

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : ph /ENR/07/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par :

Benlaitar M'hamed

Choutla Saliha

Intitulé

**Contribution à l'étude des propriétés  
électroniques d'un semi-conducteur ternaire**

Soutenu le /06 /2021 devant le jury composé de:

Salmi Mohamed	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Rapporteur
Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2020/2021**

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À mes parents,

À mes frères,

À mes sœurs,

À toute ma famille

Je tiens à remercier l'ensemble de tous les étudiants

et étudiantes de ma promotion,

En fin je dédie cette mémoire à mes collègues et

Tous ceux qui me sont chers.

Benlaitar M'hamed et Choutla Saliha

# Remerciement

*Ce travail a été réalisé au département de physique.*

*En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir à terme ce présent travail.*

*Je remercie vivement mon Encadreur **Pr. CHARIFI Zoulikha** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.*

*Je veux remercier aussi le président et les membres de Jury pour leur acceptation d'examiner mon travail les **Pr. Salmi Mohamed** et **GHELAB Torkia***

*Je remercie également monsieur **Pr. BAAZIZ Hakim** qui m'a donné le courage pour accéder à cette étape.*

*Je souhaite remercier l'ensemble du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit.*

***Benlaïtar M'hamed et Choutla Salha***

**Introduction générale :**

Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable»

Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO<sub>2</sub>....(Historiquement :La conversion d'une énergie solaire (énergie du photon) en énergie électrique est appelée L'effet photovoltaïque. Ce dernier a été découvert par **Edmonde Becherel [1]**en 1839 qui mit en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle).

L'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent à travers plusieurs filières technologiques.

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs .Connus pour leurs propriétés électronique et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électroniques et optique [2].

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 présente sans conteste le plus grand gisement énergétique. L'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque (PV)[3].Ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Actuellement la technologie la plus utilisée pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin avec un coût de production cher. Pour

atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau à moindre coût et plus performantes.

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

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs II-IV-V<sub>2</sub> tel que ZnX<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (X=Ge, Si).

Ce travail est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons une généralité sur l'énergie solaire. Dans le deuxième chapitre on présente un rappel sur les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité local (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA), et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k[4] qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques, de notre composé. Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivé), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), du composé ZnX<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (X=Ge, Si).

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales et électroniques des chalcopyrites «ZnX<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(X=Ge, Si) ». Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique tel que : photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diode, électroluminescentes, détecteurs ...).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- ✓ Introduction générale passant par citer le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- ✓ le chapitre , décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité local (LDA).
- ✓ Le chapitre , nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques.
- ✓ Le chapitre , Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composés ZnX<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(X=Ge, Si).

- ✓ Le chapitre , résultats et discussion des chalcopyrites ternaires  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ).
- ✓ Finalement, nous terminons par une conclusion générale.

### Références

- [1] E. Becquerel, C. R. Acad. Sci., 9 (1839) 561.
- [2] N. Madani . Mémoire de master , Université Dr.Tahar Moulay de Saida (2013).
- [3] M. Chaouche Thèse Doctorat Université Badji Mokhtar Annaba ( 2018)
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14. 2 Vienna University of Technology, Austria, (2014).

# **Chapitre I**

---

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

---

## I.1 Introduction

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

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Ce pendant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham [2,3].

## I.2. L'équation de Schrödinger :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [4] :

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

Avec :

La fonction d'onde  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

$H_T$  : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

$\vec{R}_I, \vec{r}_i$  : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  dépend aussi des degrés de liberté des

spins électroniques.

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

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

Où  $E$  représente l'énergie 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,  $V_T$

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

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

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

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  $m_e$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.5})$$

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

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{I.6})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{I.7})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

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

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{I.9})$$

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

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{I.10})$$

Système possédant M atome et N électrons le problème à traiter est un problème à (N+M) particule en interaction coulombien. Atitre 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 utilisés sont :

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

### I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons, alors les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux ( $T_n$ ) et l'énergie potentielle noyau-noyau(

$V_{n-n}$ ) devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [5].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

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

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

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{I-13})$$

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

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

En 1928, Hartree[6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants, en tenant compte de cette approximation le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-14})$$

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

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

Avec :

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

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

#### I.5. L'approximation de Hartree – Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [8] montré que la fonction d'onde de Hartree (I.13) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  par un déterminant de Slater [7].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_n(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 16})$$

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

$$E = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R} \dots_i) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \quad (\text{I. 17})$$

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

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi(\vec{r}_1, \dots) dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \psi_k^*(\vec{r}_i) \psi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_k(\vec{r}_j) \psi_l(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \end{aligned} \quad (\text{I. 18})$$

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

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \psi_k^*(\vec{r}_i) \psi_l^*(\vec{r}_j) \psi_k(\vec{r}_i) \psi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{I. 19})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int \frac{\int \psi_k^*(\vec{r}_i) \psi_l^*(\vec{r}_j) \psi_k(\vec{r}_j) \psi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{I. 20})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre les électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme, qui est attractif,

atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même état quantique. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

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

Comme son nom l'indique c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [9] et Hartree-Fock[10]. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [11]. Cependant la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation Dirac [12] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

### I.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT qui s'appliquent à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}$ [13]. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

#### I.6.1.a. Premier théorème :

Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur  $V_{ext}$  statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  [11]. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-21})$$

#### I.6.1.b. Deuxième théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle  $E(\vec{\rho})$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}$ . Pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental [12].

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0$$

$\rho_0$  : La densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  : La fonctionnelle universelle pour n'importe quel système a plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [14].

### I.6.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de Kohn-Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de  $N$  particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes, le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à  $N$  corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.22})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$

s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-23})$$

Où

$T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction

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

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

$V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-24})$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-25})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

Alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-27})$$

**I.6.3. Le cycle auto-cohérent :**

L'équation (I-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (I-1)**. La procédure débute par la définition d'une densité de départ  $\rho_{in}$  (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques  $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$ ) Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (I-28)$$

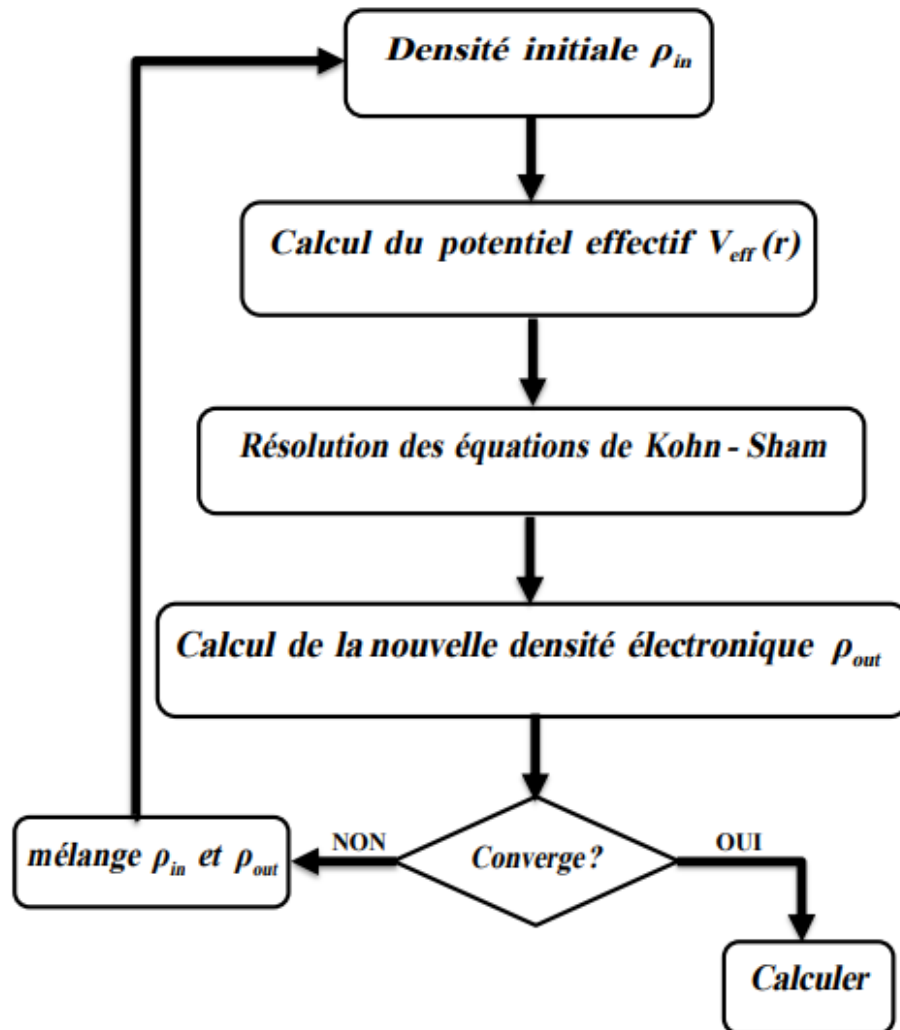
Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I-29)$$

$i$  : représente la  $i^{eme}$  itération .

$\alpha$  : paramètre de mélange .

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (teste convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (I-1)**



**Figure (I-1) :** Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

### I.7. Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués sauf celui d'échange et de corrélation qui présente la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

### I.7.1 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). La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité tout point de l'espace :

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

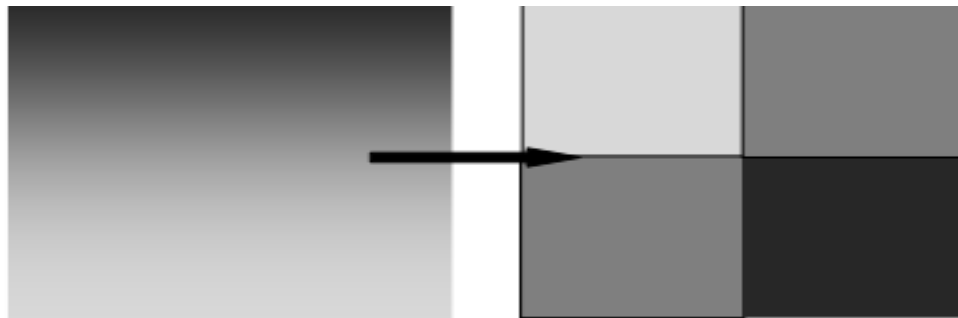
Enfin, le terme

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (I.30) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

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

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

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



**Figure (I.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 [16]

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

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

L'approximation du gradient généralisé (GGA Généralise Gradient Approximation ) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{XC}$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [17]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{XC}$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.33)$$

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

### I.7.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [18], a été récemment publiée par Tran et Blaha[19]. Il s'agit du potentiel mBJ (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k. Tran et Blaha[20] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [21] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-a-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous estimées. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha[22] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (I.34)$$

Avec :

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

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

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

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [23] 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 :

$$b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi\rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.35})$$

Dans l'équation (I.36),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$  [22] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.36})$$

$\alpha$  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 [22].

### Références :

- [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] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87. 457 (1927).

- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] B. E. Mellander, Phys.Rev. B 26, (1982) 5886.
- [8] S. Hull and D. A. Keen : Phys. Rev. B 59, (1999) 750.
- [9] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [10] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [11] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc. 26,376(1930).
- [12] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138.140 (1965).
- [15]** J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 .3865. (1996)
- [16] P. A. M. Dirac, “ Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [18]** J. C. Slater, Phys. Rev. 81-385(1951)
- [19]** F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [20]** J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [21]** O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)
- [22]** A. D. Becke and E R Johnson, J. Chem. Phys. 124 -221101(2006).

# **Chapitre II**

---

## **La méthode des ondes planes augmentées linéarisées**

**(FP-LAPW)**

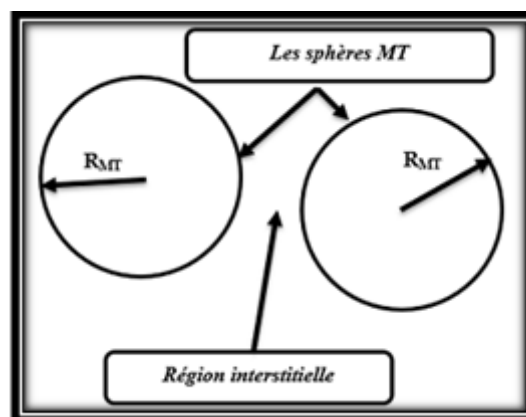
---

## II.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-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) [1-2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2-3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

En 1937, Slater a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [6]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisé en deux régions illustrées sur la **Figure (II-1)**



**Figure(II-1) :** Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

⇒ La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement, selon une symétrie sphérique dans des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon  $R_{MT}$ .

⇒ La deuxième est la région entre les atomes, ou le potentiel est considéré presque constant.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

⇒ à l'intérieure de la sphère de rayon  $R_{MT}$ , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.

⇒ Des ondes planes dans la région interstitielle.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où :

$R_{MT}$  : Le rayon de la sphère.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire.

$A_{lm}, C_G$  : Les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : sont les harmoniques sphériques.

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

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

Avec :

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

$E_l$  : 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 [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Et  $U_1, U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que :

⇨ Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

⇨ Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et demoins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

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

Avec :

$j_l$  : La fonction de Bessel.

$R_{MT}$  : est le rayon de la sphère.

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

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variation elle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes plusieurs modifications ont été apportées à la

méthode APW notamment celles proposées par Koelling [7] et Andersen [8]. La modification consiste 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 **FP-LAPW**.

