuite le rendement croit rapidement pour atteindre 20% en 2015 [17]. Ces nouveaux matériaux promettent un bel avenir dans beaucoup d'applications liées à notre vie quotidienne.

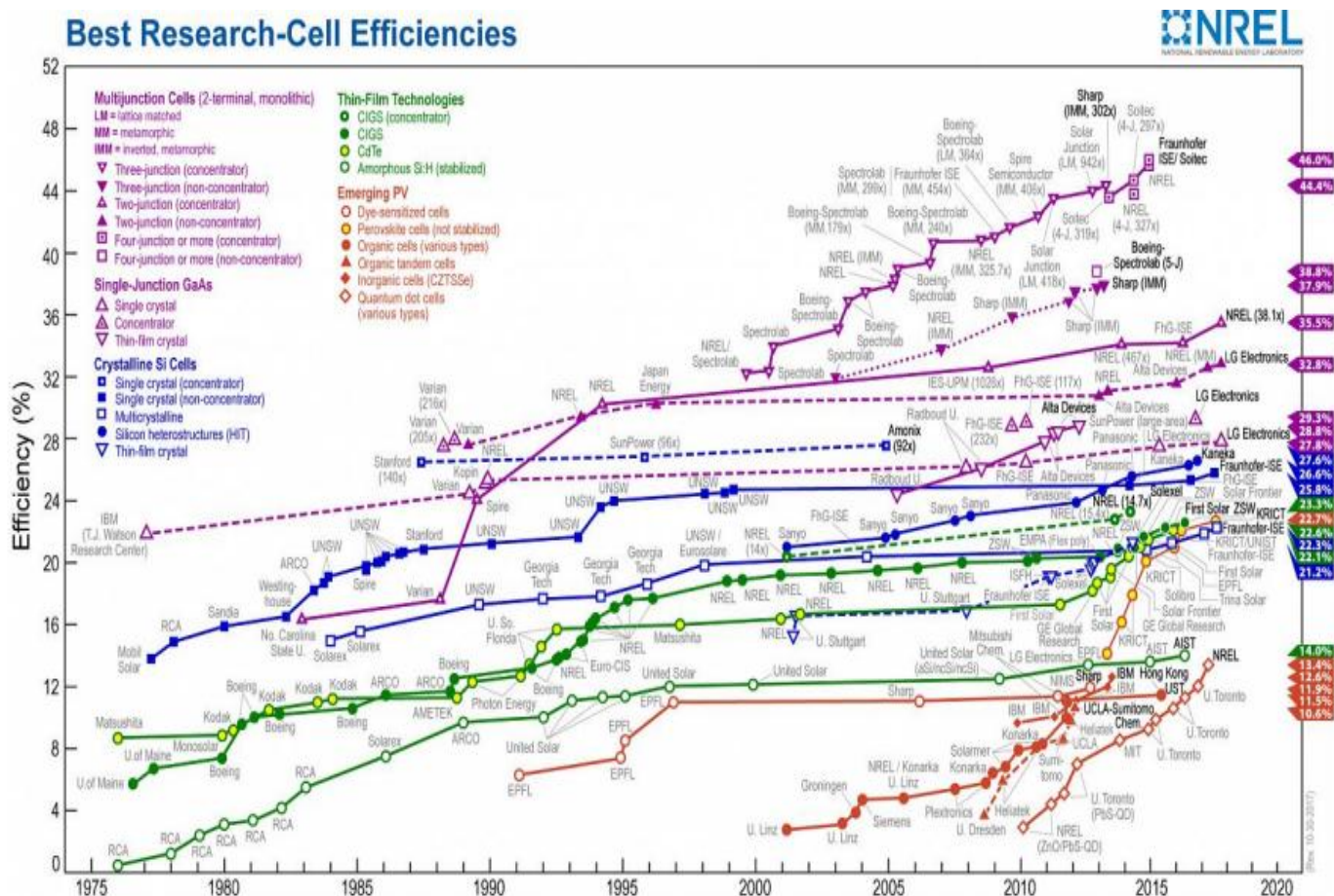


Figure (I-10) : Rendements photovoltaïque record (source NREL, www.nrel.gov) [18].

Cette figure montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin et poly cristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en couches minces comme le dit séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et les cellules à base de tellurure de cadmium (CdTe), et aussi les cellules à base de composés appelés III-V du type GaAs

qui appartiennent à la catégorie des cellules à single-jonctions. À côté du silicium et des couches minces, il existe d'autres filières, moins développées, plus émergentes, comme les cellules pérovskites et le photovoltaïque organique et inorganique (CZTS). Les filières Si, CIGS et CdTe sont actuellement les plus utilisées de façon importante.

## **I.6 Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications :**

L'objet de ce travail est de vulgariser les différentes techniques de dépôt de couches minces sur des substrats pour des applications diverses, telles que le photovoltaïque, la photocatalyse, l'optique, la nanoélectronique, et autres. L'utilisation d'une technique dépend des propriétés des couches déposées pour une application donnée.

D'intenses travaux de recherche de photo dégradation de substances organiques menées en présence de catalyseurs en suspension aqueuse ont révélé les propriétés catalytiques très particulières et fort intéressantes du semi-conducteur le dioxyde de titane.

Dès lors, des essais de fixation de particules de  $TiO_2$  sur différents substrats ont été effectués en utilisant différentes techniques conventionnelles [19-20] ou plus sophistiquées nécessitant de gros équipements, telles que les techniques chimiques CVD [21-22] ou physiques PVD [23-24,25].

### **I.6.1. Les dépôts de couches minces**

Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur.

#### **I.6.1.1 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel**

Les essais de fixation de particules de  $TiO_2$  selon les procédés classiques sont généralement effectués à partir des solutions de précurseurs de titane ou des particules de  $TiO_2$  en suspension. La fixation des particules de  $TiO_2$  en phase liquide sur le substrat (plaques de verre, feuilles de métal, tissus,...) peut être réalisée suivant les deux possibilités:

- PMTP (Previously Made Titanium Powder) Les particules de  $TiO_2$  préalablement préparées sont mises en solution colloïdale pour être ensuite déposées sur le substrat.
- Préparation in-situ

Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel [26] qui est la plus utilisée en ce mode de fixation. Les sels précurseurs de métal (Ti) utilisés sont

généralement des alkoxy des. Le processus de dépôt de particules de TiO<sub>2</sub> selon la méthode sol-gel est décrit comme suit:

- Mise en solution du sel précurseur de Ti dans un solvant organique
- Hydrolyse de la solution de sel précurseur de Ti conduisant à la formation du gel
- Trempe du substrat dans le gel formé.

La fixation peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating)

- Tirage de la plaque du substrat
- Evaporation du solvant organique
- Calcination de la couche déposée sur le substrat.

La fixation du catalyseur effectuée à partir des solutions de précurseur de titane selon les méthodes précitées conduit à des dépôts dont la fixation et l'épaisseur de la couche des particules du catalyseur (TiO<sub>2</sub>) sont difficiles à réaliser selon les spécifications désirées (épaisseur et adhérence de la couche du catalyseur).

### **I.6.1.2 Les dépôts en phase vapeur**

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel.

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ( $\approx 10\mu m$  d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ( $< 10^{-1} mbar$ ).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes:

#### **a. Une source**

C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément (Ti) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

#### **b. Un substrat**

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

### **c. Un milieu**

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

-CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la déco

-PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...).

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont décrits ci-dessous .imposition de la molécule

### **I.6.2. Les techniques de dépôt en phase vapeur**

#### **I.6.2.1 Les techniques PVD**

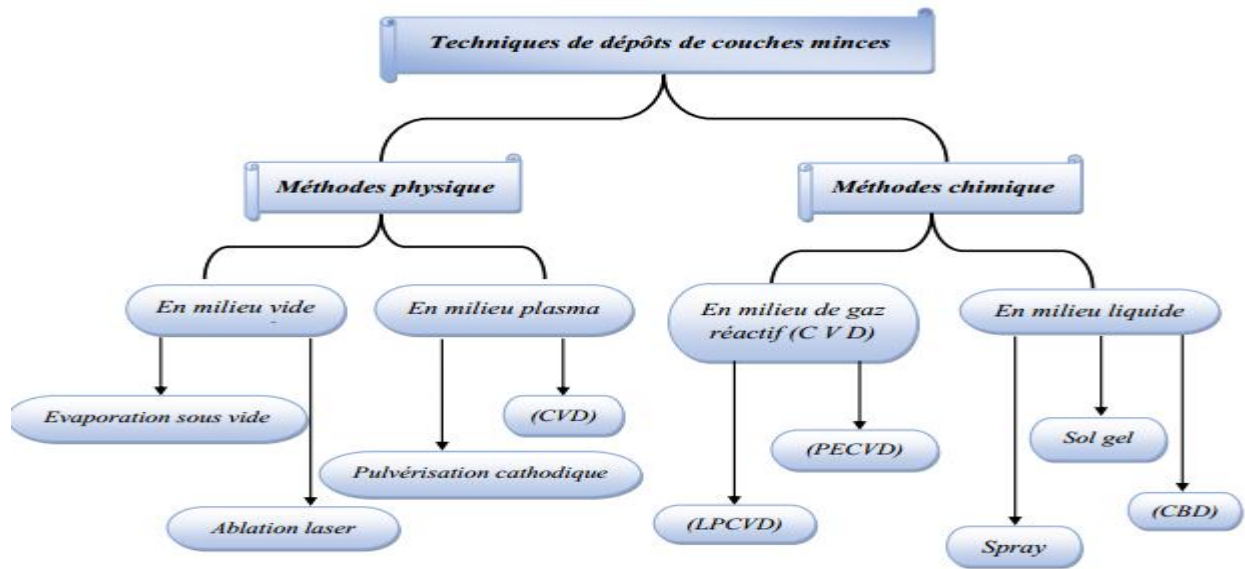
Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

- 1) le mode de la production de la vapeur
- 2) l'état électrique du substrat
- 3) la nature du gaz constituant le milieu

#### **I.6.2.2 Les techniques CVD**

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.



### I.7 Les différents technologies de panneaux solaires testés

Le tableau suivant compare le rendement des différentes technologies commercialisées.

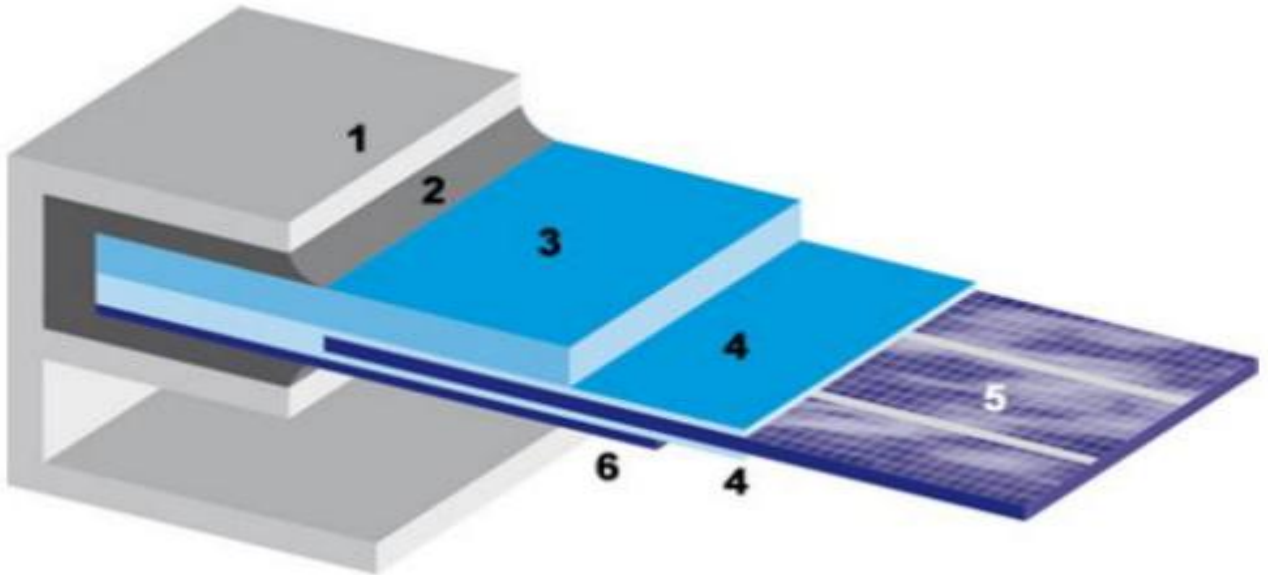
Génération	Type de cellule	Rendement Module Commercial	Module prototype maximum	Record en laboratoire
première	Silicium mono cristallin	12 à 20%	22.70%	24.70%
	Silicium poly cristallin	11 à 15%	16.20%	20.30%
Deuxième	Silicium cristallin (couche mince)	7%	9.4%	-
	Silicium amorphe (couche mince)	5 à 9%	10.4%	13.4%
	CdTe (Tellure de Cadmium)	6 à 9%	-	16.7%
	CIS (Cuivre -Indium-Sélénium), CIGS	9 à 11%	13.5%	19.3%
	Celle multijonction (technologie spatiale)	26 à 29.5%	25 à 30%	41%
Troisième	Cellule organique	-	-	5%

Tableau (I-1) : Rendement des différentes technologies [27].

### I.7. Le module photovoltaïque :

Les cellules ne développent qu'une puissance relativement faible (de l'ordre de 3 W) et sont extrêmement fragiles et sensibles aux éléments extérieurs. Pour utiliser l'énergie PV à

grande échelle, les cellules sont connectées entre elles en série pour augmenter la tension et en parallèle pour croître le courant. Elles sont ensuite encapsulées entre une feuille de verre et une feuille de Tedlar à l'aide d'un polymère.



(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.....)

*Figure (I-11) : Structure panneaux solaire photovoltaïque.*

### **I.8.1 Association des Modules :**

Il existe trois types de l'association :

#### **I.8.1.1 Association en série :**

L'association en série des photopiles délivre une tension égale à la somme des tensions individuelles et un courant égal à celui d'une seule cellule

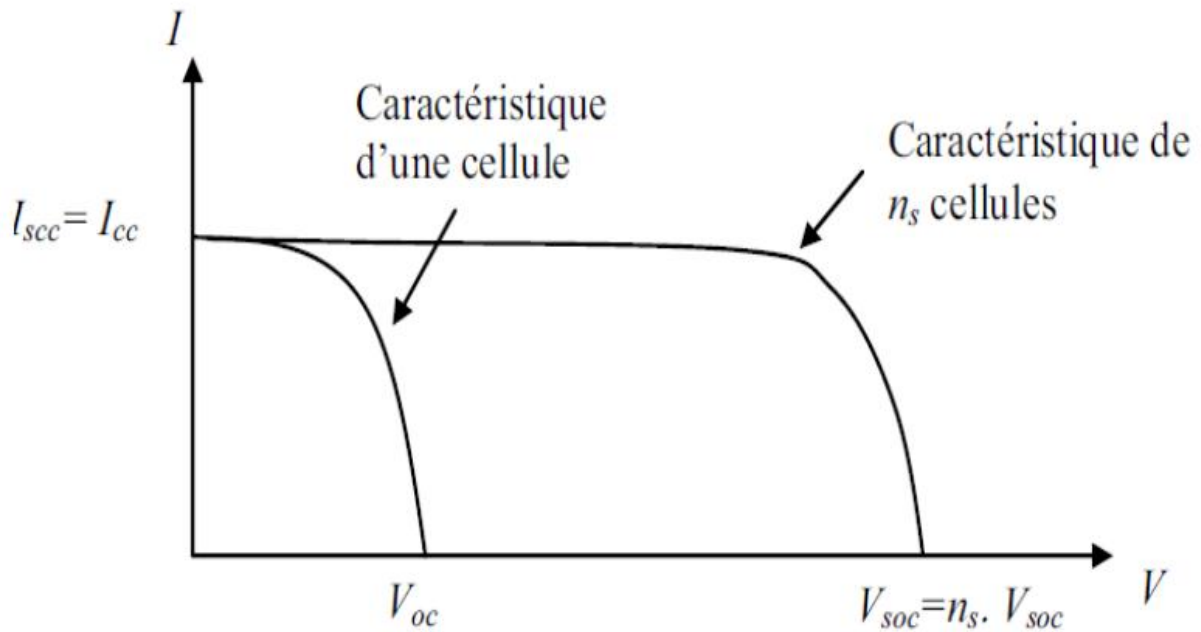


Figure (I-12) : Caractéristique résultante d'un groupement série de  $n_s$  cellules identiques.

**I.8.1.2 Association en parallèle:** L'association en parallèle des photopiles délivre un courant égal à la somme des courants individuelles et une tension égale à celui d'une seule cellule [28].

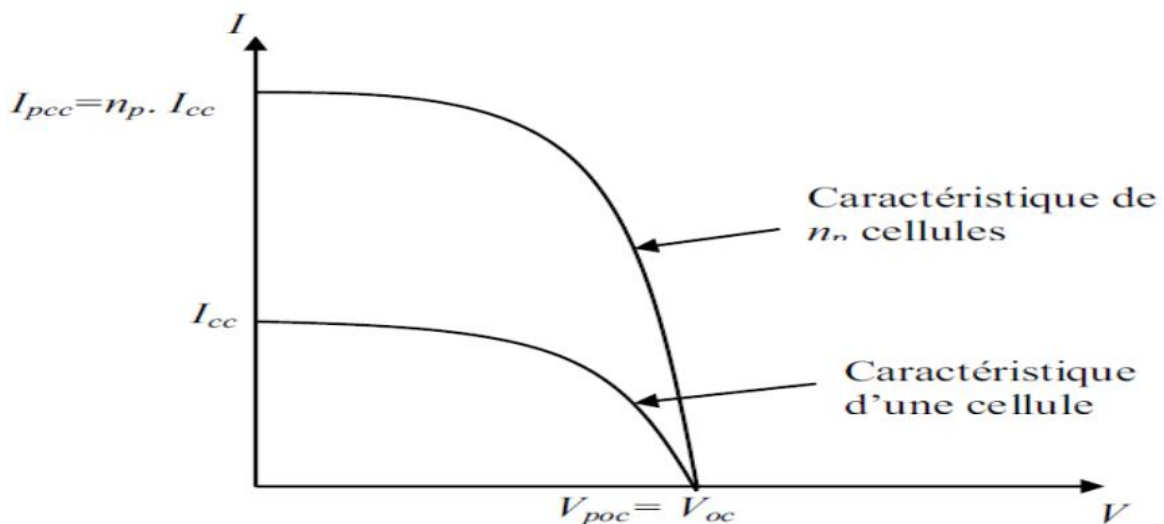
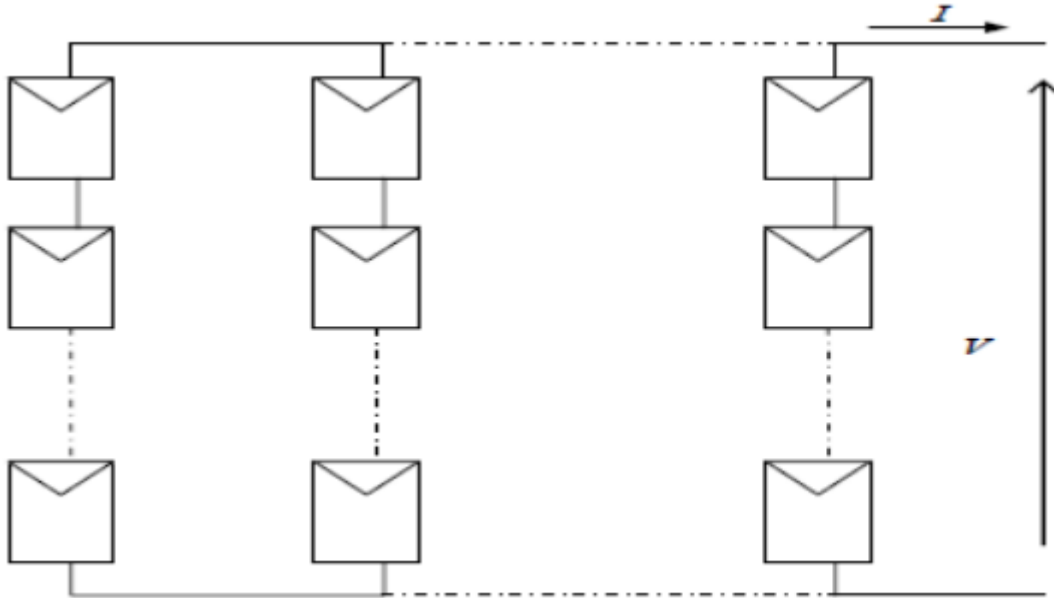


Figure (I-13) : Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de  $n_p$  cellules identiques.

### I.7.3 Association mixte des générateurs photovoltaïques :

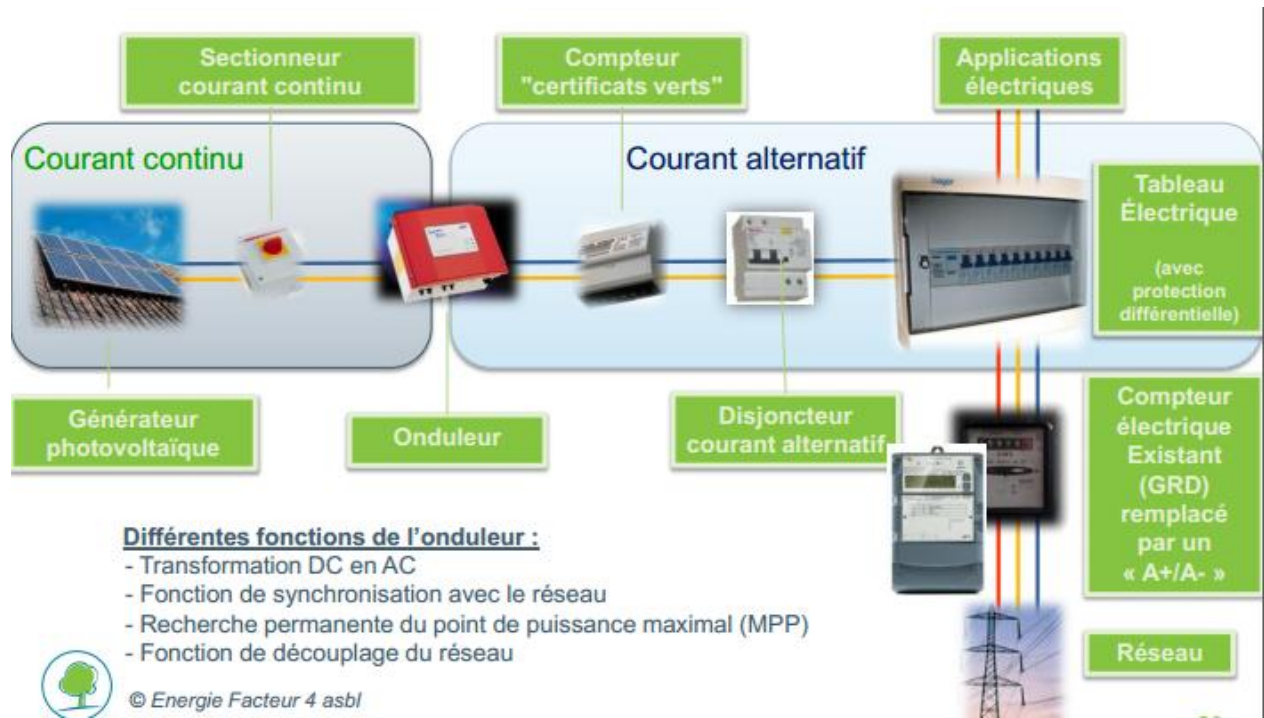
Pour atteindre une puissance importante, il faut associer plusieurs cellules en série et en parallèle ; car une cellule ne suffit pas pour alimenter une charge DC de la taille d'une station de pompage. Cette interconnexion de modules entre eux définit la notion du générateur photovoltaïque (GPV).



*Figure (I-14) :* Association de mixte des cellules solaires photovoltaïques.

## I.9 L'installation photovoltaïque

### I.9.1 Schéma de système photovoltaïque



### I.9.2 Installation de cellules solaires sur avion :

L'utilisation de l'énergie solaire pour propulser un avion est actuellement un sujet d'actualité avec le projet Solar Impulse, qui a comme objectif de faire effectuer un tour du monde sans escale à un avion solaire piloté. Solar Impulse a effectué son premier vol le 7 avril 2010.



Figure (I-15) : Solar Impulse.

**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 et requiert 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.

## I.10 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 [16].

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

## I.11 Etude bibliographique des semi-conducteurs GaX (X=As, Sb, P)

Dans cette partie nous donnerons un aperçu sur les propriétés fondamentales des composés GaAs, GaSb et GaP que nous allons étudier dans notre présente étude.

Un semi-conducteur III\_V est un semi-conducteur composite fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III de tableau périodique de éléments (bore, aluminium ,gallium ,indium...etc) et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V ou pnictogènes (azote ,phosphore, arsenic, antimoine ,etc) . Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intègre, dans les cellules photovoltaïque et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les électroluminescentes (DEL ou LED en anglais) L'AlN le GaN et l'InN possèdent respectivement des énergies de bandes interdites de 6,2ev [29] 3,4ev [29] et ~0.7ev.

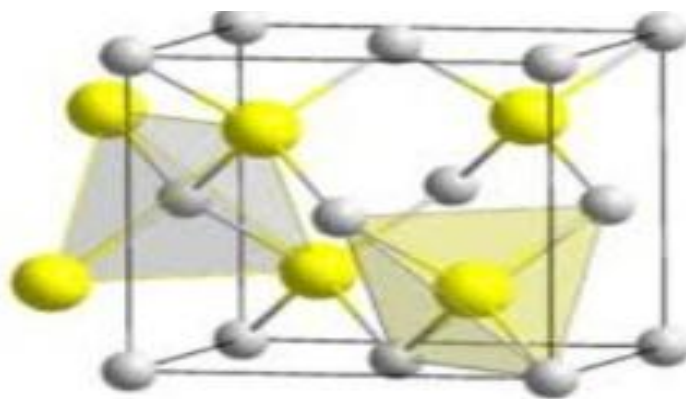


Figure (I-16) : Maille cristalline de GaX (X=As, Sb et P).