### II.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode **APW** développée par Andersen [5] Koelling et Arman [7].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l Y_{lm}$  et leurs dérivées  $U_l^* Y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec  $E_l$  fixe et la fonction  $U_l^*$  doit satisfaire la condition suivante [9] :

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

Les fonctions radiales  $U_l^*$  et  $U_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [10], ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (II.6)$$

Où :

$\beta_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [11] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l^*(r) + O(E - E_l)^2 \quad (II.7)$$

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

La méthode **FP-LAPW** assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions **FP-LAPW** forment une bonne base permettant, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. 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**.

### II.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode **LAPW** est réduite à la méthode **APW**. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode **LAPW** dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases **LAPW** conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [13].

### II.3.2. Détermination des fonctions de base :

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

1- La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $U_l^*(r)$ .

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

fonctions radiales relativistes.

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires  $l_{\max}$  et pour la représentation du coefficient  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{MT}$  tels que :  $R_{MT} \cdot G_{\max} = l_{\max}$  ce qui est réalisé en pratique [14].

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

- ✓ Les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**. Alors que dans la méthode **APW** il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode **APW**.

#### II.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $El$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $El$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $El$  peut s'avérer insuffisant. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- \* L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- \* L'utilisation d'un développement en orbitales locale [15].

##### II.5.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (II.2). Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-

cœur où un ensemble de  $E_i$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode **LAPW**, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $U_l^*$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [16].

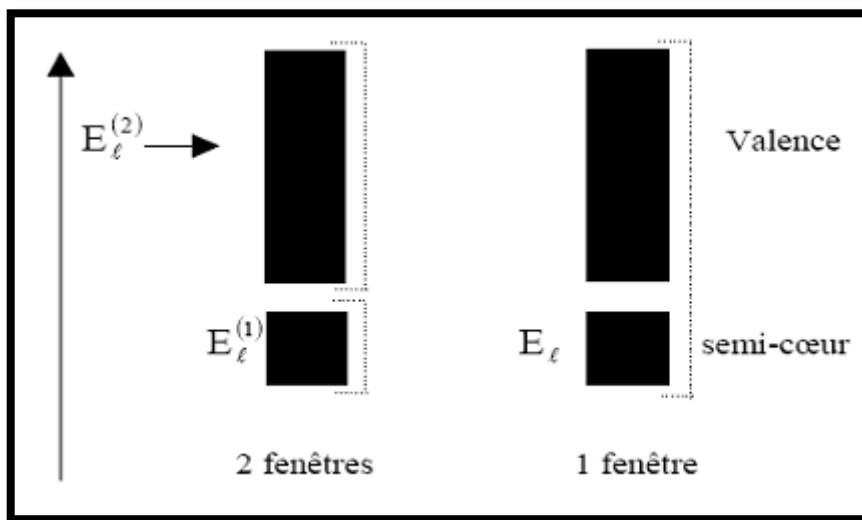


Figure II.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### II.5.2.Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode **LAPW** en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie Singh [17] a donné ces orbitales notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

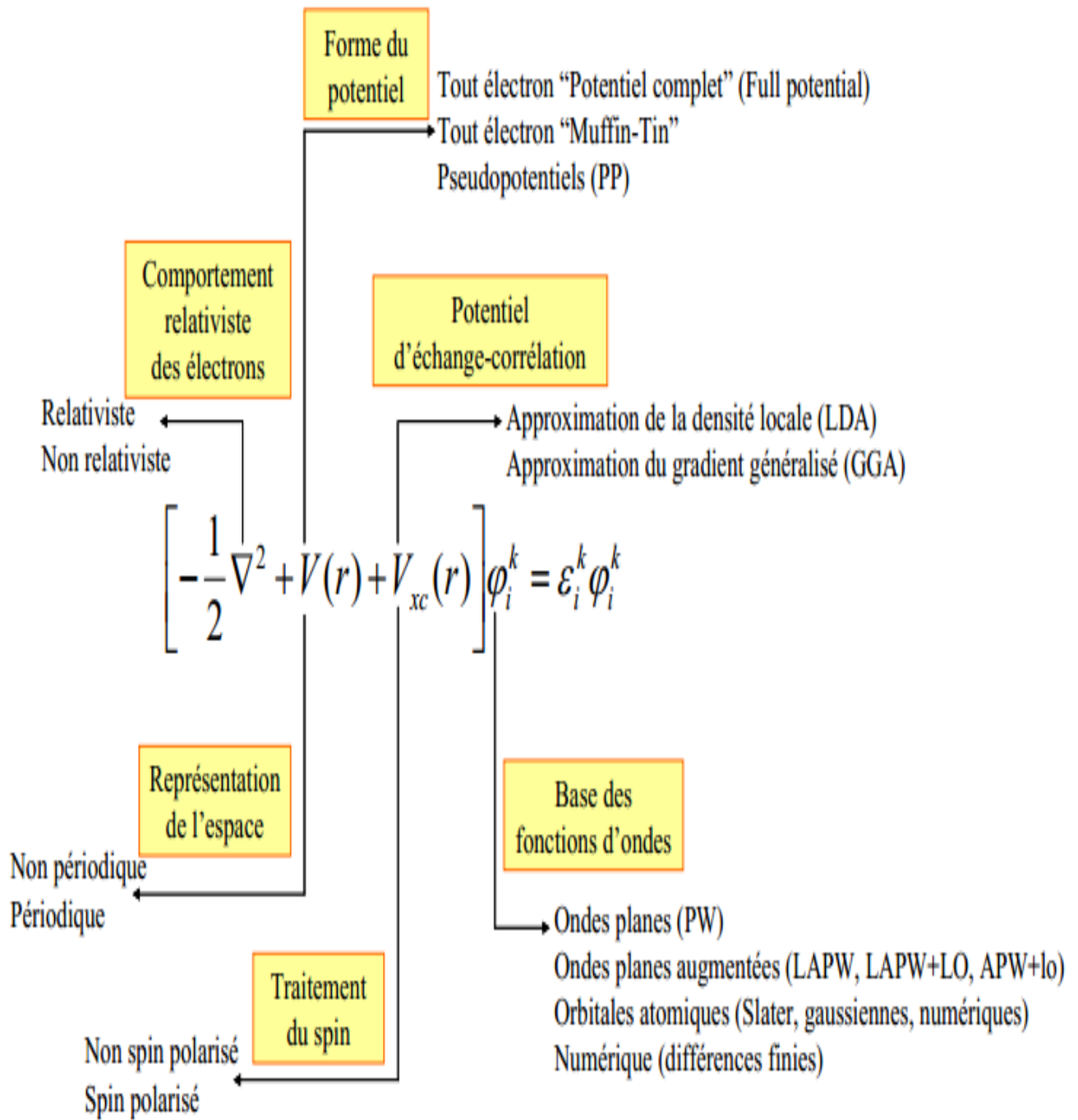
$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode **LAPW** est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode **LAPW** dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.5.3.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[18] 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 variation elle 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.3** : Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité

**II.6. Code de calculs Wien2k :**

Le code **Wien2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [19]. Il a été développé. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k). Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant la Figure (II-3).

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

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

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

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

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

**LAPW1** : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

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

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

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

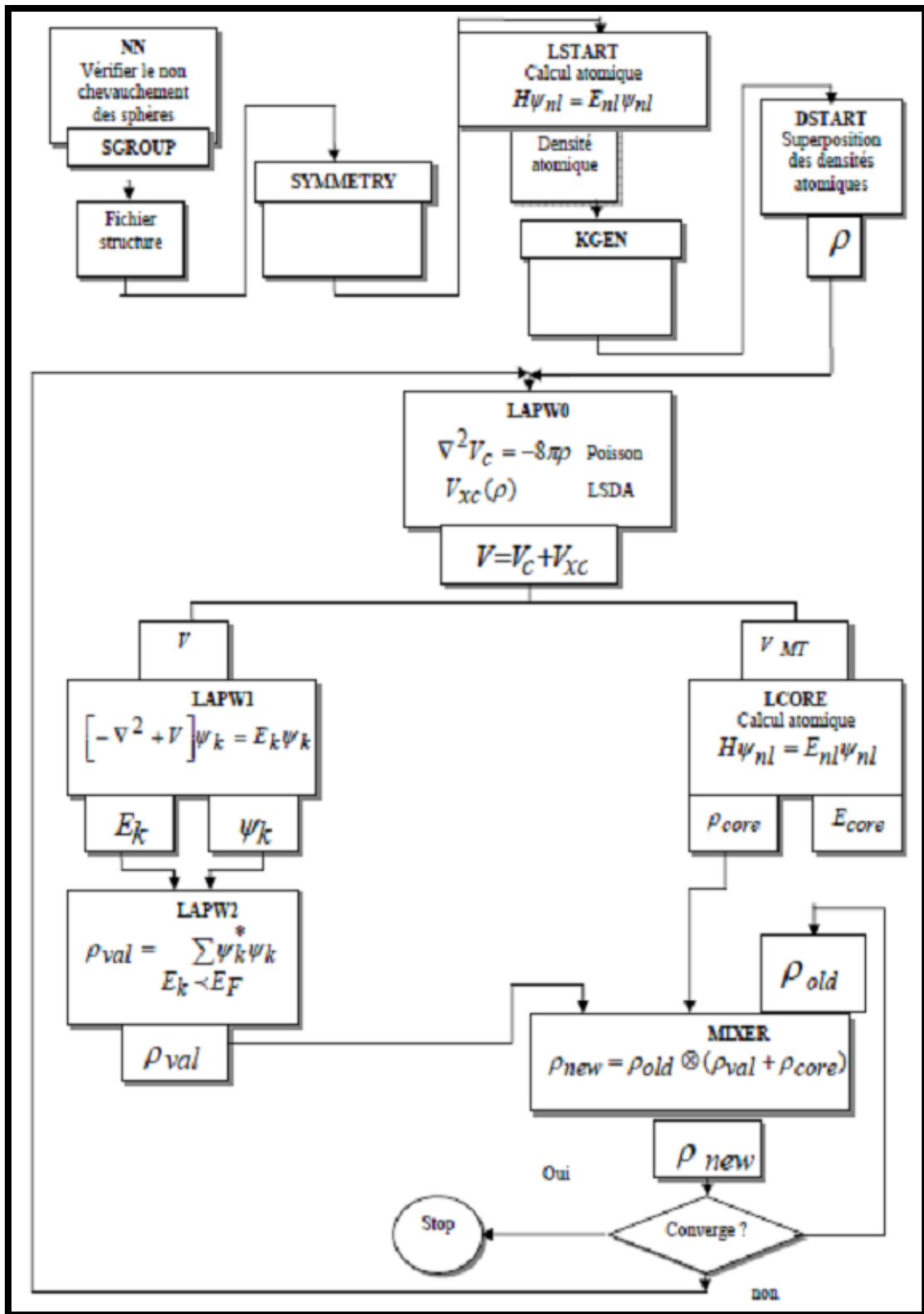


Figure II.4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

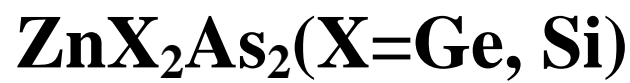
## Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] O. Andersen, Phys. Rev. B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [6] J. Slater, Adv .Quantum .Chem, vol. 1, p. 35,(1964).
- [7] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5,2041(1975)
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [9] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi- conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004).
- [10] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4. (2002).
- [12] D.J. Singh,Phys.Rev. B44,7451(1991).
- [13] S. Goedecker, K.Maschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [14] C. SIFI. Thèse Doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [15] D. Singh, L. NORDSTRÖM Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition, (2006).
- [16] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [17] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [18] E. Sjösted , L.Nordström and D.J.Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

# **Chapitre III**

---

## **Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composés**



### III.1. Introduction :

L'énergie solaire est une source d'énergie attractive, elle ne produit pas d'émissions nocives. Le rayonnement solaire reçu par la terre représente plus de 10000 fois la consommation mondiale. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une part importante de nos besoins énergétiques futurs. Parmi plusieurs matériaux utilisés pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, le composé  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ) de la famille II-IV<sub>2</sub>-V<sub>2</sub> est un nouveau type et un excellent candidat pour remplacer les absorbeurs actuellement utilisés dans la fabrication des cellules solaires en couche mince, tels que le Si,  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ).

Les sources d'énergie jouent un rôle très important dans le développement de l'humanité, 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 solaires thermiques (chaleur) :
  - Les capteurs solaires thermiques
- Système solaire photovoltaïque (électricité) :
  - Panneaux ou modules photovoltaïques

### III.2. Énergies solaires :

#### 1.2.1. Le soleil :

Sur le plan cosmogonique le soleil est une étoile quelconque dont ni les propriétés physiques ni la position ne la distinguent des milliards d'autres étoiles formant la Galaxie. Sur le plan humain cette étoile a une importance primordiale puisque sans elle la vie n'existerait pas sur terre. Le tableau suivant montre quelques caractéristiques principales du soleil :

<i>Caractéristique</i>	<i>Valeur</i>
<i>Masse</i>	$1,989 \times 10^{30} \text{ Kg}$
<i>Diamètre</i>	$1,392 \times 10^9 \text{ m}$
<i>Masse volumique moyenne</i>	$1410 \text{ Kg m}^{-3}$
<i>Puissance rayonnée</i>	$3,83 \times 10^{26} \text{ W}$
<i>Température superficielle</i>	$5770 \text{ K}$

**Tableau III.1:** *Caractéristiques principales du soleil* [2].

La structure du soleil est schématisée sur la figure (I.1). On distingue quatre zones particulières; le noyau, la photosphère, la chromosphère et la couronne [2]:

❖ Le noyau : c'est le cœur du soleil, sa température est très élevée ( $15 \times 10^6 \text{ K}$ ) ainsi que sa pression ( $2 \times 10^{11} \text{ bars}$ ) et sa densité ( $\sim 105 \text{ Kg m}^{-3}$ ), on note que cette dernière Diminuant avec l'éloignement au centre.

Le soleil est composé chimiquement [3] de 70 % d'hydrogène et d'environ 28 % d'hélium et le 2 % restant étant mélange de plus de 100 éléments, soit pratiquement tous les éléments chimiques connues. La distance terre-soleil est égale en moyenne et approximativement à [2]  $150 \times 10^6 \text{ Km}$ ; cette distance est si grande que sa lumière nous parvient [3] 8 minutes après avoir été émise.

### III.2.2. L'énergie solaire photovoltaïque :

Le mot « **photovoltaïque** » est la combinaison de deux mots : « **photo** », mot d'origine grecque qui signifie lumière : et « **voltaïque** », qui vient de « volt » et représente l'unité utilisée pour mesurer le potentiel électrique.

La conversion photovoltaïque [4] est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. L'élément de base dans cette conversion est la cellule solaire.

Les systèmes photovoltaïques sont basés sur les cellules pour convertir les radiations solaires en électricité.



**Figure III.1 :** Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont des dopants du silicium

- L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Edmond Becquerel (1788-1878) en 1839. Il plaçait deux électrodes enrobées de platine dans un récipient avec un électrolyte et a déterminé un courant circulant entre elles (Figure I-1-a), Becquerel a constaté que l'intensité du courant a changé lorsqu'il est exposé à la lumière. Il s'agissait de l'effet photovoltaïque externe,
- En 1873, l'ingénieur britannique Willoughby Smith et son assistant Joseph May ont découvert que le semi-conducteur sélénium a changé sa résistance lorsqu'il est exposé à la lumière. Il s'agissait de l'effet photovoltaïque interne, dans lequel les électrons sont arrachés par la lumière et devenus donc des porteurs de charge libres dans le semi-conducteur.
- En 1883, l'inventeur américain Charles Frits construit un petit "Module" de cellules de sélénium en les couvrant avec une très mince électrode d'or, d'une superficie d'environ 30 cm<sup>2</sup> en obtenant un rendement de conversion d'environ 1%,
- En 1904, Albert Einstein (1879-1955) expliqua la théorie de cet effet,
- Au même temps et dans le même domaine, il y avait d'autres avancées technologiques : En 1916 le chimiste polonais Jan Czochralski a découvert le processus de croissance cristalline (qui prend son nom), il est devenu donc possible de produire des monocristaux semi-conducteurs de haute qualité,
- En 1949, William B. Shockley (1910–1989) a établi la théorie de la jonction PN[5] et a lancé les bases théoriques des cellules solaires utilisées aujourd'hui,
- Le 17 Mars 1958, Le premier emploi aérospatial de l'énergie photovoltaïque était par le satellite artificiel américain Vanguard,
- Dans les années 1960, le développement en photovoltaïque était très avancé en utilisant des nouveaux matériaux semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium (GaAs),

### III.3. La cellule solaire :

#### III.3.1. Généralités :

Une cellule photovoltaïque (PV) fonctionne selon le phénomène physique appelé « *effet photovoltaïque* » établissant une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée peut alors varier entre 0,3V et 0,7 V en fonction du matériau utilisé et de sa disposition ainsi que de la température et du

vieillessement de la cellule [6]. La figure III.2 illustre un exemple de cellule PV en silicium.

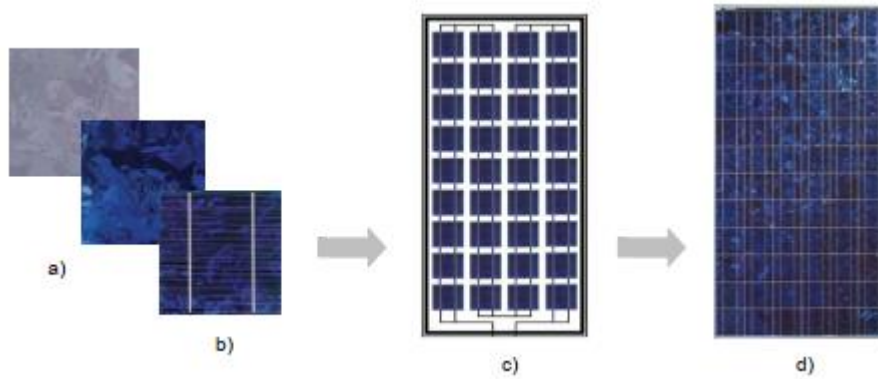


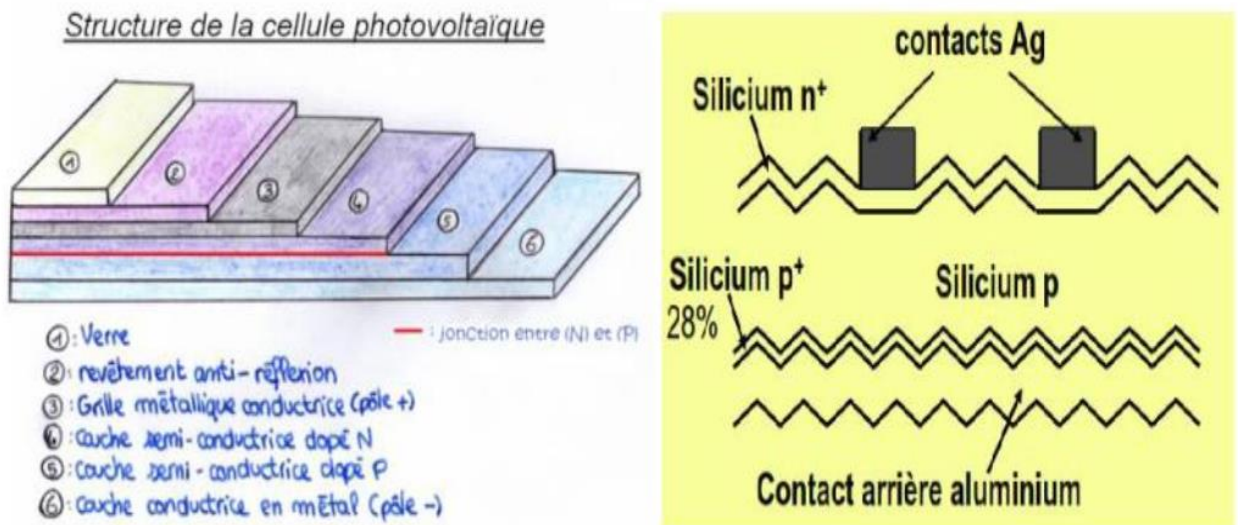
Figure III.2: Exemple de cellule et de module photovoltaïque en silicium  
 a) Plaquettes sans connectique, b) Cellule PV élémentaire, c) Générateur photovoltaïque,  
 d) Photo d'un générateur PV poly-cristallin commercial.

Si une cellule (sous éclairage) n'est pas connectée à un circuit extérieur elle présente une tension nommée tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) fortement dépendante de la température. D'autre part, le courant maximal PV est atteint lorsque les bornes de la cellule sont court-circuitées. On parle alors de courant de court-circuit noté  $I_{cc}$  dépendant fortement du niveau d'éclairage noté  $E$ .

### III.3.2. Structure de la cellule solaire :

Une cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs couches. On trouve au centre de cette cellule, une couche avec porteurs de charges libres négative (N) en contact avec une autre couche avec porteurs de charges libres positives (P). De part et d'autre du cœur de la cellule, on a une couche conductrice (K) autrement dit une grille métallique, puisqu'il faut que cette couche soit conductrice et ne subisse pas des phénomènes de corrosion. On a donc une couche qui sert de cathode (pôle +) recouvrant la couche semi-conductrice dopée N et une couche qui joue le rôle de l'anode (pôle-) en dessous la couche semi-conductrice P.

Aussi le matériau semi-conducteur est réflecteur, on place donc un revêtement anti-réflexion sur le dessus de la cellule. Enfin on trouve une couche de verre qui protège la cellule. Ces couvertures de protections sont indispensables car la cellule est très fragile. L'épaisseur totale de la cellule est de l'ordre du millimètre. Pour finir, on relie les cellules entre elles, constituant alors le panneau solaire, afin d'obtenir une puissance suffisante.



**Figure III.3:** Structure de la cellule photovoltaïque

### III.3.3. Principe général du fonctionnement d'une cellule solaire :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif semi-conducteur généralement à base silicium.

Elle est réalisée à partir de deux couches, une dopée P et l'autre dopée N créant ainsi une jonction PN avec une barrière de potentiel. Lorsque les photons sont absorbés par le semi-conducteur, ils transmettent leur énergie aux atomes de la jonction PN de telle sorte que les électrons de ces atomes se libèrent et créent des électrons (charges N) et des trous (charges P). Ceci crée alors une différence de potentiel entre les deux couches. Cette différence de potentiel est mesurable entre les connexions des bornes positives et négatives de la cellule [7].

La structure d'une cellule photovoltaïque est illustrée dans la figure III.4 ci-dessous.

La conversion photovoltaïque est basée sur trois principes:

- L'absorption du maximum de l'énergie lumineuse (photons),
- La conversion, de cette énergie absorbée, en charges électriques libres,
- La collecte sans perte de ces charges dans un circuit électrique extérieur .

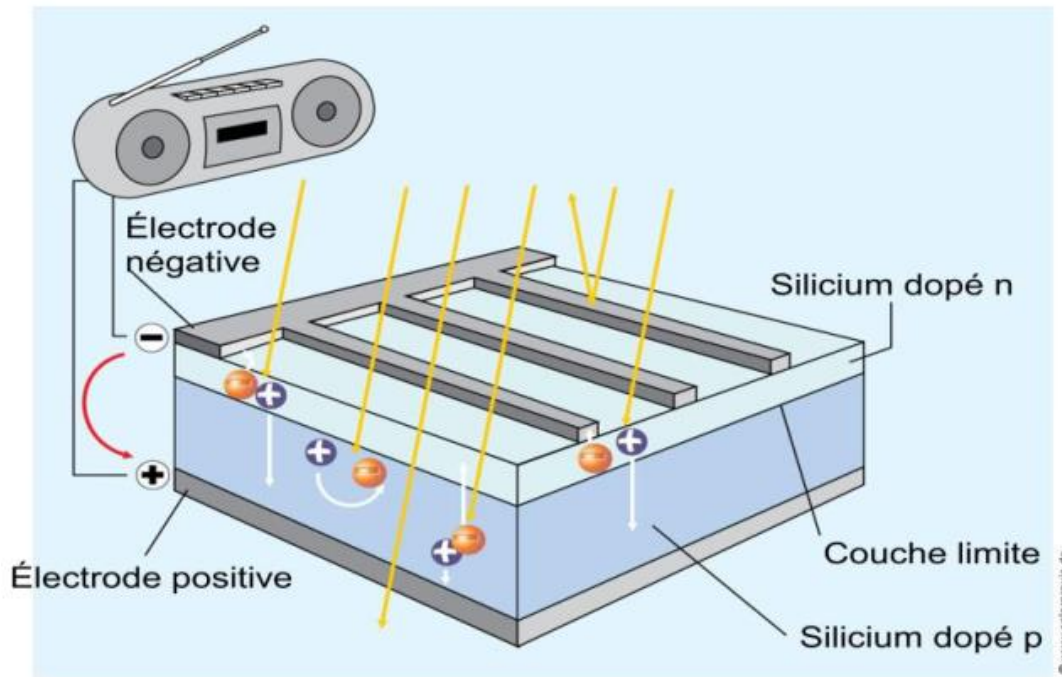
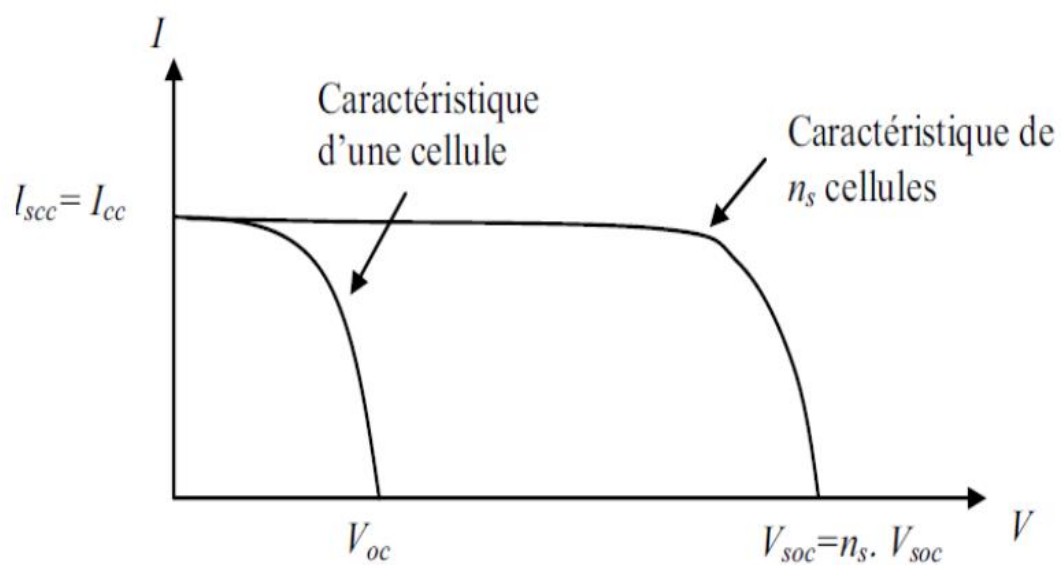


Figure III.4. Structure d'une cellule photovoltaïque.