### I.11.1 Arséniure de gallium (GaAs) :

L'arséniure de gallium est un composé chimique de formule brute GaAs appartenant à la famille des semi-conducteur III-V .C'est un matériau semi-conducteur à gap direct

présentant une structure cristalline cubique de type sphalérite (blende), respectivement dans le groupe 13 et le groupe 15 du tableau périodique, appelés jadis colonne IIIB et colonne VB et donc trois et cinq électrons de valence.



Figure (I-17) : Cristal d'arséniure de gallium.

Propriétés chimique	
Formule brute	GaAs
Masse molaire	144 .645 ± 0.001g /mol As 51.8% Ga48.2 %
Propriétés physiques	
T° fusion	1239 .9 °C
Masse volumique	5318 kg.m <sup>-3</sup>
Propriétés électronique	
Bande interdite	1.424ev
Mobilité électronique	300 K : 9200 cm <sup>2</sup> / (V.S)
Mobilité des trous	26.85 °C : 400 cm <sup>2</sup> / (V.S)

Tableau (I-2) : Les propriétés de composé GaAs

### I.11.2 L'antimoniure de gallium(GaSb) ;

Est un composé chimique de formule brute GaSb. Il s'agit d'un semi-conducteur III.V diamagnétique dont le paramètre de maille vaut 609.593 pm et la largeur de bande interdite environ 0.726ev, ce qui en fait un matériau privilégié pour la réalisation de photodétecteurs infrarouge, de diodes électroluminescentes infrarouge, voire de cellule thermo photovoltaïque

Propriétés chimiques	
<b>Formule brute</b>	GaSb
<b>Masse molaire</b>	191.438 ± 0.002 g/mol Ga36.41% Sb 63.59%
Propriétés physiques	
<b>T° fusion</b>	712 °C
<b>Masse volumique</b>	5.61 g/cm <sup>3</sup> [32]
<b>Conductivité thermique</b>	0.32 W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Propriétés électronique	
<b>Bande interdite</b>	0.726ev à 300K
<b>Mobilité électronique</b>	3000 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Mobilité des trous</b>	1000 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>

Tableau (I-3) : Les propriétés de compose GaSb

### I.11.3 Phosphure de gallium (GaP)

Le phosphure de gallium est un semi-conducteur composite binaire de type III-V, composé de phosphure et de gallium ; et un structure cristallographique de type blende

Propriétés chimiques	
<b>Formule brute</b>	GaP
<b>Masse molaire</b>	100.697 ± 0.001 g/mol Ga 69.24% P30.76%
Propriétés physiques	
<b>T° fusion</b>	1480 °C (1735K)
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau
<b>Masse volumique</b>	4.1
Propriétés électronique	
<b>Bande interdite</b>	224ev à 300K

Tableau (I-4) : Les propriétés de compose GaP

***Bibliographie du Chapitre I.***

- [1] Laouini S.E, Ben Houda B et Ouahrani m.R , « Etude expérimentale et développement d'un bassin d'eau utilise comme capteursolaire » , Rev . Sci .Fon .App. Vol .2N°.1,159-173.2010
- [2] A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5<sup>e</sup> édition, (2010).
- [3] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992).
- [4] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [5] C. Lerouge, et al., Recherche & Industrie Photovoltaïque (PV) aux Etats-Unis 2006, SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS d'Ingénieur
- [6] MULLER, J.-C., Électricité photovoltaïque, in BE 8578. 2007, Techniques
- [7] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).
- [8] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F.Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics, 7, 1171-1175 (2017).
- [9] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc, 28Th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2213-2217 (2013).
- [10] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).
- [11] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 1–11 (2013)
- [12] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007)

- [13] Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F.Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).
- [14] Observ'ER.Baromètre du Solaire Photovoltaïque. Systèmes Solaires, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- [15] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).
- [16] WWW. Grenoble-isere.com, (2010)
- [17] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015)
- [18] WWW.nrel.gov le (2018).
- [19] J.M. Meichtry, H.J. Lin, L. de la Fuente, I.K. Levy, E.A.Gautier, M.A. Blesa and M.I. Litter. 'Low-Cost TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Technology for Water Potabilization in Plastic Bottle for Isolated Regions', Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 129, N°1, pp.119 – 126, (2005)
- [20] A.G. Rincon and C. Pulgarin, 'Photo catalytic Inactivation of E. Coli: Effect of (Continuous-Intermittent) Light Intensity and of (Suspended-Fixed) TiO<sub>2</sub> Concentration', Applied Catalysis B-Environmental, Vol. 44, N°3, pp. 263 – 284, (2003).
- [21] Y. Leprince-Wang, 'Elaboration et Caractérisation des Matériaux à l'Echelle Micro et Nanométrique', Mémoire HDR, Université Marne La Vallée, (2003).
- [22] C. Sarantopoulos, 'Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> Préparés par Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI) sur Support Microfibreux', Science et Génie des Matériaux, INP Toulouse (2007)
- [23] A. Billard, Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, LERMPS, Belfort-Monbéliard, France.

[24] H. Granier, 'Les Techniques de Dépôts et d'Intégration dans les Centrales de Technologie du Réseau Renatech', Journée des Utilisateurs, (2011).

[25] A. Atyaoui, 'Elaboration de TiO<sub>2</sub> sous forme de Couche Mince Dopée et Nanotubulaire:Caractérisation Electrochimique et Performance Photocatalytique', Université Pierre et Marie-Curie, Paris VI, (2013).

[26] T. Kodom, 'Etude et Caractérisations de Couches Minces de Semi-Conducteurs Nanostructurés Dopés en Vue de leur Utilisation pour la Dépollution des Eaux', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, avril (2011).

[27] Flexcell. Solar charger. [cited; Available from: <http://www.flexcell.com/>].

[28] M. Boudjemâa. « Application du formalisme Bond Graph à une chaîne de conversion d'énergie photovoltaïque».mémoire de magister ,université de Constantine.(2007).

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

## *Chapitre II*

*La théorie de la fonctionnelle de la  
densité et l'analyse topologique de  
la densité électronique*

## 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, la résistance à la compression uniforme (bulk modulus), les phonons, les températures et pressions de transition de phases. Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie 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 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [1] [2] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique  $n(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\psi(r_1^{\rightarrow}, r_2^{\rightarrow}, \dots, r_N^{\rightarrow})$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [2] d'une part et Kohn et Sham [3] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4,5], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [5,6] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [7]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [8] : Ondes

planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### 1.2.1 L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par  $n$  électrons et  $N$  noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi(\{r_i\}, \{R_j\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_j\}) \quad (\text{II.1})$$

$H$  est l'opérateur hamiltonien du système,  $\psi(\{r_i\}, \{R_j\})$  est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble  $\{r_i\}$  contient les variables décrivant les électrons et  $\{R_j\}$  celles décrivant les noyaux,  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Psi(\{r_i\}, \{R_j\})$ . Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se simplifie selon :

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

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

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total,  $H_T$ , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction ( $N$  noyaux +  $M$  électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $T_T$  et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes  $V_T$

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.4})$$

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

L'énergie cinétique des électrons de mass  $m_e$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass  $M_n$  :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (\text{II.6})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \quad (\text{II.7})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

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

Interaction coulombienne attractive noyau-électron

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \right] \psi = E \psi \quad (\text{II.10})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\approx 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de  $\approx 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisé sont

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

### II-3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [9], 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 devient une constante [10] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II.11})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.12})$$

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.13})$$

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

### II.4. L'approximation de Hartree :

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement que pour un seul électron. Douglas Hartree (1927) [11] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation

consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement incomplet. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II.14})$$

Où  $h$  est le Hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP))

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2, \dots; x_n) = |\varphi(x_1)\varphi(x_2)\dots\varphi(x_n)| \quad (\text{II.15})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [12]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [13]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock» [11] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

## **II. 5 Approximation de Hartree-Fock**

L'approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $\zeta$  doit être introduite, elle prend la valeur  $\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [14] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde

multiélectronique  $\psi$  est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de  $N$  fonctions d'onde mono-électroniques  $\psi_i$

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Où

$$\psi_j = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{II.17})$$

Avec  $\zeta_i$  la variable de spin  $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$  et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{II.18})$$

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [15,16,17]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [18].

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec  $\hbar = m = e = 1$ ,  $m$  étant la masse de l'électron et  $A$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2], la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à  $N$  corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme

explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie " multi corps ". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

### **II-6-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :**

L'étude de Hohenberg-Kohn [19] 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  $\rho^{fond}$ . 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  $\rho$ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale  $\rho^{fond}$

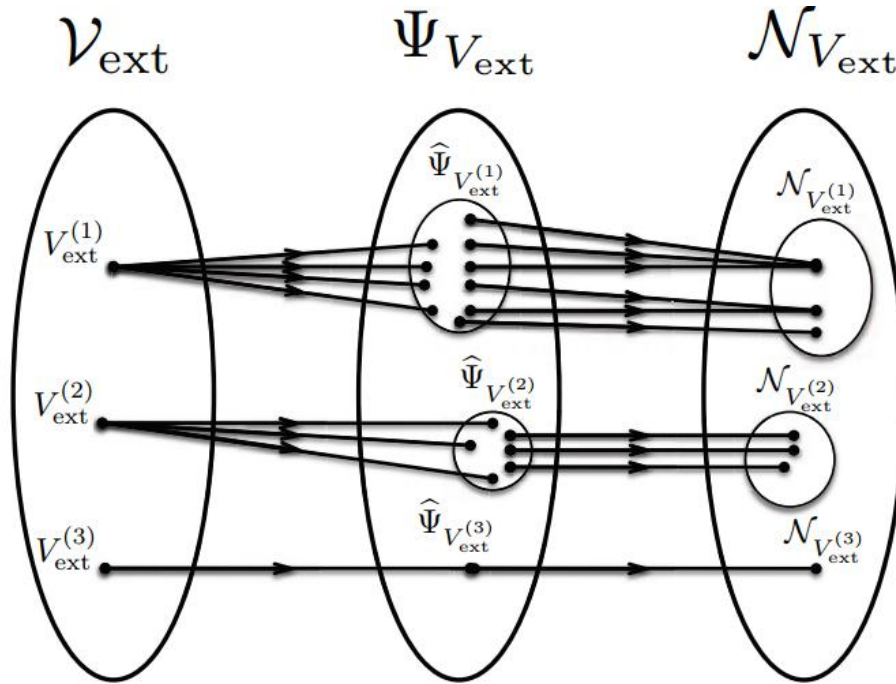
Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.19})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.20})$$

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  $N_e$  électrons interagissant.



**Figure II.1** : Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes ( $\mathcal{V}_{V_{ext}}$ ), des fonctions d'onde ( $\Psi_{V_{ext}}$ ) et des densités ( $\mathcal{N}_{V_{ext}}$ ).

### II-6-2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham [20] 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  $E_{xc}[n]$  :

$$E_{KS} = E[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \quad (II.21)$$

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

$$T_s[n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (\text{II.22})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vu tel 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 :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \phi^*(\vec{r})} = \frac{\partial T_s}{\partial \phi^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\partial E_{ext}}{\partial n(\vec{r})} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(\vec{r})} \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r})} \right] \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \phi^*(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.23})$$

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

pour les équations de Schrödinger :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \phi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.24})$$

$\varepsilon_i$  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.21)-(II.23) 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

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (2.25)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

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

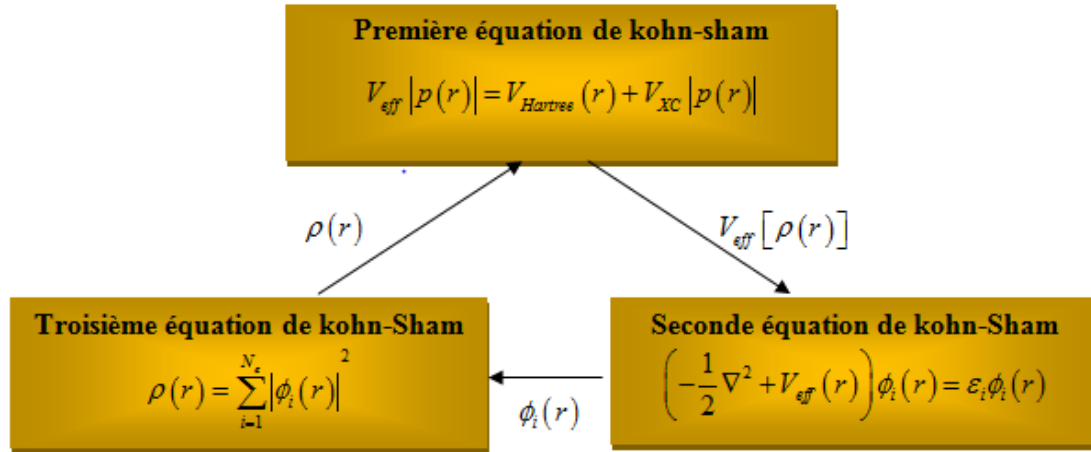


Figure (II.2): Interdépendance des équations de Kohn et sham.