### III.3.4. Caractéristiques électriques:

#### III.3.4.1. en série :

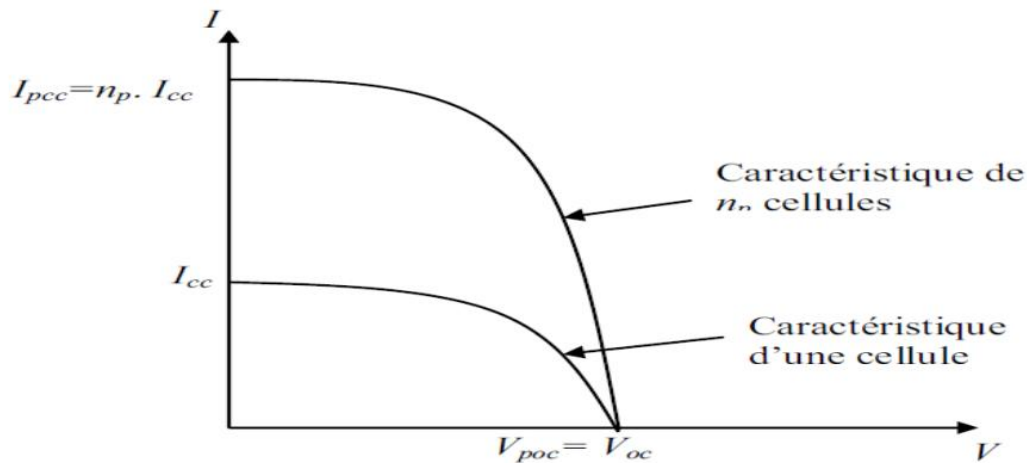
L'association en série des photopiles délivre une tension égale à la somme des tensions individuelles et un courant égal à celui d'une seule cellule



**Figure III-5 :** Caractéristique résultante d'un groupement série de  $n_s$  cellules identiques.

### III.3.4.2. 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 [8].



**Figure III-6 :** Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de  $n_p$  cellules identiques.

### III.3.5. Les différents types de cellules solaires :

Il existe différents types de cellules solaires, et chaque type de cellules a un rendement et un coût qui lui est propre. Cependant, quel que soit leur type, leur rendement reste assez faible: de 8 à 23% de l'énergie qu'elles reçoivent. Il existe trois principaux types de cellules à l'heure actuelle:

#### III.3.5.1. Les cellules monocristallines:

La cellule solaire de silicium monocristallin est constituée d'un grand monocristal de silicium pur. Ce monocristal est le plus souvent fabriqué suivant la méthode de Czochralski. Cette méthode consiste d'abord en la fonte de silicium semi-conducteur de grande pureté (ayant seulement quelques ppm d'impuretés) dans un creuset à 1425 degrés Celsius. Pendant ce procédé de fonte, des atomes d'impuretés agissant comme dopants tels que le bore (pour le semi-conducteur de type p) ou le phosphore (pour le semi-conducteur de type n) sont ajoutés au silicium fondu pour doper le silicium ; pour des cellules PV le dopant préféré est le bore. La deuxième étape consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau (Si) fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est suspendu au-dessus du liquide et est tenu par une tige. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation

cristalline au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner<sup>1</sup>. Les gradients de température, la vitesse d'extraction et la vitesse de rotation doivent être contrôlés avec précision. Le résultat est ainsi un monocristal, cylindrique de grande taille. Le procédé de fonte a besoin à la fois d'une atmosphère inerte (par exemple l'argon) et d'une chambre inerte (par exemple quartz). Les inconvénients du procédé de fonte classique sont la basse vitesse de production et les coûts de production car ce procédé est un grand consommateur d'énergie. En outre le lingot doit être scié afin de produire le disque mince à partir duquel on fabrique la cellule solaire. Ce procédé est long et en outre a comme conséquence la perte de matériau précieux. Beaucoup d'efforts de R&D sont entrepris par l'industrie du PV afin d'améliorer le procédé de fabrication[9]. L'aspect du monocristal de silicium est en grande partie noir (voir figure 7).

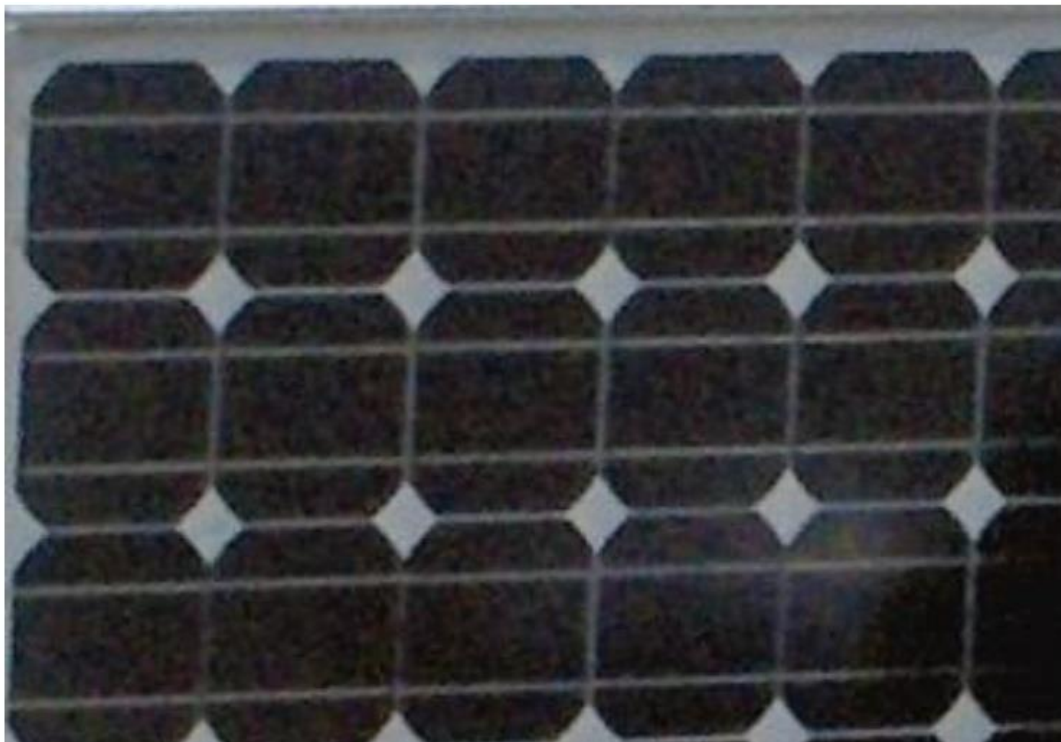


Figure **III.7** : Module Monocristallin de silicium

### III.3.5.2. Les cellules polycristallines:

Le silicium polycristallin est très proche des modules monocristallins. La même théorie concernant le fonctionnement de la cellule s'applique ; la principale différence est le procédé de fabrication. Les cellules Poly-Si sont fabriquées avec du Si fondu pur dans un moule de section carrée ; le refroidissement est une étape essentielle parce qu'il détermine la grosseur du grain et la distribution des impuretés. Les lingots obtenus sont coupés en barres avec une section transversale de 15.6cm x 15.6cm ; finalement ils sont sciés pour obtenir les disques minces. Ce procédé de fabrication donne une structure cristalline multi-grain. Comparé au Si monocristallin, la structure

est moins idéale ayant pour résultat une perte d'efficacité de conversion d'environ de 1% comparé à du mono-Si [10], mais cet inconvénient est surmonté par des coûts inférieurs de production. Un deuxième avantage est l'agencement des cellules qui sont rectangulaires, comparé au « pseudo-carré » du mono-Si ; ainsi ils peuvent être agencés de façon optimisée dans les modules PV. L'aspect du poly-Si est distinctement bleu (voir la figure 3) dû à l'absorption manquante des photons de plus haute énergie. En fait, ces photons de haute énergie de la partie supérieure du spectre visible sont réfléchis et ne sont pas absorbés.



Figure III.8 : Module de silicium poly cristallin

En conclusion, il n'y a qu'une différence mineure entre les cellules poly-Si et celles mono-Si en termes de performance, d'efficacité de conversion et de coûts ; en outre, d'autres caractéristiques sont également souvent à retenir comme la durée de vie et la garantie.

Finalement, les facteurs tels que la disponibilité et la réputation du constructeur peuvent jouer un rôle tout aussi important.

### III.3.5.3. Les cellules amorphes et film minces:

Les cellules solaires en film mince sont également souvent appelées cellules solaires de nouvelle génération [11]. Nous trouvons dans cette catégorie les cellules amorphes en Si, en CdTe et les cellules CIGS. CIGS signifie : Cuivre Indium Gallium Selenide. L'avantage énorme de ces cellules se situe dans le fait que très peu de matériau est nécessaire pour leur fabrication. Les procédés de fabrication permettent de fabriquer des relativement grandes surfaces soit sur des substrats flexibles soit sur des substrats rigides ; grâce à ces propriétés, une fabrication à bas coût pour la production de cellules PV est envisageable. En fait, les matériaux de film mince peuvent absorber

très efficacement des photons (le coefficient d'absorption est jusqu'à 100 fois plus élevé comparativement au Si mono- ou polycristallin). Par conséquent, ils ont besoin seulement d'une épaisseur de quelques microns comparée à l'épaisseur d'environ 200 $\mu$ m exigée pour les cellules Si mono- ou le polycristallin.

### a-Cellules de film mince de CdTe :

Les cellules de film mince de CdTe se sont développées très rapidement ces dernières années. Les raisons sont les suivantes : (1) les procédés de fabrication sont au point, (2) leur compétitivité en termes de coût, et (3) leur efficacité de conversion élevée. Pour l'instant, les cellules de film mince de CdTe dominent l'industrie PV du film mince. Les modules PV films minces commerciaux atteignent une efficacité de conversion jusqu'à 12,6% [11]. Le CdTe possède un intervalle de bande direct de 1.45eV et répond bien au spectre d'émission solaire.

Des techniques de fabrication à bas coûts ont été développées afin de réaliser ces modules.

Les étapes principales de fabrication sont récapitulées (voir également la figure 5) ci-dessous : Une surface en verre est couverte d'un film de SnO<sub>2</sub> dopé par du fluor ; le rôle du film SnO<sub>2</sub> est double : la faible épaisseur du film optimise le contact avec le verre sans absorber trop de photons et sur la partie supérieure du film, il permet de récupérer les électrons (il agit en tant qu'électrode). Suit une couche tampon de CdS (100 nm). Ensuite la couche de CdTe active ayant une épaisseur 3 à 7 $\mu$ m est ajoutée en tant qu'absorbant de photons. Sur la face postérieure, une électrode de contact est ajoutée pour compléter le dispositif. La figure 9 ci-dessous montre une section transversale de cellule de film mince de CdTe.

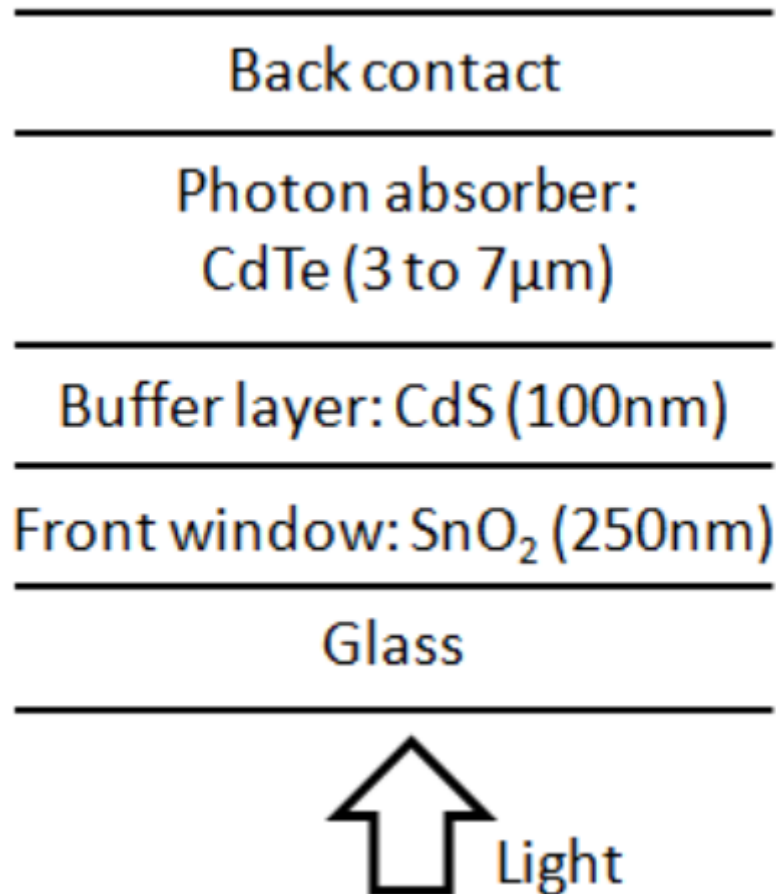


Figure III.9 : Vue en coupe schématique d'une cellule de film mince de CdTe

Une efficacité de conversion élevée, un dispositif stable dans le temps et une production en chaîne ont fait en sorte que le développement des cellules de film mince de CdTe s'est accéléré. Cependant, l'utilisation d'un matériau toxique (Cd) exige une attention particulière pendant la production des cellules aussi bien que pendant la phase de recyclage à la fin de leur vie. Afin de s'affranchir de ce matériau toxique, d'autres matériaux de film mince sont étudiés : Ce sont des cellules de film mince de CIGS et des Cellules en silicium amorphes.

### **b-Cellules de film mince de CIGS :**

Les cellules solaires en CIGS se trouvent dans la catégorie des cellules de film mince.

Comparé à d'autres types de cellule de film mince, les cellules solaires de CIGS sont considérées comme très prometteuses. En fait, leur efficacité de conversion est proche de l'efficacité de conversion des cellules Si polycristallin. La figure 6 montre la vue en coupe d'une cellule de CIGS. À partir de la face postérieure, une couche de molybdène est déposée sur un substrat en verre. La prochaine couche comprend l'absorbant de photon qui est un alliage de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (Di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium). L'épaisseur de cette couche est d'environ 2 $\mu$ m et elle est fabriquée par évaporation sous ultravide à une température

de 550°C. La substitution du In par du Ga permet le réglage de la bande d'énergie interdite (entre 1eV et 1.7eV). Ensuite une couche tampon de CdS ou ZnS de type N avec une épaisseur d'environ 50nm est ajoutée. Elle permet d'optimiser les interfaces entre l'absorbant CIGS, la couche non-dopée d'i-ZnO, et la couche supérieure de type n (ZnO Al) qui forme le contact. Ces trois couches supérieures sont transparentes afin de permettre le passage des photons vers la couche d'absorbant.

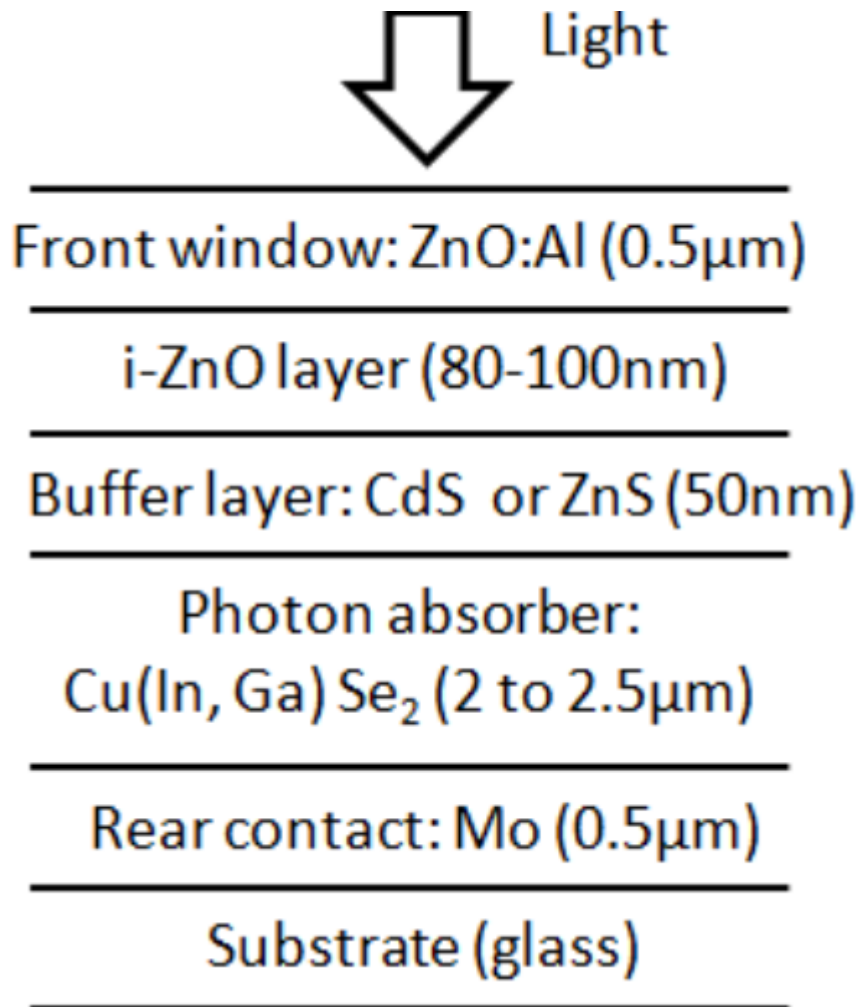


Figure III.10 : Vue en coupe schématique d'une cellule de film mince de CIGS

### C-Cellules de silicium amorphe:

Le silicium amorphe (a-Si) est la forme non cristalline du silicium. Des panneaux de silicium amorphe sont fabriqués en utilisant le procédé par dépôt chimique en phase vapeur pour créer une couche mince de matériau de silicium d'environ 1 µm

d'épaisseur déposé sur un matériau de substrat tel que le verre ou le métal. Le principal avantage ici est la possibilité de déposer le silicium amorphe aux températures très basses. La structure de base consiste en l'empilement successif de trois couches : p-i-n. Au sein de la cellule p-i-n se trouve un champ électrique qui accélère les porteurs de charge créés par les photons absorbés ; en fait, le silicium amorphe a une mobilité très faible d'environ  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [12] comparé à la mobilité de plus de  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour le silicium monocristallin. Un inconvénient majeur des films minces amorphes de silicium est la dégradation significative de leur efficacité de conversion une fois exposés au soleil (d'environ 15 à 35%). La stabilité peut être améliorée en utilisant des couches plus minces. Cependant, en faisant ainsi, l'absorption de la lumière sera réduite aussi bien que l'efficacité de conversion des cellules. Une solution consiste en l'utilisation de l'assemblage de deux, voire trois couches contenant des cellules de p-i-n empilées les unes sur les autres (Figure 7). Elles sont séparées par des jonctions minces de tunnel (non affichées sur la figure 7). Chaque couche de cellules p-i-n possède une composition atomique particulière afin d'ajuster le domaine d'énergie.

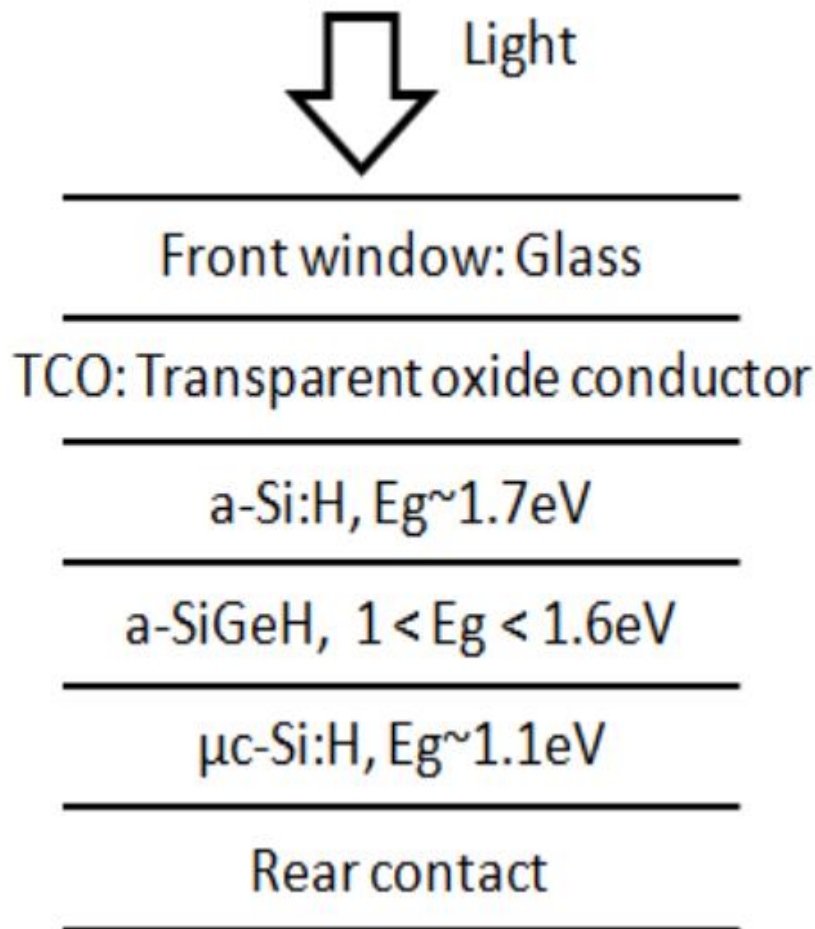
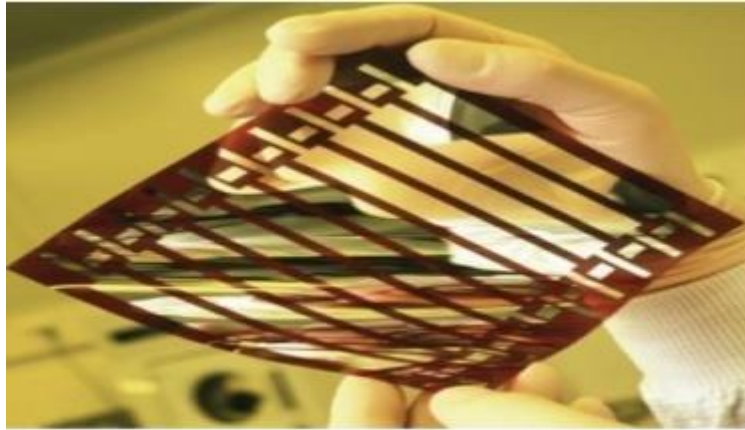


Figure III.11 : Vue en coupe schématique d'une cellule amorphe de film mince de SI




#### III.3.5.4 Les cellules organiques :

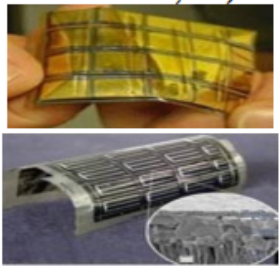
Comme leur nom l'indique, les cellules organiques ; autrement dit, les cellules plastiques, sont composées de semi-conducteurs organiques. Ce type de cellule est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [13].



**Figure III.12 :** Cellule solaire tout organique sur substrat souple.

- ✓ La comparaison entre les cellules solai

Matériau	Rendement	Longévité	Caractéristiques	Principales utilisation
<p><b>Silicium mono Cristallin</b></p> 	<p>12 à 18% (24,7% en laboratoire)</p>	<p>20 à 30 ans</p>	<p>* Très performant * Stabilité de production d'W * Méthode de production coûteuse et laborieuse.</p>	<p>Aérospatiale, modules pour toits, façades,...</p>
<p><b>Silicium poly Cristalli</b></p> 	<p>11 à 15% (19,8% en laboratoire)</p>	<p>20 à 30 ans</p>	<p>* Adapté à la production à grande échelle. * Stabilité de production d'W. Plus de 50% du marché mondial.</p>	<p>Modules pour toits, façades, générateurs...</p>
<p><b>Amorphe</b></p> 	<p>5 à 8% (13% en laboratoire)</p>		<p>* Peut fonctionner sous la lumière fluorescente. * Fonctionnement si faible luminosité. * Fonctionnement par temps couvert. * Fonctionnement si ombrage partiel * La puissance de sortie varie dans le temps. En début de vie, la puissance délivrée est de 15 à 20% supérieure à la valeur nominale et se stabilise après quelques mois.</p>	<p>Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment</p>

<p><b>Composite mono cristallin (GaAs)</b></p>	<p>18 à 20% (27.5% en laboratoire)</p>		<p>*Lourd, fissure facilement</p>	<p>Systèmes de concentrateurs Aérospatiale (satellites)</p>
<p><b>Composite poly cristallin (CdS, CdTe, CuInGaSe2, etc.)</b></p> 	<p>8% (16% en laboratoire)</p>		<p>Nécessite peu de matériaux mais certains contiennent des substances</p>	<p>Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment</p>

**Tableau III.2:** Les différentes technologies entre des cellules solaires [14].

### III.4. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque :

#### III.4.1. Avantages :

D'abord une haute fiabilité. L'installation 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. Le coût de fonctionnement est très faible vu les entretiens réduits et il ne nécessite incombustible, ni son transport, ni personnel hautement spécialisé. 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.

#### III.4.1.inconvénients :

La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert désinvestissements d'un coût élevé.

Le rendement réel de conversion d'un module est faible, de l'ordre de 10-15 % avec un élamite théorique pour une cellule de 28%. Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées.

Lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est

nécessaire, le coût du générateur est accru.

Le stockage de l'énergie électrique pose encore de nombreux problèmes.

### III.5. Les applications de l'énergie photovoltaïque :

**III.5.1. Les générateurs autonomes :** Pour l'alimentation de sites isolés du réseau de distribution d'électricité (habitat, relais hertzien, pompage, balisage en mer, électrification rurale des pays du sud, etc.).