## II.6 4 Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

### II. 6.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Densité Approximation), 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*<sup>3</sup> 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 :

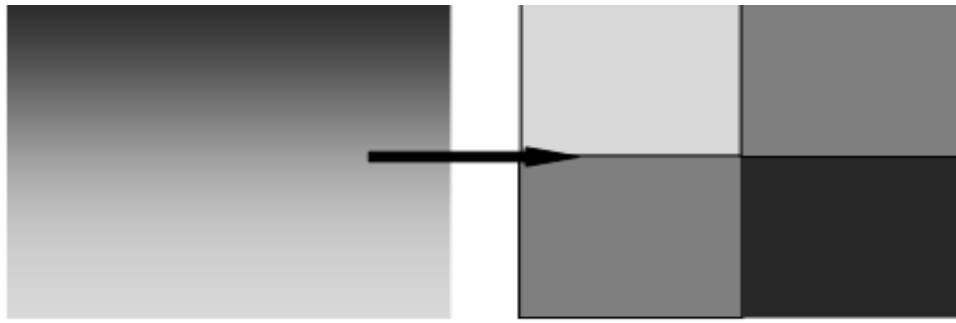
$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho) d^3\vec{r} \quad (II.27)$$

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 :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (II.28)$$

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

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



**Figure (II.3) :** 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)]

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarise Densité Approximation, LSDA) [Perdew (1981); Perdew (1992)]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.28})$$

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations. Elle ne marche plus aussi pour les électrons fortement localisés (d et f). Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, metaGGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets

#### II.6.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient [21,22] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $r$  qu'à travers la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(r)$  que son gradient  $\nabla\rho(r)$ . Afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité *exacte*<sup>10</sup>. Dans le cadre de cette méthode, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.29})$$

Dans la GGA, l'échange et la corrélation sont traités séparément, comme dans le cas de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.30})$$

Les approximations pour les deux termes (l'échange et la corrélation) sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celui qui a reçu plus d'attentions, contrairement à la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange GGA s'écrit sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr \quad (\text{II.31})$$

$$s_\sigma(r) = |\nabla\rho_\sigma(r)| / \rho_\sigma^{4/3}(r) \quad (\text{II.32})$$

$F(s_\sigma)$  est une fonction du gradient réduit  $s_\sigma$ . Les fonctionnelles de corrélation GGA possèdent des formes analytiques encore plus

compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [23]. Les paramètres qui composent son expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [24] et Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) [25]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle proposée par Lee-Yang-Parr (LYP) [26], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [27] de densité de spin  $\sigma$ .  $s_\sigma(r)$  peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité.

#### II.6.4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [28], a été récemment publiée par Tran et Blaha [29]. 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 [30] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [31] 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 [34] 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 :

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

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

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

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [32] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans la dernière équation a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r})$ ,  $t_{\sigma}(\vec{r})$  tandis que le terme  $b_{\sigma}(\vec{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

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

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] :

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

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

## II.6.5 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 :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.38})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  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

$\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.39})$$

i: représente la i itération.

$\alpha$  : 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-4).

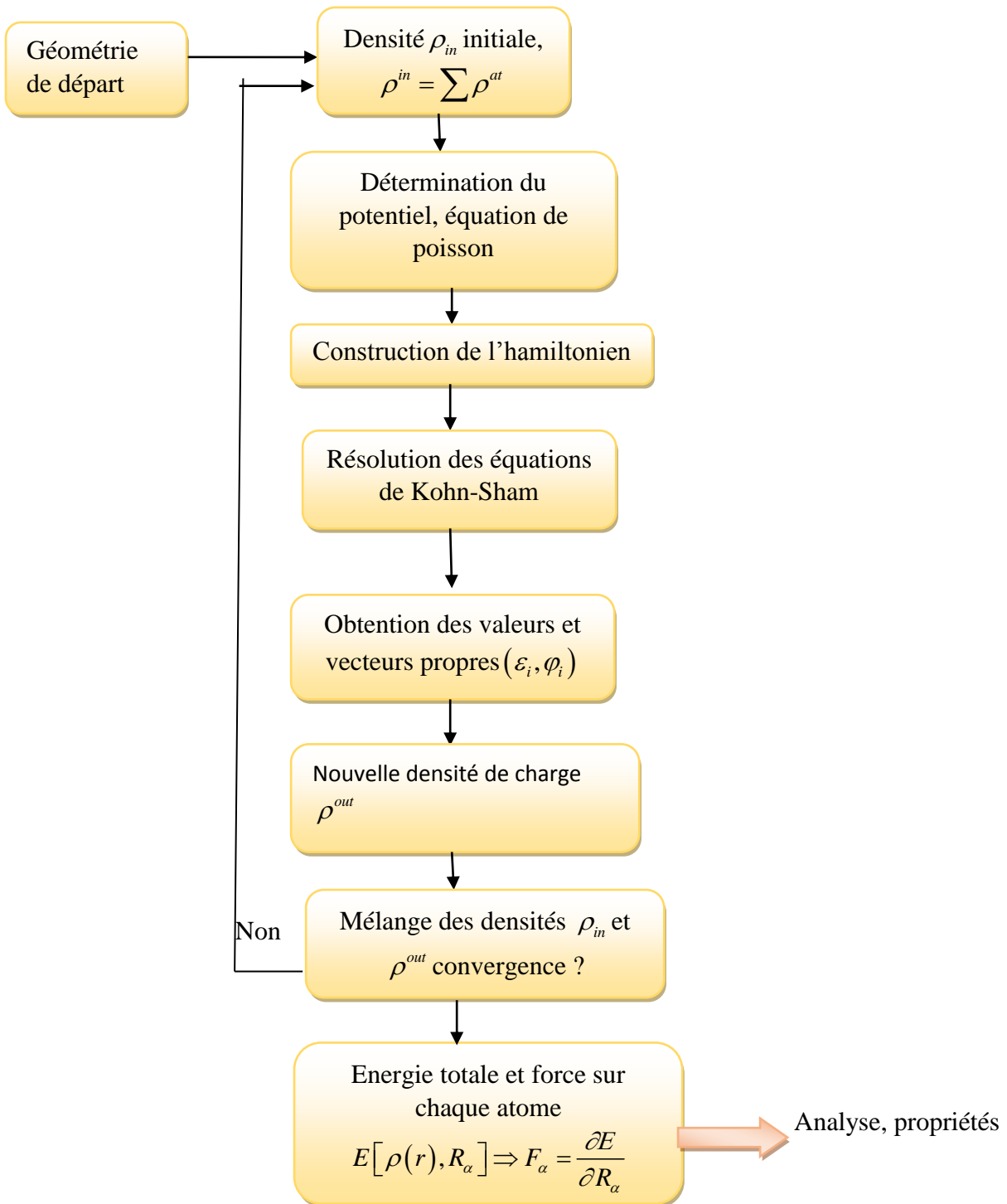
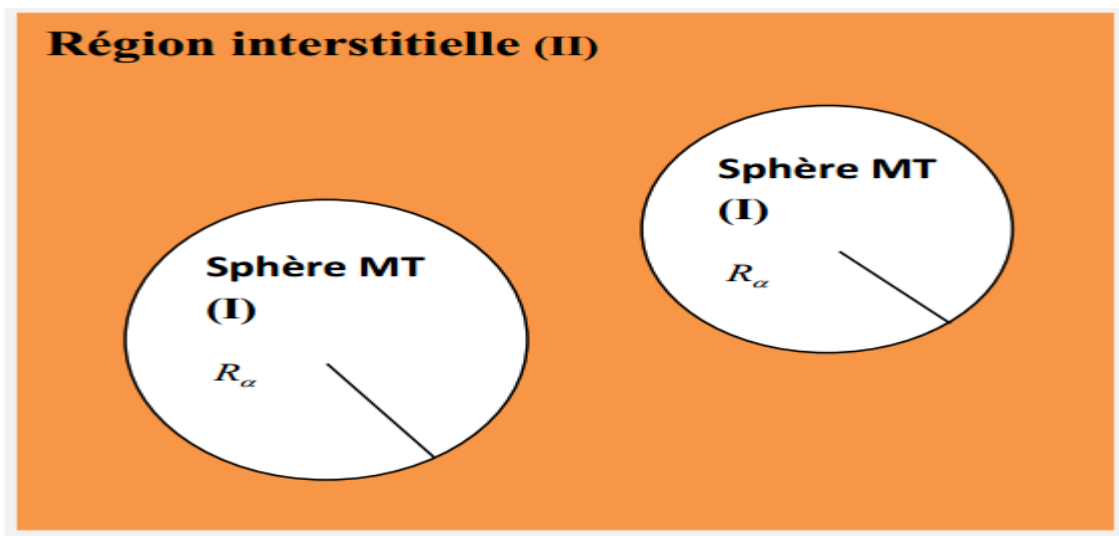


Figure (II.4) : Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.

## II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater a développé la méthode APW (Augmente Plane Wave) [33]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la Figure II-1.



**Figure II.4 :** 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 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r \succ R_\alpha : r \in II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r \prec R_\alpha : r \in I \end{array} \right. \quad (II.40)$$

$\Omega$  : le volume de la cellule

$R_\alpha$  : Représente le rayon de la sphère MT

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

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

$V(r)$  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

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.42})$$

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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.43})$$

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  $E_1$ . En conséquence, l'énergie  $E_1$  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  $U_1(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.40). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U(R)$  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*<sup>42</sup> 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.7.2 La méthode LAPW

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_1(r) Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $U_1^*(r) Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_1$  sont définies comme dans la méthode APW (Equation (3.38)) et la fonction doit  $U_1(r) Y_{lm}(r)$  satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_1'(r) = r U_1(r) \quad (\text{II.44})$$

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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

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

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

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

### II.7.3 La méthode LAPW+LO

Les fonctions  $U_l$  et  $U_l'$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même (nombre quantique secondaire), et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité avec la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour  $7 \leq R_\alpha G_{\max} \leq 9$ )

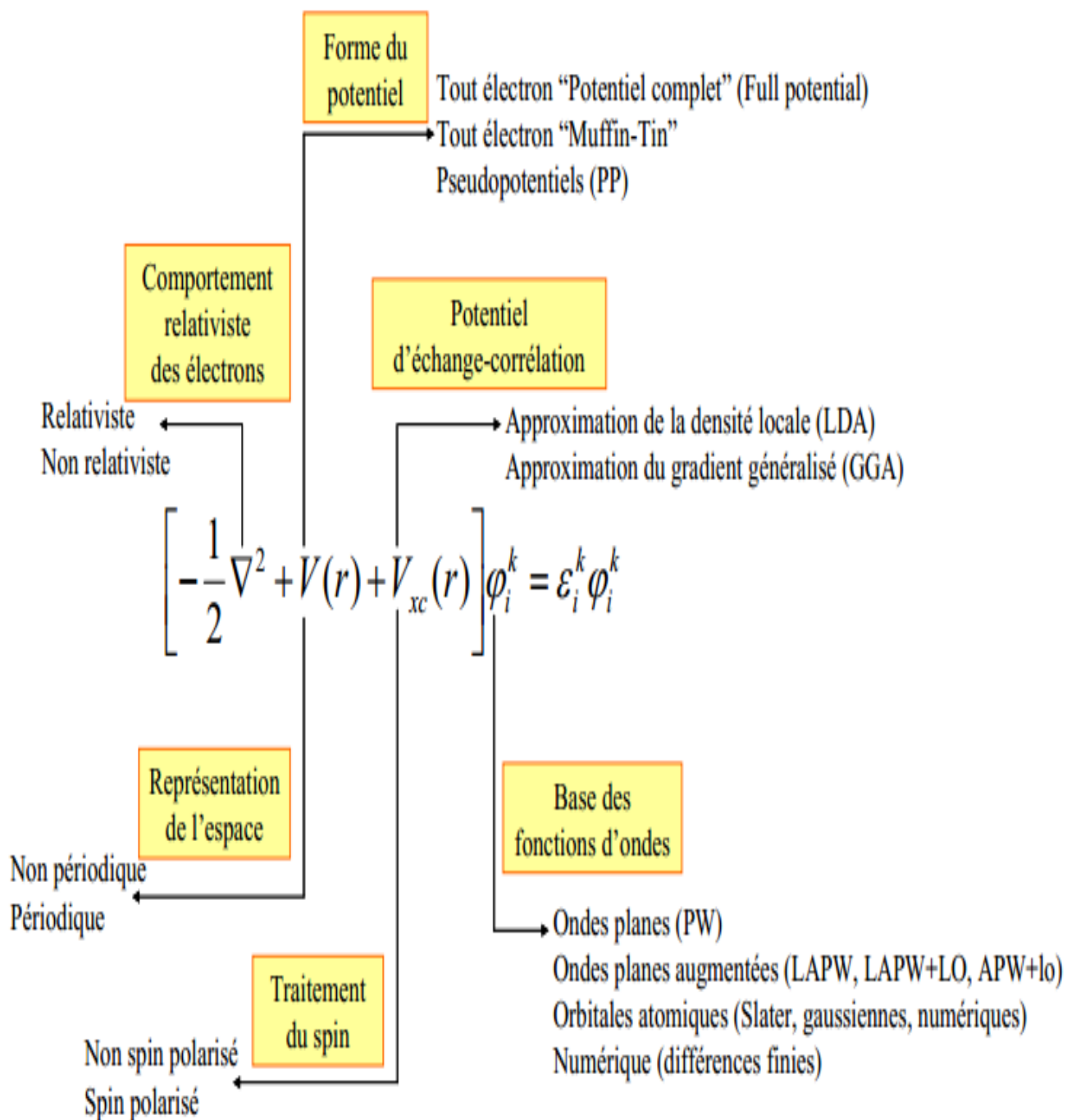
Notons que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe de fonctions de base, les orbitales locales (LO). Cette méthode permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Outre le traitement des états de semi-cœur, les orbitales locales (LO) peuvent être aussi utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

### II.7.4 La méthode APW+Lo

Avec la méthode APW, la difficulté était la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette difficulté est partiellement supprimée avec la méthode LAPW+LO dans la mesure où une base de plus grande taille est utilisée, au prix d'un temps de calcul plus long. Selon la méthode APW+Lo développée par Sjöstedt et al<sup>45</sup> la base utilisée devient indépendante de l'énergie. Une base APW standard est utilisée, mais en considérant maintenant  $U_l$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description adéquate des fonctions propres. Ainsi, afin de s'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, on ajoute des orbitales locales notées ici « lo » (et non plus « LO » comme dans la méthode LAPW+LO). La différence entre ces deux types d'orbitales réside dans le fait que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

ne dépendent plus de  $k$ , et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « Lo » sont normalisées et nulles en limite de sphère. Ainsi, tout comme les orbitales APW, les orbitales «Lo» sont continués en limite de sphère et leurs dérivées premières sont discontinues. Avec cette nouvelle méthode, la taille de la base est considérablement réduite (environ 50%) conduisant à un gain spectaculaire en temps de calcul.