**III.5.2. Les centrales photovoltaïques :** Il est possible d'utiliser un générateur photovoltaïque de façon non autonome, en le connectant au réseau public de distribution d'électricité. Nous aurons alors, une petite centrale de production d'électricité, dont l'énergie sera soit consommée sur place par le propriétaire, soit revendue sur le réseau. En cas de production excédentaire, le générateur photovoltaïque alimente le réseau et inversement, le réseau alimente la distribution en cas de déficit ou hors production solaire. L'ensemble est entièrement automatisé et géré par un ou plusieurs onduleurs. Le système est donc beaucoup plus simple. Il n'y a plus de batterie (c'est le réseau qui joue ce rôle), il n'y a plus d'armoire de régulation complexe. Ces centrales peuvent être installées sur des maisons d'habitation individuelles, des bâtiments publics ou privés. Elles peuvent remplacer la toiture ou être installées en façade [15].

### III.6. Générations du photovoltaïque:

#### III.6.1 1<sup>ère</sup> Génération:

Elle concerne les cellules solaires classiques du silicium massif (c-Si) de substrat à épaisseur supérieure à 100  $\mu\text{m}$ . Pour ses deux types monocristallin et multicristallin, la technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché PV (37% monocristallin, 2% ruban et 45% multicristallin)[16]. Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau III.2).

Cellule solaire	Surface (cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)	Centre de test (date)
Silicium monocristallin	180.43	26.3 $\pm$ 0.5	FhG-ISE <sup>a</sup> (07/2016)
Silicium multicristallin	242.74	21.3 $\pm$ 0.4	FhG-ISE (11/2015)

Tableau III.3 : Cellules solaires de 1<sup>ère</sup> génération [17]

<sup>a</sup>FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme.

#### III.6.2 2<sup>ème</sup> Génération:

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50  $\mu\text{m}$  utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés II-VI comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le di séléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInSe}_2$ ) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules solaires par rapport à la première génération. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant, Les étapes de production demandent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I-3).

Cellule solaire	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Rendement (%)	Centre de test (date)
GaAs	0.9927	$28.8 \pm 0.9$	NREL (05/2012) <sup>b</sup>
CIGS	0.9927	$21.0 \pm 0.6$	FhG-ISE (04/2014) <sup>a</sup>
CdTe	1.0623	$21.0 \pm 0.4$	Newport (08/2014)
Silicium amorphe	1.001	$10.2 \pm 0.3$	AIST (07/2014) <sup>c</sup>

**Tableau III.4:Exemples de cellules solaires de 2ème génération[17]**

<sup>b</sup>NREL: National Renewable Energy Laboratory.

<sup>c</sup>AIST: Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

### III.6.3 3ème Génération:

Actuellement, il y a beaucoup de recherche en cours dans le photovoltaïque pour destypes de cellules qui peuvent dépasser le rendement de 20%, ce qu'on appelle les cellules solaires de 3ème génération. Cette génération est basée sur la variété denouveaux matériaux en dehors de silicium, y compris des nanotubes, les cellules à concentration, des fils de silicium, des encres solaires en utilisant des technologies de presse d'impression classiques, des colorants organiques et des polymères. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les cellules solaires de 3ème génération est réalisée en laboratoire, et en cours d'élaboration par les nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé. Ces cellules ne sont pour la majorité qu'à l'état d'expérimentation (Tableau I-4).

Cellule solaire	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Rendement (%)	Centre de test (date)
Colorante (Dye-sensitised)	1.005	$11.9 \pm 0.4$	AIST (09/2012)
Organique	0.992	$11.2 \pm 0.3$	AIST (10/2015)

InGaP/GaAs/InGaAs (multijonction)	1.047	$37.9 \pm 1.2$	AIST (02/2013)
Perovskite/Si (monolithique)	0.990	$23.6 \pm 0.6$	NREL (08/2016)
GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs (à concentration)	0.0520	$46.0 \pm 2.2$	AIST (10/2014)

**Tableau III.5: Exemples de cellules solaires de 3ème génération[17]**

### III.7. Les matériaux chalcopyrites :

Les matériaux semi conducteurs qui cristallisent dans la structure chalcopyritesont des corps composés formés à partir d'un élément de la **I** colonne, un élément de la **III** colonne et élément de la **VI** Colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés chalcopyrites a été publié par **Hahn et al.** en **1953[18]** .

Par exemple a température ambiante, les composés **I-III-VI<sub>2</sub>** (**I** =Zn, Cd , Cu, Ag, Au, **III** = Ge, Si ,In, Ga, Al, **VI** = Si, P ,Se, S, Te) ZnGeAs<sub>2</sub>, ZnSiAs<sub>2</sub>, CdGeP<sub>2</sub>, CdGeAs<sub>2</sub>, ZnSiP<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub> , CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuGaTe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlTe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlS<sub>2</sub>... se cristallisent dans la phase chalcopyrite. Dans des certainesconditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans lastructure sphalérite (dite aussi zinc blende).

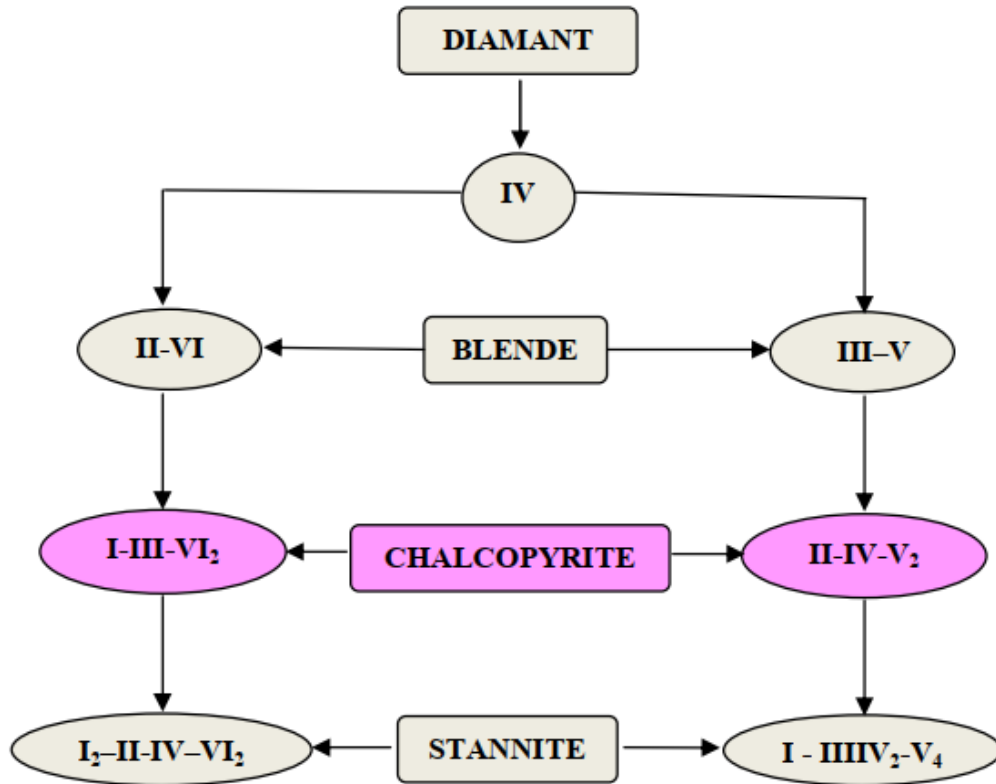
#### III.7.1. Structure des matériaux chalcopyrites :

Les composés de structure de type chalcopyrite (**I-III-VI<sub>2</sub>**) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des

composés de structure Zinc Blende (**II-VI**) dont ils découlent cristallographiquement. Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme desdérivés poly-cationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

La substitution cationique des composés (**II-VI**) et (**III-V**) donne lieu à des familles de composés qui possèdent de nouveau une même structure tétraédrique de la structure chalcopyrite.

Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique croiséécouvert en **1957** par **GOODMAN [19]** (**Figure III.13**):



**Figure III.13 :** Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman.

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopyrite **I-III-VI<sub>2</sub>** se cristallisent dans le système cristallin tétragonal à groupe spatial **I42d** de structure de type quadratique. Généralement la chalcopyrite **ABC<sub>2</sub>** sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende (**ZnS**) introduit un changement de groupe de symétrie du (**F-43m**) au (**I42d**)

Dans les cristaux de structure chalcopyrite plus réel, le rapport  $c / a$  est approximativement égal à deux.

La coordination tétraédrique n'implique que la liaison covalente est le principal avec  $sp^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

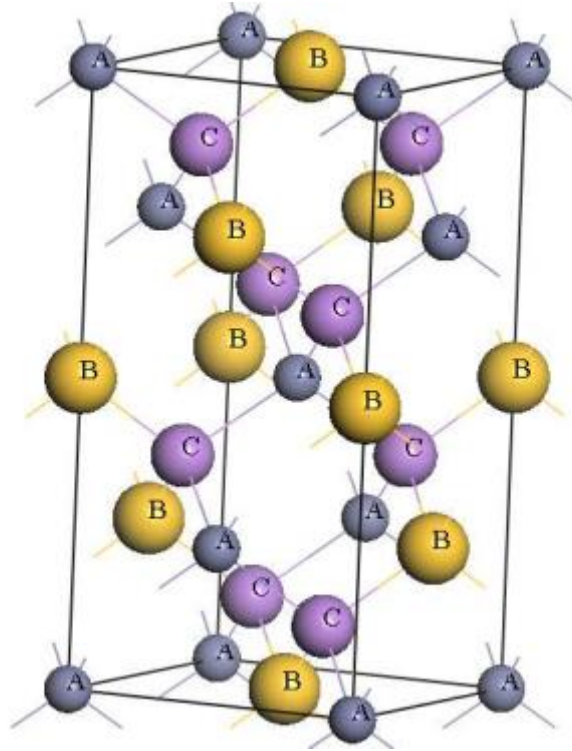


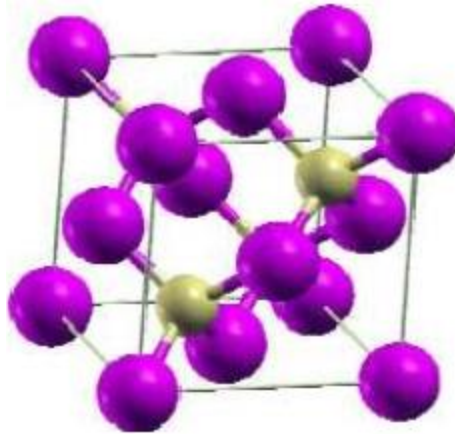
Figure III.14 : structure chalcopyrite  $ABC_2$ .

### III.8. Structure cristalline de nos matériaux $ABC_2$ ( $A=Zn$ $B=Si, Ge$ $C=As$ ) :

Le  $ZnSiAs_2$ ,  $ZnGeAs_2$  sont des composés ternaires de la famille (**I-III-IV**<sub>2</sub>), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques qui sont:

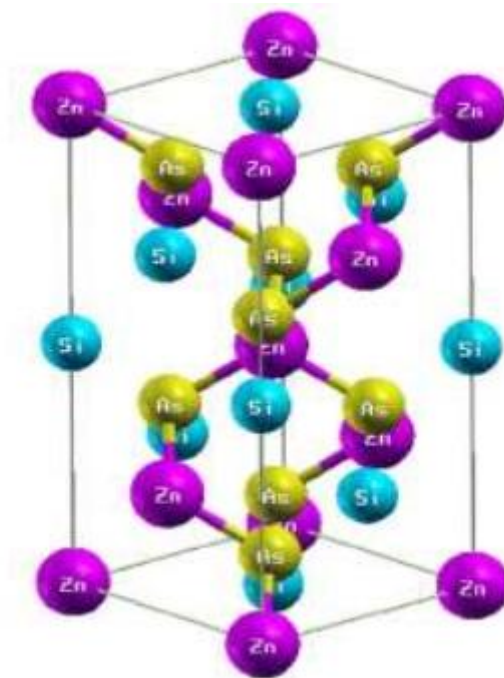
- La sphalérite: Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure. III.15 . Dans cette structure les cations (atomes de Zn) et (Si ou Ge) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de As) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées.

Les groupe d'espace associé à cette structure est  $F43m$ .



**Figure III.15 :**Structure Zinc blend ( $ZnS$ )

-La chalcopyrite :appartient au système tétragonale et dont la structure est ordonnée. Chaque atome de ( $Zn$ ) et ( $Si$  ou  $Ge$ ) est entouré par quatre atomes de ( $As$ ), tandis que chaque atome de ( $As$ ), a deux voisins de ( $Zn$ ) et deux voisines ( $As$ ). La maille élémentaire renferme huit atomes de ( $As$ ), quatre atomes de ( $Zn$ ) et quatre atomes ( $Si$  ou  $Ge$ ). Le groupe d'espace associé à cette structure est **I42d**.



**Figure III.16 :**structure chalcopyrite ( $ZnSiAs_2$ )

On peut considérer que la maille de la chalcopyrite consiste en deux mailles de zinc-blende ( $ZnS$ ), avec les atomes de ( $Zn$ ) et ( $Si$  ou  $Ge$ ) occupant les mêmes sites du réseau dans les mailles du haut et du bas, alternativement. Le rapport de la maille  $c/a$  dans les matériaux de structure chalcopyrite est généralement différent de la valeur idéale **2**.