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma ci-après :



**Figure II.5 :** Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité

***Bibliographie du Chapitre II :***

- [1] A. Schrodinger, Ann Physik, vol. 79, p. 361, (1926).
- [2] P. Hehnberg et W. Kohn, Phys. Rev .B, vol. 163, p. 864, (1964).
- [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] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [9] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004).
- [10] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [11] S. Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [12] M. MA. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord, (1984).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [14] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [15] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [16] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989).
- [17] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England.

- [18] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005)
- [19] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 15 5049 (1977)
- [20] R.G. Parr and W.Yang, “Density Functional Theory of atoms and molecules”, Oxford University Press, New York (1989)
- [21] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 84 .4524. (1986)
- [22] J.P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, Berlin, (1991)
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 .3865. (1996)
- [24] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 .785. (1988)
- [25] R. Colle and O. Salvetti, Theor. Chim. Acta, 37. 329. (1975)
- [26] A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).
- [27] F. Tran and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102-226401(2009).
- [28] F.Tran, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens . Matter 19- 196208(2007)
- [29] A.D. Becke and M. R. Rousel, Phys. Rev. A 39 -3761(1989).
- [30] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [31] J. C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951)
- [32] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [33] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)



## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

### III.1. Introduction :

Au cours de ce chapitre nous allons utiliser le code wien2k qui est appliqué aux semi-conducteurs binaires GaX (X=P, As, Sb) pour calculer les propriétés structurales (les paramètres du réseau) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état) de ces semi-conducteurs.

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

### III.2. Détail de calcul :

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

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

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

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

- L'approximation de la densité locale (LDA: local Density Approximation) paramétrisée par **Perdew** et **Wang** [4].
- L'approximation du gradient généralisée (GG: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **Perdew**, **Burke** et **Ernzerhof** [5].
- L'approximation mBJ (modified **Becke-Johnson**) [6].

Développée par Tran et Blaha [7], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap [8].

Comme mentionné précédemment la structure cristalline de la phase zinc-blende est définie par paramètre  $a$ , avec un groupe d'espace N° 216  $\left( F \bar{4}3m \right)$

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $G_{max} = 12$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{mt} * k_{max}$  ( $R_{MT}$  est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le  $K_{max}$  est la valeur de coupure pour les ondes plane).

Les valeurs des paramètres importants utilisés dans nos calculs ont été déterminées par des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure  $R_{mt} * K_{max}$ . Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le Tableau (III-1).

Le composé	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{pointe}$	$R_{mt} (Ga)$	$R_{mt} (X)$
GaP	GGA	8	1000	2	2.1
	LDA	8	1000	2	2.1
GaAs	GGA	8	1000	2	2.1
	LDA	8	1000	2	2.1
GaSb	GGA	8	1000	2	2.1
	LDA	8	1000	2	2.1

**Tableau (III-1) :** Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés GaX (X=P, As, Sb).

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

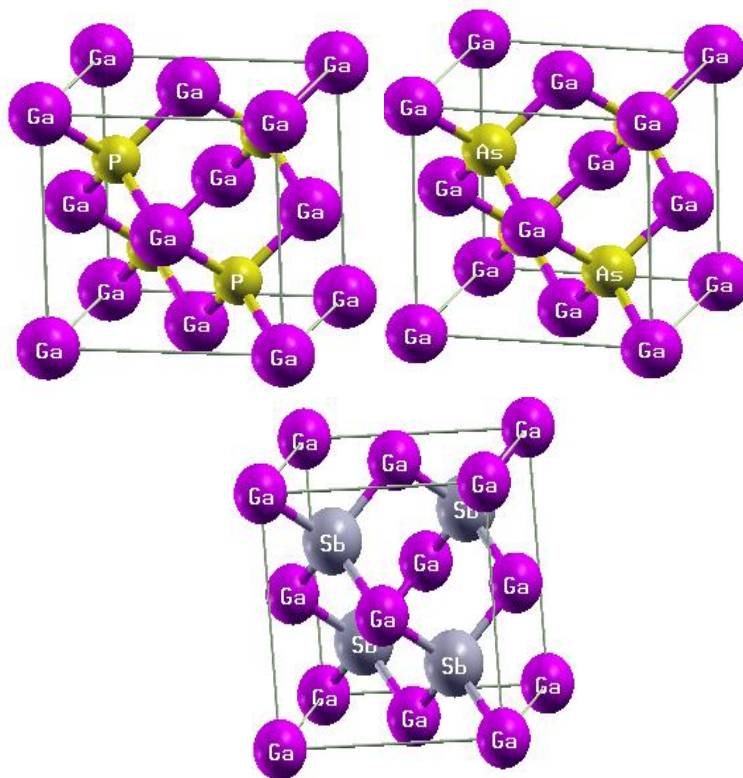
Les composés GaX (X=P, As, Sb) cristallisent dans une structure zinc-blende avec le groupe d'espace  $216 \left( F \bar{4}3m \right)$ . Dans cette structure la maille conventionnelle contient huit atomes occupant les positions suivantes : (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4) ; l'unité de longueur étant le paramètre de maille (a).

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

Elément	Nombre d'électrons $Z$	Configuration électronique
Ga	$Z=31$	$[Ga]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
P	$Z=15$	$[P]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
As	$Z=33$	$[As]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Sb	$Z=51$	$[Sb]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

**Tableau (III-2) :** Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure zinc-blende.

La représentation schématique de la structure zinc-blende des matériaux considérés est donnée sur la Figure (III-1) :



**Figure (III-1) :** La maille conventionnelle de la structure cubique a face centre des matériaux  $GaX$  ( $X=P, As, Sb$ ).

### III.4. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est la première étape que nous avons effectuée, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux. Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [9] qui est donnée par l'expression suivante :

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

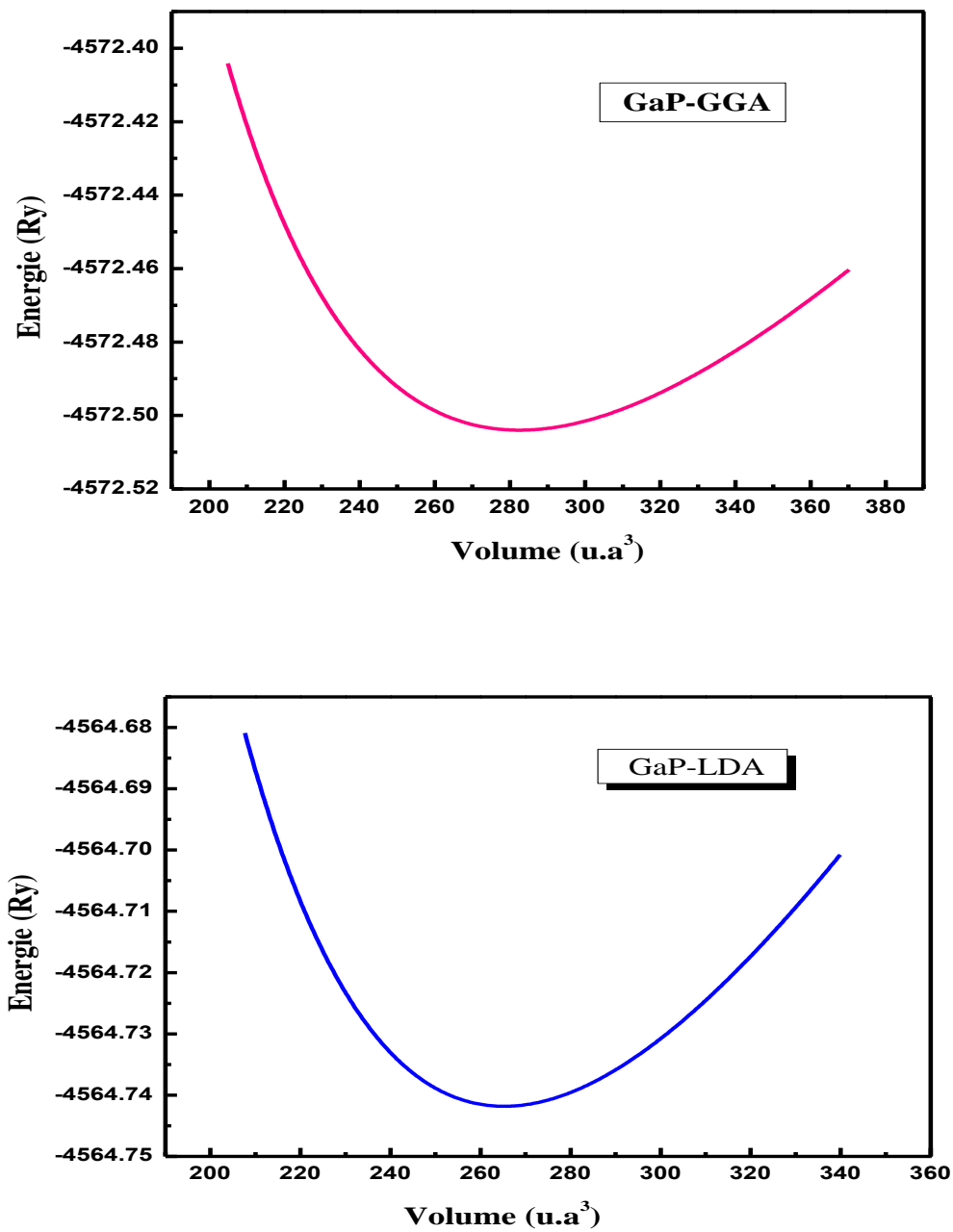
Où :  $E$  est l'énergie totale,  $E_0$  est l'énergie à l'équilibre,  $(V)$  est le volume de la maille,  $(V_0)$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre,  $(B)$  et  $(B')$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