**Tableau III.6:**paramètres de maille des chalcopyrites  $ZnSiAs_2$ ,  $ZnGeAs_2$ . [20,21]  
[22]

Composé	a (Å)	c (Å)	c/a	u	$E_g$ (eV)
$ZnSiAs_2$	5.666	11.051	1.951	0.264	(1.6-1.8)
	5.606	10.892	1.942	0.265	-
$ZnGeAs_2$	5.671	11.151	1.966	0.25	-
	5.742	11.398	1.985	0.251	1.15

**Références :**

- [1]Laouini S.E, Ben Houda B et Ouahranim.R , « Etude expérimentale et développement d'un bassin d'eau utilise comme capteursolaire », Rev . Sci .Fon .App. Vol .2N°.1,159-173.(2010)
- [2]J. Bernard, *Energie solaire calcul et optimisation*, 1<sup>ère</sup> édition, ELLIPES, Paris, 2004.
- [3]B. Brousse, *Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique*, Thèse de doctorat, faculté de sciences et technique, spécialité :électronique des hautes fréquences et optoélectronique, université de Limoges (France), 2004.
- [4]B. Equer, *Energie solaire photovoltaïque (volume1 : physique et technologie de laconversion photovoltaïque)*, 1<sup>ère</sup> édition, ELLIPES, Paris, 1993.
- [5] Shockley, W., 1949. The theory of pn junctions in semiconductors andpn-junction transistors. *Bell Syst. Tech. J.*, 28.3, pp.435–489.
- [6] F. Lasnier, T.G. Ang, "Photovoltaic Engineering Handbook", IOP Publishing Ltd. 1980, ISBN 0-85274-311-4.
- [7]S. NAOUAL, "Modélisation et Extraction Automatique des Paramètres d'un Générateur,"Université Ferhat Abbas de Sétif Mémoire de Magister, Département d'électrotechnique2010.
- [8]M. Boudjemâa. « Application du formalisme Bond Graph à une chaîne de conversiond''énergiephotovoltaïque».mémoire de magister ,université de Constantine.(2007).

- [9] “Global Market Outlook for Photovoltaic 2014-2018”, Editor: Tom Rowe, Principal authors and analysts: Gaëtan Masson (iCARES Consulting), Sinead Orlandi, Manoël Reking, EPIA European Photovoltaic Industry Association, [http://www.epia.org/fileadmin/user\\_upload/Publications/44\\_epia\\_gmo\\_report\\_ver\\_17\\_mr.pdf](http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/44_epia_gmo_report_ver_17_mr.pdf)
- [10] Electricity from Sunlight: “An Introduction to Photovoltaics” (Hardcover), Paul A. Lynn, John Wiley & Sons, 2010
- [11] Anne Labouret, Michel Viloz, “Energie solaire photovoltaïque”, Dunod, Paris, 2009
- [12] Rémy Mosseri, Catherine Jeandel, “L'énergie à découvert”, CNRS Editions, Paris, 2013
- [13] F. Abdo, (Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques), Thèse Doct, Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007).
- [14] B. Flèche, D. Delagnes / juin 07 Approche générale, « Production d'énergie électrique: energie solaire photovoltaïque ».
- [15] A. Bouraiou, (laboration et Caractérisation des Couches Minces  $CuInSe_2$  par électrodéposition), thèse de doctorat, univ mentouri – constantine, 15-26. 43-44 (2009).
- [16] Environment Canada, 2012. Assessment of the Environmental Performance of Solar Photovoltaic Technologies A report funded under the Clean Energy Fund in partnership with Natural Resources Canada's CanmetENERGY. Available at: [http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor\\_721\\_Solar\\_Photovoltaic\\_Technology\\_e\\_09\\_FINAL-update\\_2-s.pdf](http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor_721_Solar_Photovoltaic_Technology_e_09_FINAL-update_2-s.pdf) [Accessed April 15, 2017].
- [17] Green, M., 2017. Corrigendum to “Solar cell efficiency tables (version 49).” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(4), pp.333–334.
- [18] A. Neisser, “ Gallium as an isovalent substitution in  $CuInS_2$  absorber layers for photovoltaic applications” Institut Hahn-Meitner (2001) p. 5.
- [19] C. H. L. Goodman, *Nature*, (1957).
- [20] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205201 (1–9)
- [21] A. Habanyama, D. Silungwe, E. Phiri and R. O. Manyala / *The African Review of Physics* (2015) 10:0037.
- [22] H. Singh, M. Singh, S. Kumar, M.K. Kashyap, *Physica B* 406 (2011) 3825

---

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

---

### VI-1. Introduction

IV.1. Introduction : Le but de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau  $a$ ,  $c$ ) et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) des semi-conducteurs ternaires  $\text{ZnGeAs}_2$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$ , pour les applications photovoltaïques (cellules solaires) et optoélectroniques. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé à l'aide de plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA et l'approche modifiée de Becke-Johnson mBj (modifie Becke-Johnson).

La configuration électronique de chaque élément est :

[Zn]:  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10}$

[Si]:  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$

[Ge]:  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^2$

[As<sub>2</sub>] :  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^3$

### VI-2. La structure cristalline des composés $\text{ZnGeAs}_2$ et $\text{ZnSiAs}_2$ :

Les composés  $\text{ZnGeAs}_2$  et  $\text{ZnSiAs}_2$  disposent d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonale avec un groupe d'espace  $I4_2d$  ( $n=22$ ). Les positions atomiques sont :

- Pour  $\text{ZnGeAs}_2$ :

Zn: (0, 0, 0),

Ge : (0.5, 0.5, 0),

As : (0.75, 0.75, 0.375),

-pour  $\text{ZnSiAs}_2$

Zn: (0, 0,0)

Si: (0.5, 0, 5,0)

As: (0.263,0.25, 0.125)

### VI -3. Détails de calcul :

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entrée. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multiplié par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin et en ondes planes dans la région interstitielle  $G_{\max} = 12$ .

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivantes :

- ❖ Les rayons des sphères Muffin-Tin (**RMT**), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom ( $\text{\AA}$ ).
  - ❖ Le paramètre de coupure  $RK_{\max} = RMT_{\min} \times K_{\max}=9$ , avec  **$RMT_{\min}$**  est le rayon moyen des sphères Muffin-Tin et  **$K_{\max}$**  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure  $RK_{\max} = RMT_{\min} \times K_{\max}=9$ .
  - ❖ Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone de Brillouin : Nous avons choisi  **$k=800$**  points.
- Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1). Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point  $K$  employés dans le calcul, l'échantillonnage de la Zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorstet Pack [1-2]**.

**Tableau (IV-1) :** Les valeurs des RMT,  $K$  points et  $R_{mt} * K_{max}$  des composés

**ZnXAs<sub>2</sub>(X=Ge, Si)**

La représentation schématique de cette structure est comme suit

Les Composés	Les Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}(Zn)$	$R_{MT}(Ge)$	$R_{MT}(Si)$	$R_{MT}(As_2)$
<b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>9</b>	<b>800</b>	<b>2.03</b>		<b>1.9</b>	<b>1.93</b>
	<b>LDA</b>	<b>9</b>	<b>800</b>	<b>2.5</b>		<b>2.06</b>	<b>2.38</b>
<b>ZnGeAs<sub>2</sub></b>	<b>GGA</b>	<b>9</b>	<b>800</b>	<b>2.38</b>	<b>2.32</b>		<b>2.27</b>
	<b>LDA</b>	<b>9</b>	<b>800</b>	<b>2.03</b>	<b>1.98</b>		<b>1.93</b>

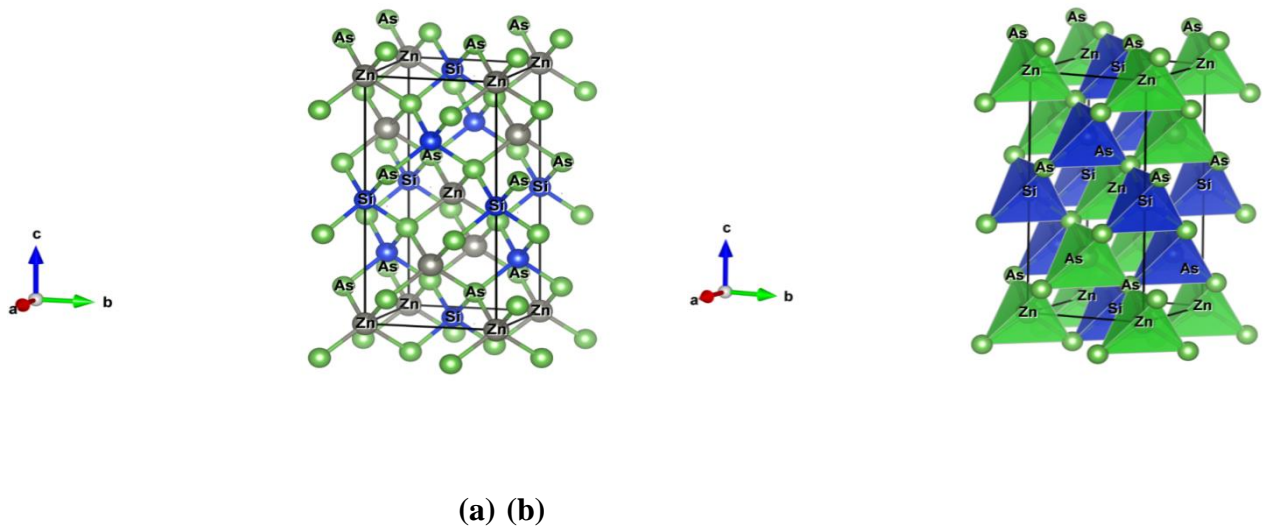


Figure (IV.1) : La structure cristalline des composés  $ZnSiAs_2$  (a,b)

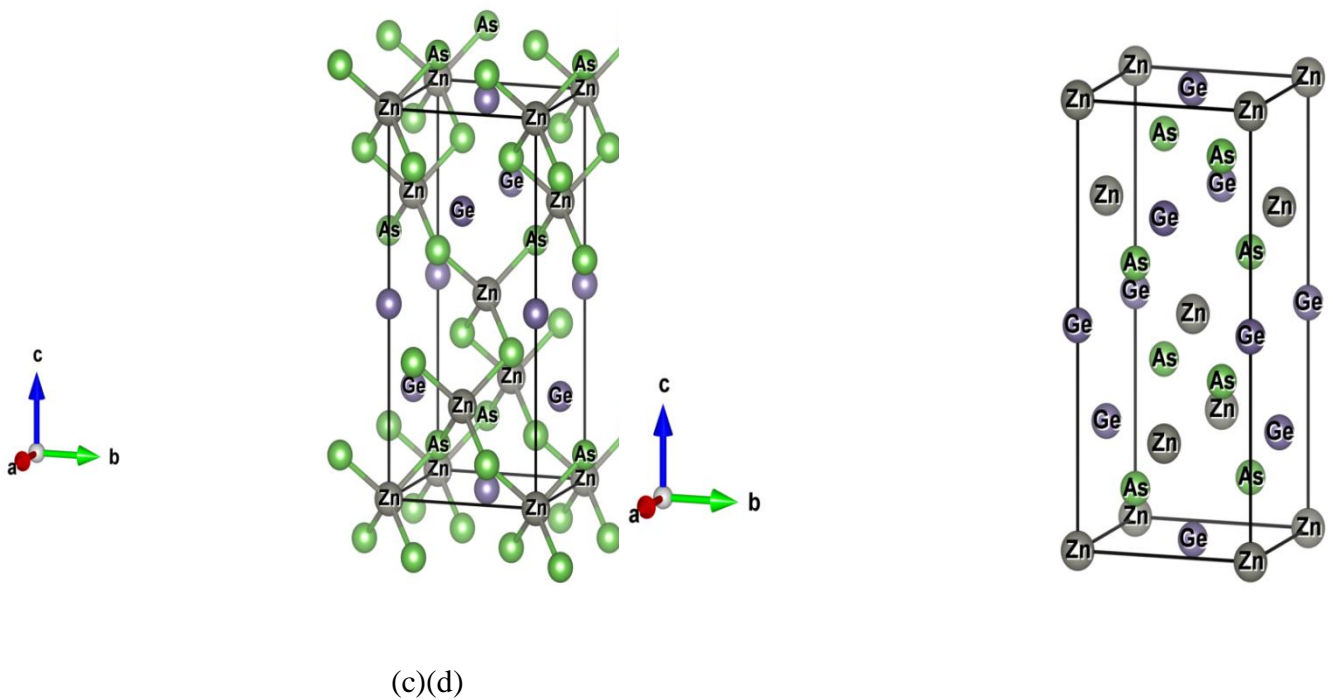


Figure (IV-2) : La structure cristalline du  $ZnGeAs_2$  (c, d)

#### VI -4. Propriétés Structurales :

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'état d'équilibre fondamental, tels que le paramètres du réseau théorique, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue  $E_{i,i}$  en

fonction du volume(E-V) et volume en fonction de la pression (P-V), nous avons utilisé NB différentes versions de l'équation d'état (EOS):

les EOS Birch-Murnaghan ,Vinet et Murnaghan P-V, donnés respectivement par:

$$P (v) = \frac{3}{2} B_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \cdot \left[ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \cdot \left( \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \quad (\text{IV-1})$$

$$P (v) = 3B_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \exp \left[ -\frac{3}{2} (B' - 1) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right] \quad (\text{IV-2})$$

$$P (v) = \frac{B_0}{B'} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-B} - 1 \right] \quad (\text{IV-3})$$

et les EOS Birch-Murnaghan, Vinet et Murnaghan E-V, donnés respectivement par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} - \left\{ \left( \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left( \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 (6 - 4 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}}) \right\} \quad (\text{IV-4})$$