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

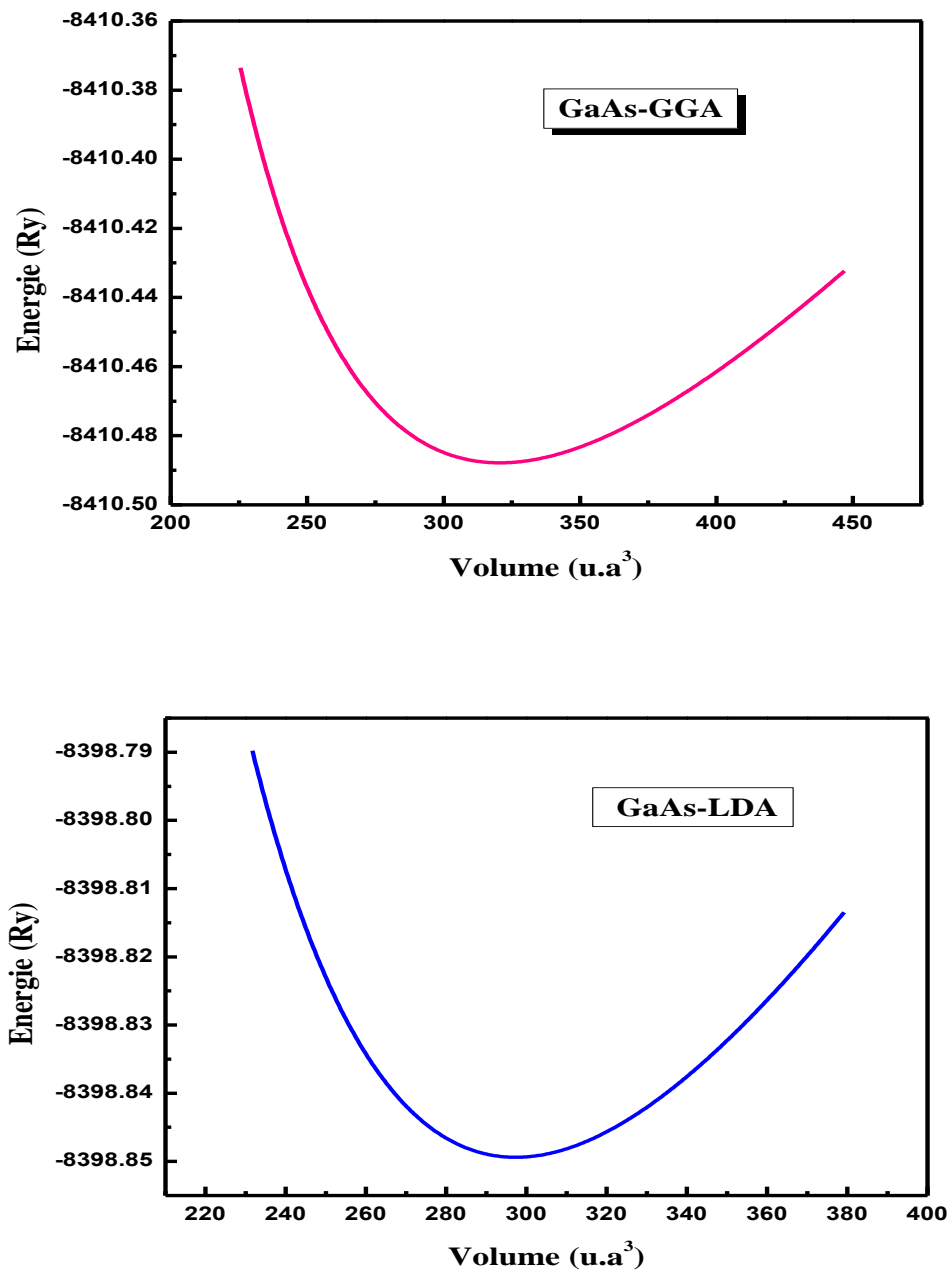
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

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

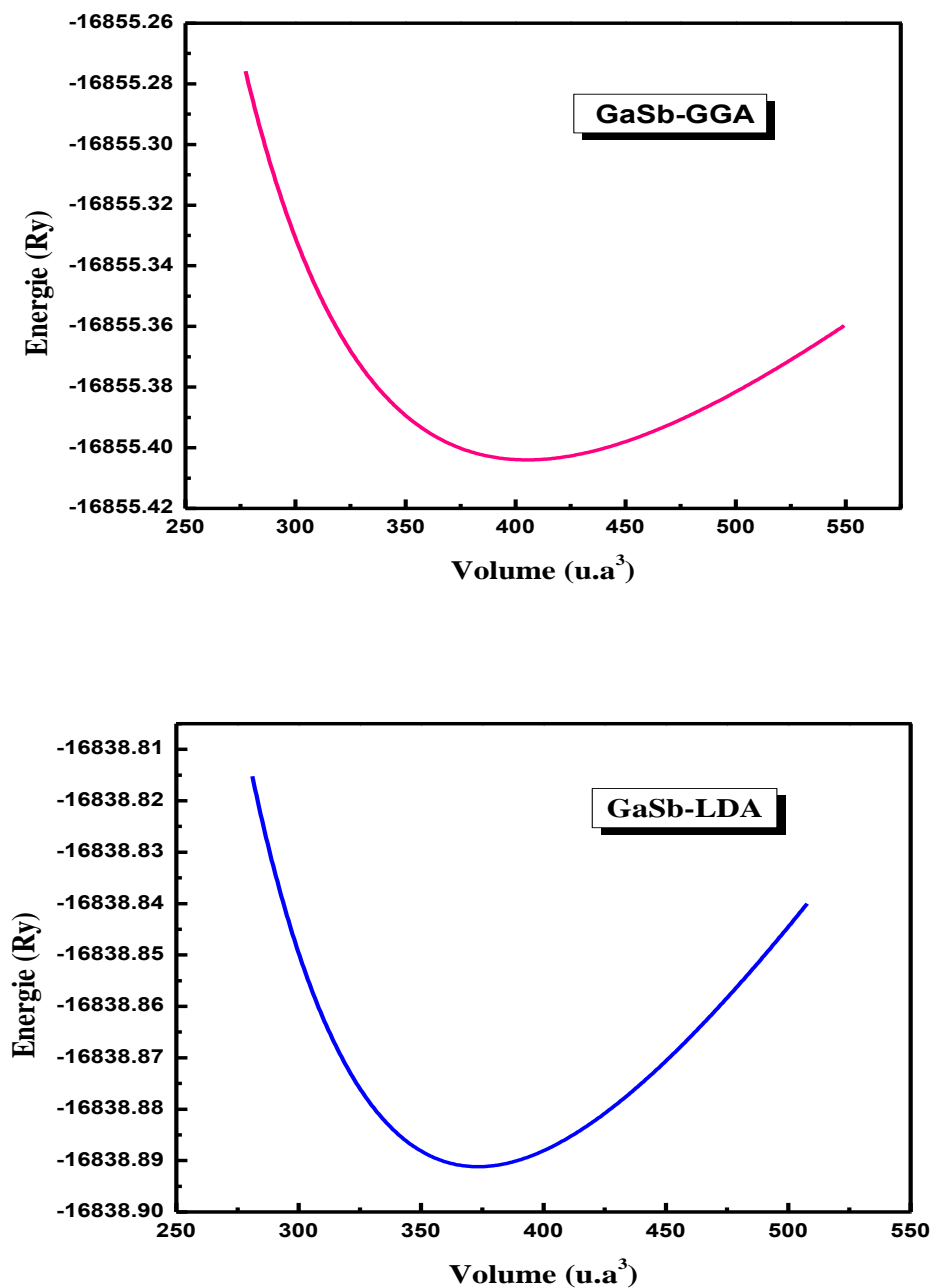
Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) pour GaP, GaAs et GaSb. Les paramètres de mailles ( $a$ ) sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de GaP, GaAs et GaSb dans la phase structure zinc-blende en fonction du volume. La variation de l'énergie des composés considérés en fonction du volume ainsi que calculés par deux approximations LDA et GGA sont représentées sur les Figure (III-2) – (III-3) – (III-4).



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



*Figure (III-3)* : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs avec les deux approximations GGA et LDA



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

Dans le Tableau (III-3), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau  $a(A^\circ)$ , le module de compressibilité  $B (Gpa)$ , sa dérivé  $B'$  et l'énergie minimale  $E_{\min}$  en utilisant deux les approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

<i>Composées</i>	<i>Paramé</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>Exp</i> [10]	<i>Thé</i> [10]
<i>GaP</i>	$a(A^\circ)$	5.5116	5.3971	5.4505	–
	$B(Gpa)$	74.6984	88.8820	88.7	87.7
	$B'$	4.3750	4.5597	–	–
	$E_{\min}(Ry)$	-4572.50399	-4564.741820	–	–
<i>GaAs</i>	$a(A^\circ)$	5.7494	5.6065	5.653	–
	$B(Gpa)$	58.6038	72.8315	74.8	76.1
	$B'$	4.6099	4.7514	–	–
	$E_{\min}(Ry)$	-8410.487840	-8398.849392	–	–
<i>GaSb</i>	$a(A^\circ)$	6.2157	6.0481	6.118	–
	$B(Gpa)$	43.2444	54.2721	57.0	57.8
	$B'$	4.6019	4.8402	–	–
	$E_{\min}(Ry)$	-16855.40400	-16838.891188	–	–

**Tableau (III-3) :** Les propriétés structurales dans la structure zinc-blende calculées par les approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous ont permis de retirer les conclusions suivantes :

On a été trouvé le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé des composés GaX (X=P, As, Sb) obtenu par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats expérimentales et théoriques.

### III.5. Propriétés électroniques :

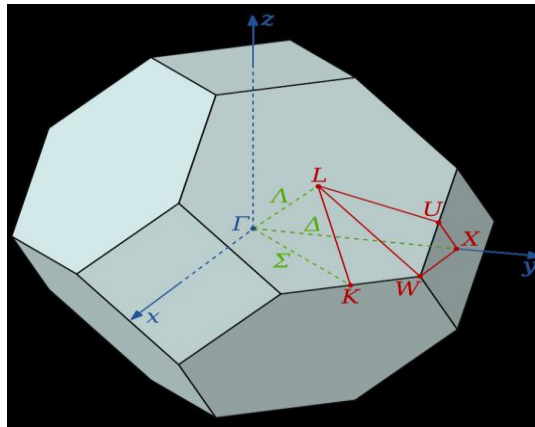
En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$ . A partir de l'équation de dispersion  $E(K)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés

électroniques comprennent les structures de bandes, les gaps d'énergies ( $E_g$ ), les densités d'états et la densité de charge électronique.

### III.5.1. Structure de bandes :

Dans cette section, nous allons aborder l'étude des structures de bandes relatives à nos composés binaires. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde  $k$  c'est-à-dire  $E = E(k)$  [III].

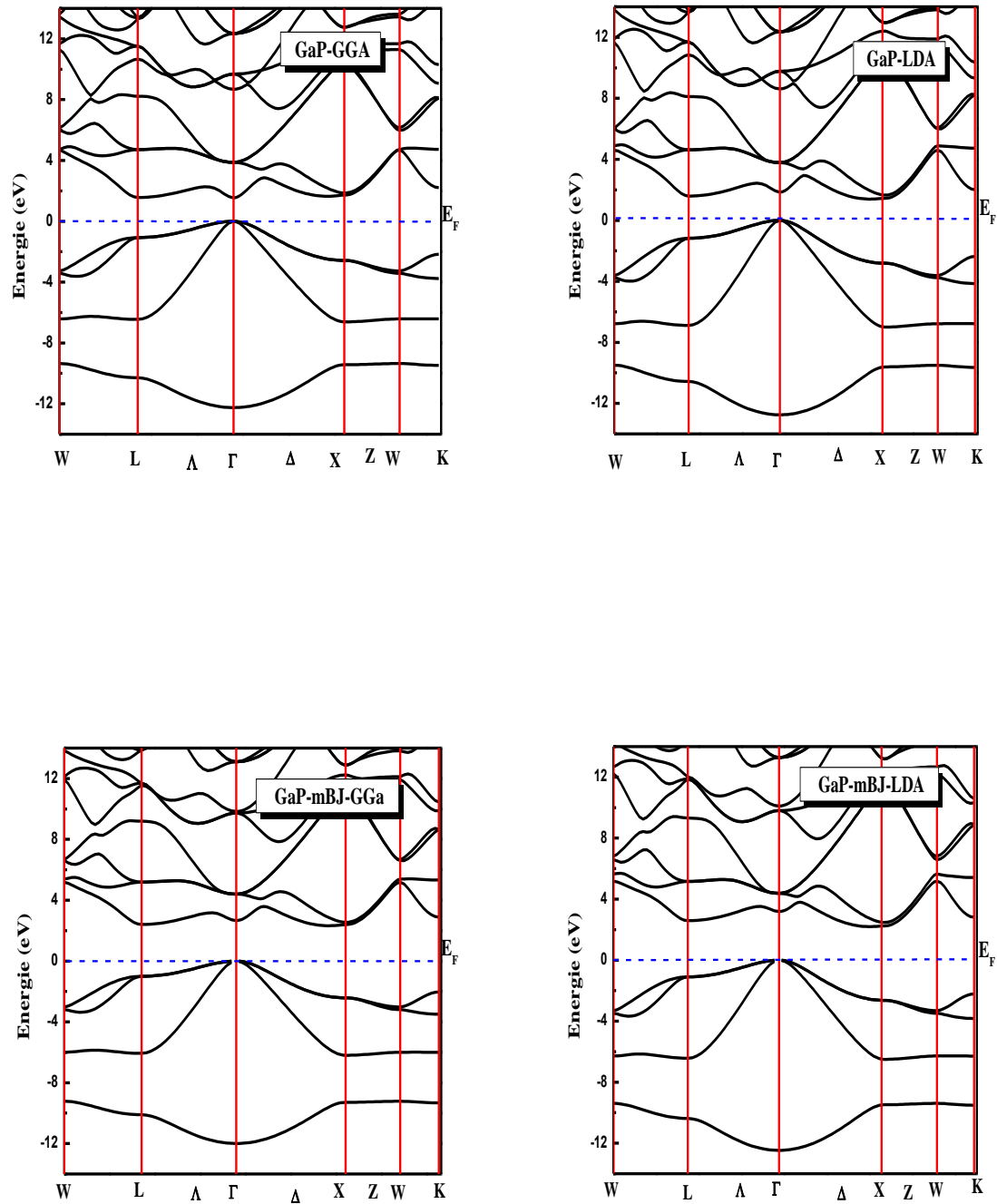
Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.



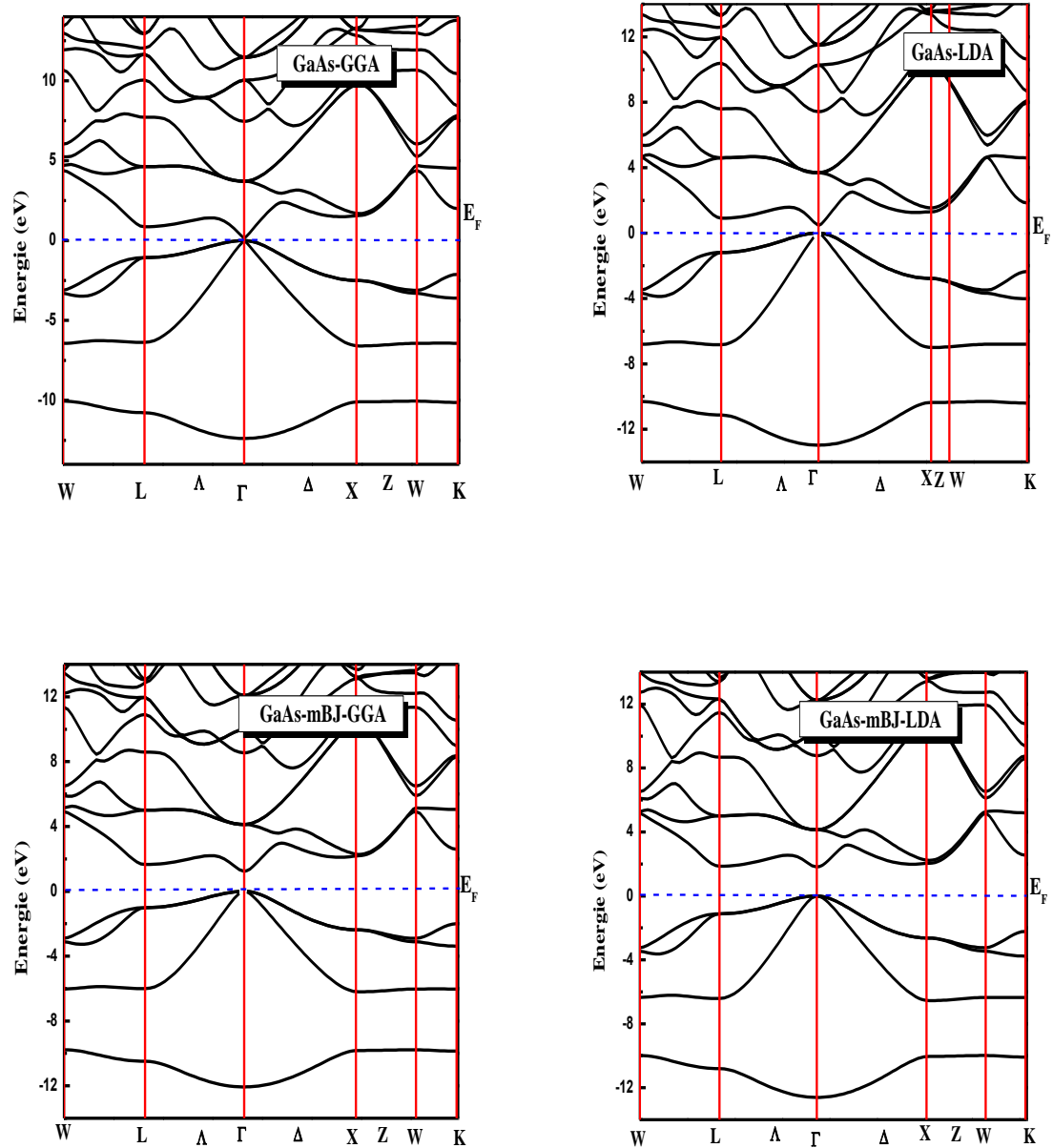
**Figure (III-5) :** première zone de Brillouin d'un CFC Les point de haute symétrie sont indiqués.

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés GaP GaAs GaSb en utilisant les approximations GGA, LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA pour le terme exchange-

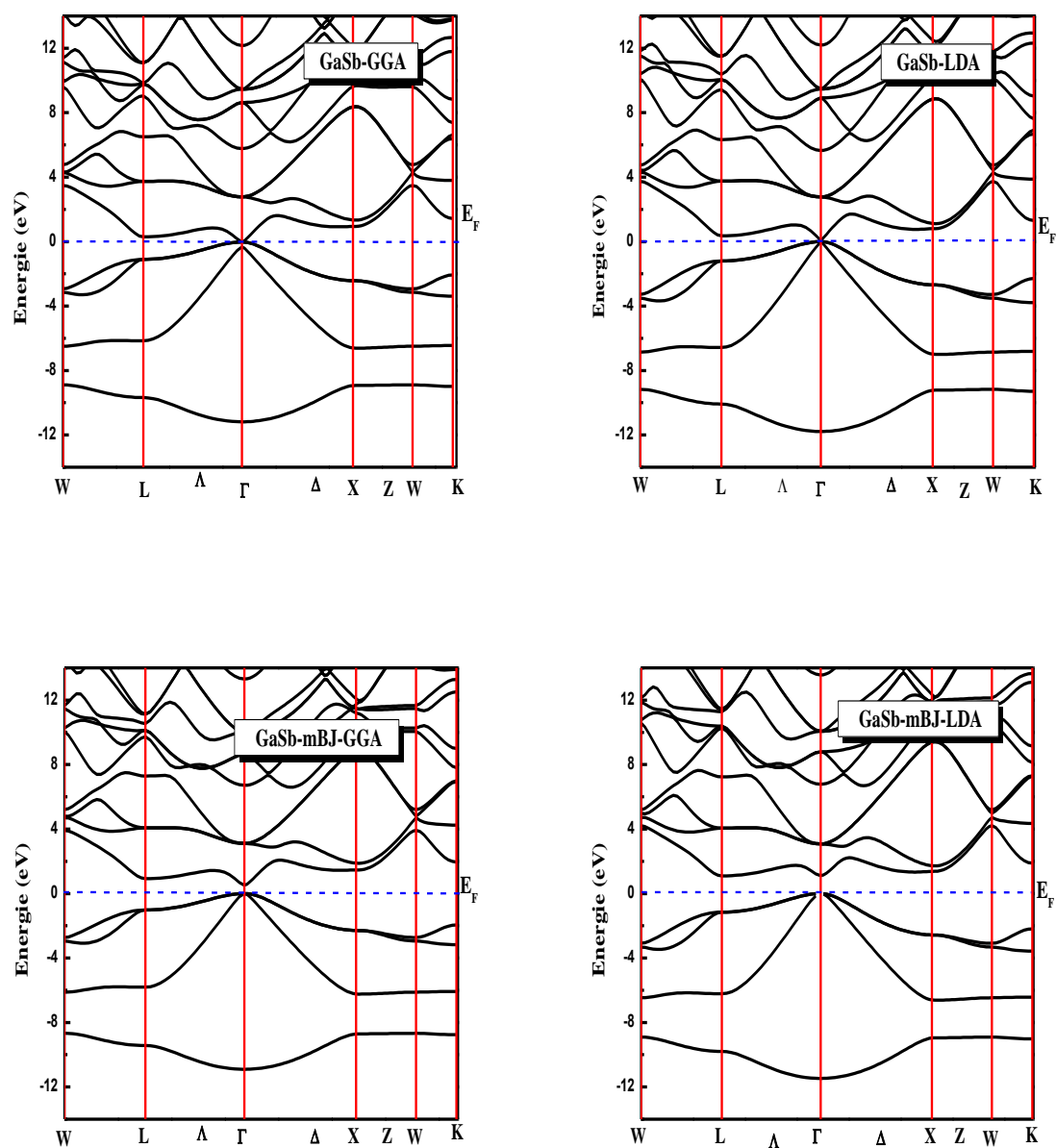
corrélation. Nous avons juste représenté sur la Figure (III-6), (III-7) et (III-8).



**Figure (III-6) :** La structure de bandes de GaP dans les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.



**Figure (III-7) :** La structure de bandes de GaAs dans les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.



**Figure (III-8) :** La structure de bandes de GaSb dans les approximations GGA, LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La Figure (III-6) montre que le comportement pour le composé GaP est semi-conducteur pour les tous l'approximation, montre un gap directe  $E_F^\Gamma$  dans l'approximation GGA déterminé par un minimum de la bande de conduction ( $E_C$ ) située au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence ( $E_V$ ) située au point  $\Gamma$ , avec un gap indirecte  $E_F^X$  dans les approximations LDA. mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La Figure (III-7) montre que le comportement pour le composé GaAs est semi-conducteur avec un gap directe  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  pour les tous l'approximation, déterminé par un minimum de la bande de conduction ( $E_C$ ) située au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin, avec un maximum de la bande de valence ( $E_V$ ) située au point  $\Gamma$ .

La Figure (III-8) La composé GaSb a une propriété semi- conducteur et est appliqué avec une approximation améliorée mBJ. Contrairement à L'approximation généralisée GGA, il n'est pas valable dans les semi- conducteurs.

### III.5.2. Gap énergétique :

Pour avoir une idée générale sur les transitions optiques on a étudié les gaps énergétiques des composes GaP, GaAs, GaSb.

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

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

Composes		$E_g$ (eV)				
		GGA	LDA	mBJ – GGA	mBJ – LDA	Exp
GaP	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	1.53872	–	–	–	2.6 [12]
	$E_{\Gamma}^X$	–	1.44148	2.39175	2.24258	2.23 [12]
GaAs	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	0.13402	0.46485	1.23103	1.80858	1.42 [13]
GaSb	$E_{\Gamma}^L$	–	–	0.51730	–	0.76 [14]
	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	0	0.06699	–	1.09336	0.725 [14]

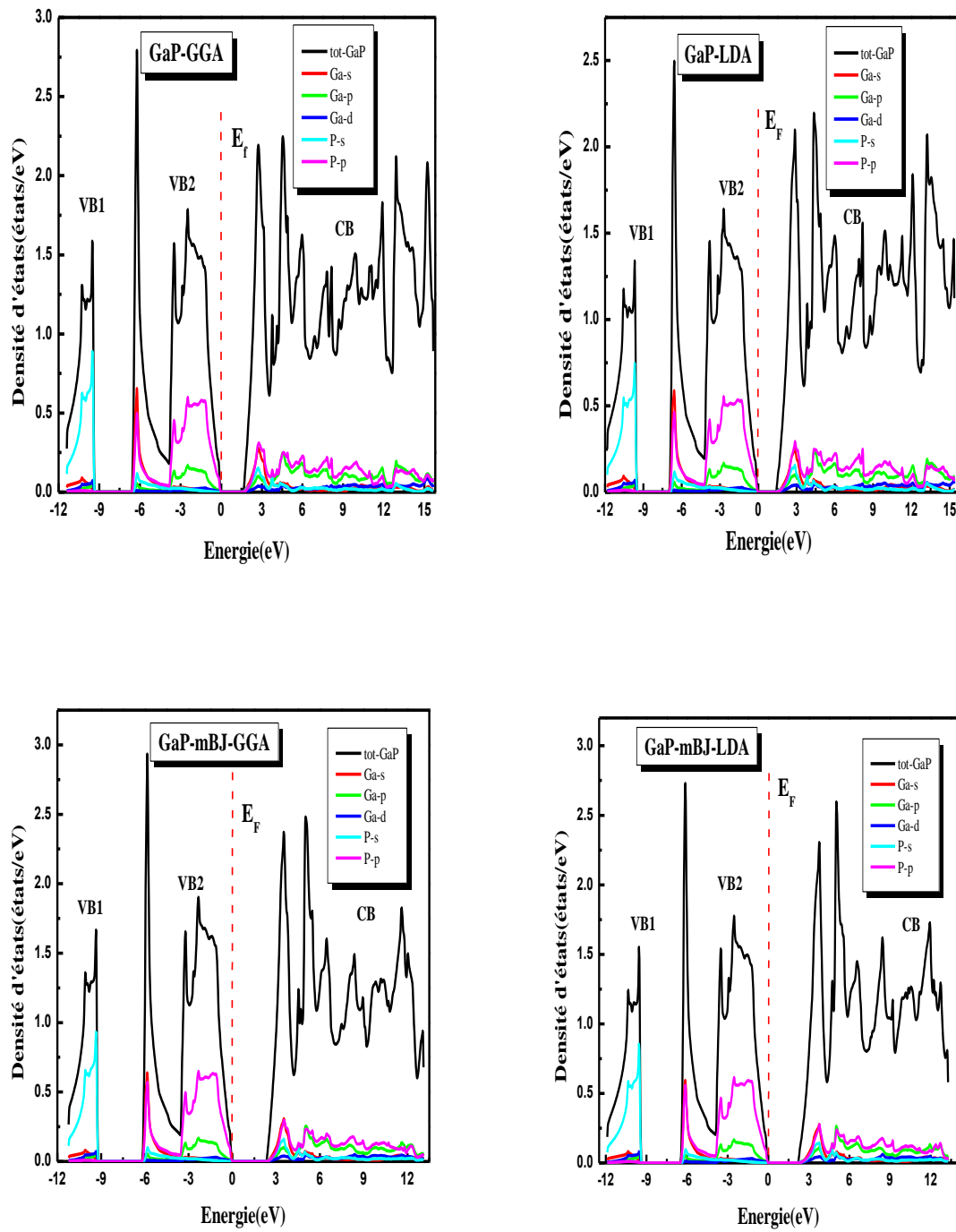
**Tableau (III-4) :** Les valeurs des gaps (eV) pour les composées GaP, GaAs, GaSb, en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ.

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

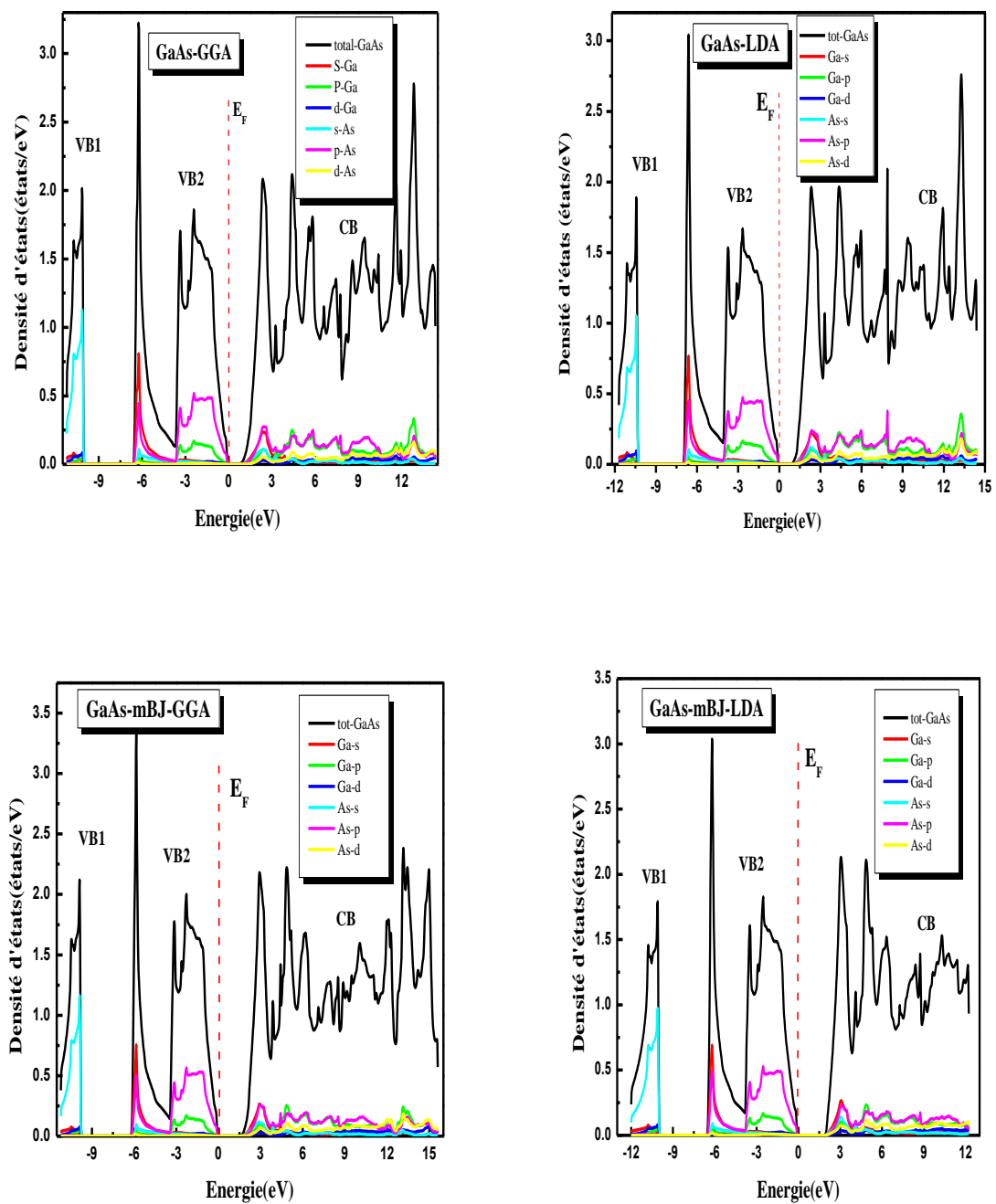
### III.5.3. Les densités d'états totales et partielles (DOS) :

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

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



**Figure (III-9) :** La densité d'états totale et partielle de GaP obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.



**Figure (III-10) :** La densité d'états totale et partielle de GaAs obtenue par GGA, LDA, mBJ-GAA et mBJ-LDA.

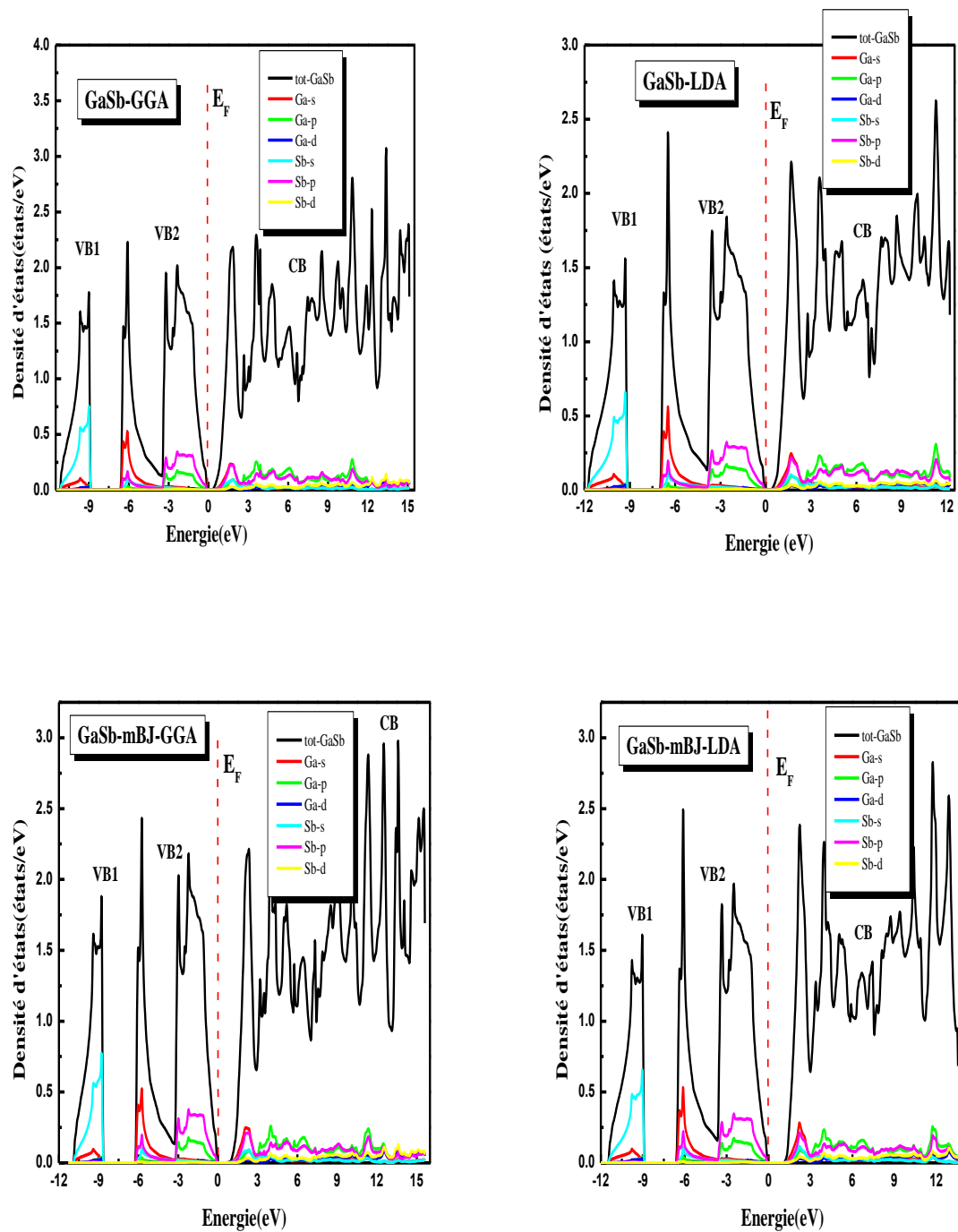


Figure (III-11) : La densité d'états totale et partielle de GaSb obtenue par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La Figure (III-9), représente la densité d'états totale et partielle de GaP calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA :

La bande de valence est divisée en 2 régions séparées par des gaps énergétiques dites VB1 et VB2, avec une bande de conduction nommée CB.

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2 :

- La partie VB1 entre (-11 eV et -9.2 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s du P avec une contribution relativement faible de l'orbitale s et d du Ga.
- La partie VB2 entre (-6.5 eV et 0 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitales s du Ga et l'orbital p du P avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du Ga et l'orbitale s du P.
- La bande de conduction CB entre (2.2 eV et 13 eV), principalement dominée par les orbitales p et s du P avec une faible contribution de l'orbitale s du P et l'orbitale d du Ga.

La Figure (III-10) représente la densité d'états totale et partielle de GaAs calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA :

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2.

- La partie VB1 entre (-11 eV et -9.5 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s du As avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du As et l'orbitale d du Ga.
- La partie VB2 entre (-6 eV et 0 eV), est dominée par la contribution de l'orbitales s du Ga et l'orbital p du As avec une contribution relativement faible de l'orbitale s du Ga et l'orbitale s du As.
- La bande de conduction CB entre (1.5 eV et 15 eV), principalement dominée par les orbitales p du As et l'orbitale p du Ga avec une faible contribution de l'orbitale s du As.

La Figure (III-11) représente la densité d'états totale et partielle de GaSb calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA :

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2.

- La partie VB1 entre (-11 eV et -9 eV) est dominée par une forte la contribution de l'orbitales s du Sb avec une contribution relativement faible de l'orbitale s du Ga.
- La partie VB2 entre (-6 eV et 0 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitales s du Ga et l'orbital p du Sb avec une contribution relativement faible de l'orbitale p du Ga et l'orbitale s du Sb.
- La bande de conduction CB entre (1.2 eV et 15 eV), principalement dominée par les orbitales p et s du Ga et l'orbitale p du Sb avec une très faible contribution de l'orbitale s du Sb.

***Bibliographies du ChapterIII:***

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/ (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett.77, 3865-3868 (1996).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124.221101 (2006).
- [7] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [8] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. USA 30 (1944)244
- [10] James R.Chelikowsky and Marvin L.Cohen ,ab initio pseudopotentials and the sructural properties of semiconductors.UMSI 91/339 December 1991.
- [11] C. kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).
- [12] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USi 30, 244 (1944).
- [13] A.Garcia and M.L.Cohen, Phys.Rev.B 47 (1993) 4215.
- [14] K.Kassali and N.Bouarissa, Solid-State Electron.44 (2000) 501



*Conclusion général*

## Conclusion général :

Ce travail est une contribution à l'étude de propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs du III-V dans la phase zinc blende.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) l'approximation généralisée du gradient GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.

### 1. Propriétés structurales

- Les résultats concernant les propriétés structurales pour les semi-conducteurs III-V GaX (X=P, As, Sb) telles que la constante de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie totale d'équilibre, sont en accord avec les résultats expérimentales et théoriques.

### 2. Propriétés électroniques

- Nous utilisons l'approximation GGA, LDA, mBJ pour calculer les propriétés électroniques.
- Nos calculs de la structure électronique des binaires GaX(X=P, As, Sb) indiquent *correctement* la présence d'un gap direct au point  $\Gamma$ , gap indirect dans la direction (X- $\Gamma$ ) et pour le composé GaP dans la direction (L- $\Gamma$ ) pour le composé GaSb.
- L'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.
- Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales(DOS) de ces composés et nous avons remarqué que les courbes des densités d'états-obtenues par GGA, LDA, mBJ presque similaire, et aussi elles sont justifiées que ces composés se sont des semi-conducteurs.
- Les densités d'état totales et partielles de la phase zinc blende montrent que les bandes de valence sont principalement constituées de états s-Ga et s-(p, As, Sb).

Alors les matériaux GaX(X=P, As, Sb) sont des semi-conducteurs utilisés dans les applications photovoltaïques

## Résumé

Les propriétés structurales et électroniques des composés GaP, GaAs et GaSb 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.

Ces matériaux ont une grande importance dans le domaine de l'électronique.

**Mots clés :** semi-conducteurs ;( FP-LAPW) ; DFT ; mBJ ; photovoltaïque.

## Abstract

The structural properties and electronic of the compounds; GaP, GaAs and GaSb 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. Aconsiderable improvement in the band gap is observed.

These materials are of great importance in the field of electronics.

**Key words:** semiconductors; (FP-LAPW); DFT; mBj; photovoltaic.

## ملخص:

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) قمنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية للمركبات GaP، GaAs و GaS. 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. اما عند استعمال التقريب mBJ بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الاحالات وجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب GGA، LDA وكذا مقارنة بالنتائج التجريبية. هذه المواد تمتلك أهمية كبيرة في المجال الالكتروني.

**الكلمات المفتاحية:** انصاف النواقل ; DFT ; mBJ ; (FP-LAPW) ; الكهروضوئي .