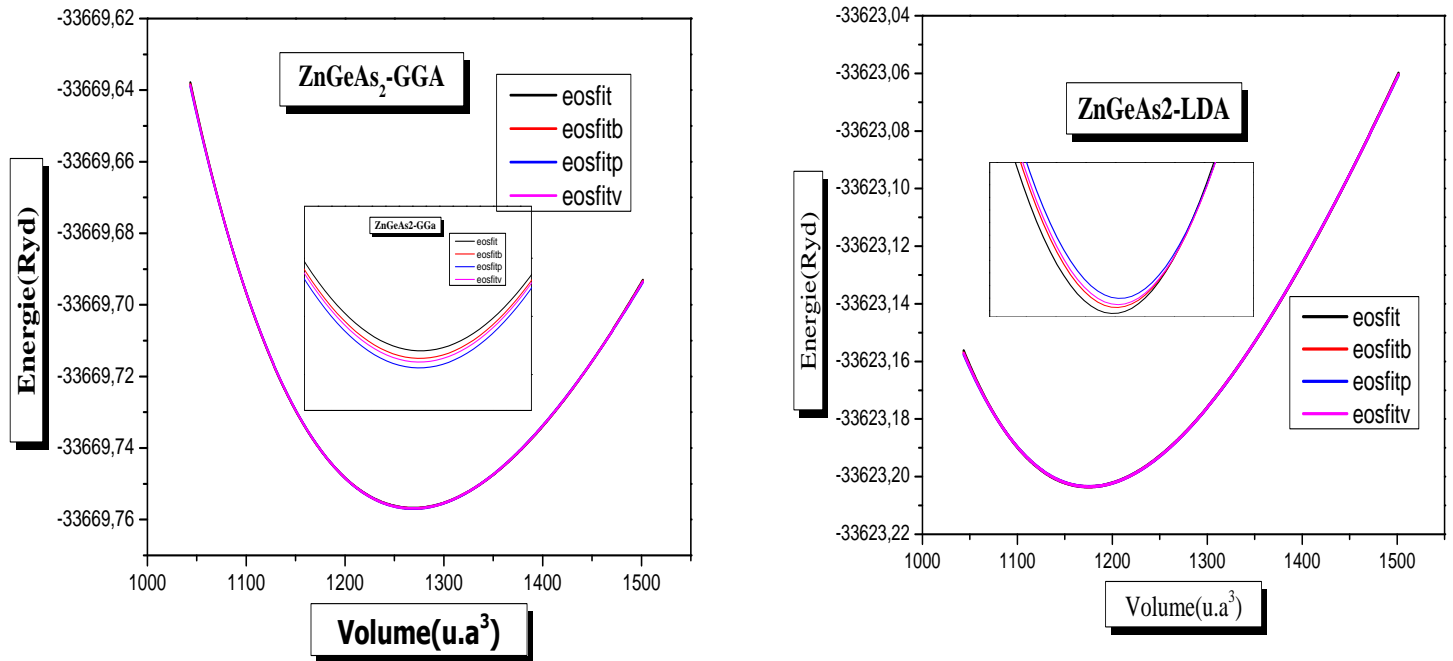
$$E (V) = E_0 + \frac{4V_0 B_0}{(B'-1)^2} - \left\{ 1 - \left( \frac{3}{2} \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) (B' - 1) \right) \right\} \cdot \exp \left( \frac{3}{2} (B' - 1) \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right) \quad (\text{IV-5})$$

$$E (V) = E_0 + B V_0 \left[ \frac{1}{B'(B'-1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'} + \frac{1}{B'} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'-1} \right] \quad (\text{IV-6})$$

Pour étudié la stabilité magnétique du composés, **ZnXAs<sub>2</sub>(X=Ge, Si)** nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé (non magnétique) et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Dans les figures (IV.3) nous représentons la variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composés **ZnXAs<sub>2</sub>(X=Ge, Si)**.

A partir de la figure, on constate que les composés **ZnXAs<sub>2</sub>(X=Ge, Si)**



Figures (IV.3): La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $ZnGeAs_2$  Calculée par GGA et LDA

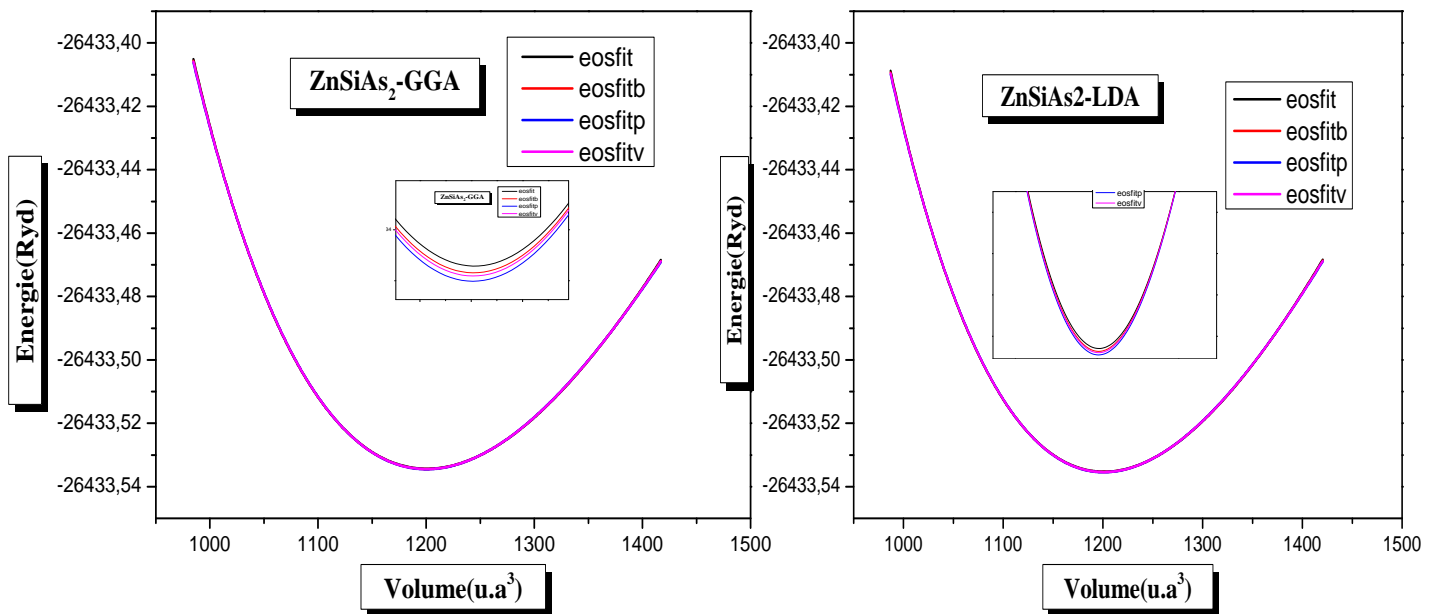


Figure (IV-4) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $ZnSiAs_2$  Calculée par GGA et LDA.

Tableau (IV.2) : Les propriétés structurales des chalcopyrites ternaires ( $ZnSiAs_2, ZnGeAs_2$ )

Dans le **Tableau (IV.2)**, Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau  $a(A^\circ)$ , module de compressibilité  $B$  ainsi sa dérivée du composé **ZnSiAs<sub>2</sub>** et **ZnGeAs<sub>2</sub>** en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales et théorique quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison:

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Autres calculs
<b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	a (A°)	5.8638	5.8657	The 5.666 <sup>d</sup>
	c (A°)	12.0393	12.0464	The 11.051 <sup>d</sup>
	c/a	2.0531	2.0642	The 1.951 <sup>d</sup>
	B( GPa)	66.7060	66.5183	-
	B'	4.55	4.5991	-
	$E_{min}(Ry)$	-26433.5316	-26433.53254	-
<b>ZnGeAs<sub>2</sub></b>	a (A°)	5.9171	5.6075	The 5.665 <sup>r</sup>
	c (A°)	12.3868	11.081	The 11.14 <sup>r</sup>
	c/a	2.0933	1.9478	The 1.966 <sup>r</sup>
	B(GPa)	59.5355	74.0043	The 67.16 <sup>r</sup>
	B'	4.5992	5.0619	-
	$E_{min}(Ry)$	-33669.754084	-33623.203512	-

<sup>d</sup> Ref[3], <sup>r</sup> Ref[4]

**Tableau (III.2)** : Le paramètre du réseau  $a(A^\circ)$ , le module de compressibilité  $B$  (GPa),

et sa dérivées  $B'$ , ainsi que l'énergie minimale  $E(\text{Ry})$  calculées par les deux approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivant :

- ✓ Les paramètres du réseau qui sont obtenu par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats théoriques pour les composés  $\text{ZnGeAs}_2$  et  $\text{ZnSiAs}_2$  car elles sont en bon accord avec les données antérieures ainsi que pour les résultats du module de compressibilité  $B$  et  $B'$  et l'énergie minimale  $E$ .

#### **IV -5. Propriétés électroniques :**

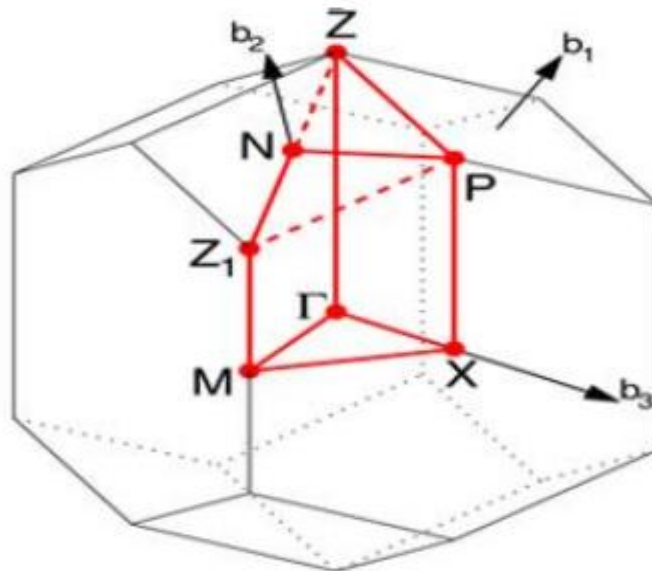
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités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

##### **IV -5-1. Structure de bandes :**

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

La première zone de Brillouin de la structure chalcopyrite, est illustrée dans la **Figure (VI.5)**



**Figure (IV-5):** Représentation graphique de la première Zone de Brillouin de la chalcopyrite.

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  $E = E(k)$  [5].

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations

LDA, GGA, MBJ- GGA- et MBJ-LDA. Les courbes de structure de bandes obtenues des composés  $ZnGeAs_2$ ,  $ZnSiAs_2$  dans la phase chalcopyrite sont illustrées sur les Figures (IV.6) – (IV.7). et Figures(IV.8) - (IV.9)

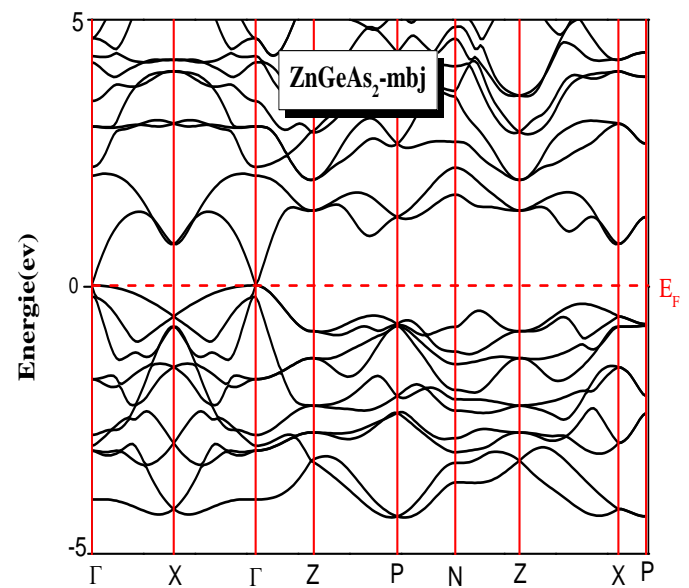
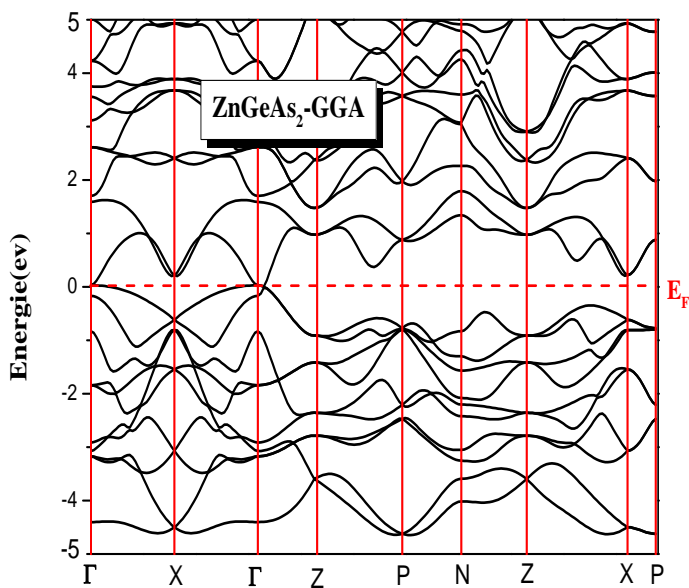


Figure (IV-6) : La structure de bandes de ZnGeAs<sub>2</sub>en utilisant a) GGA, b) mBJ –GGA

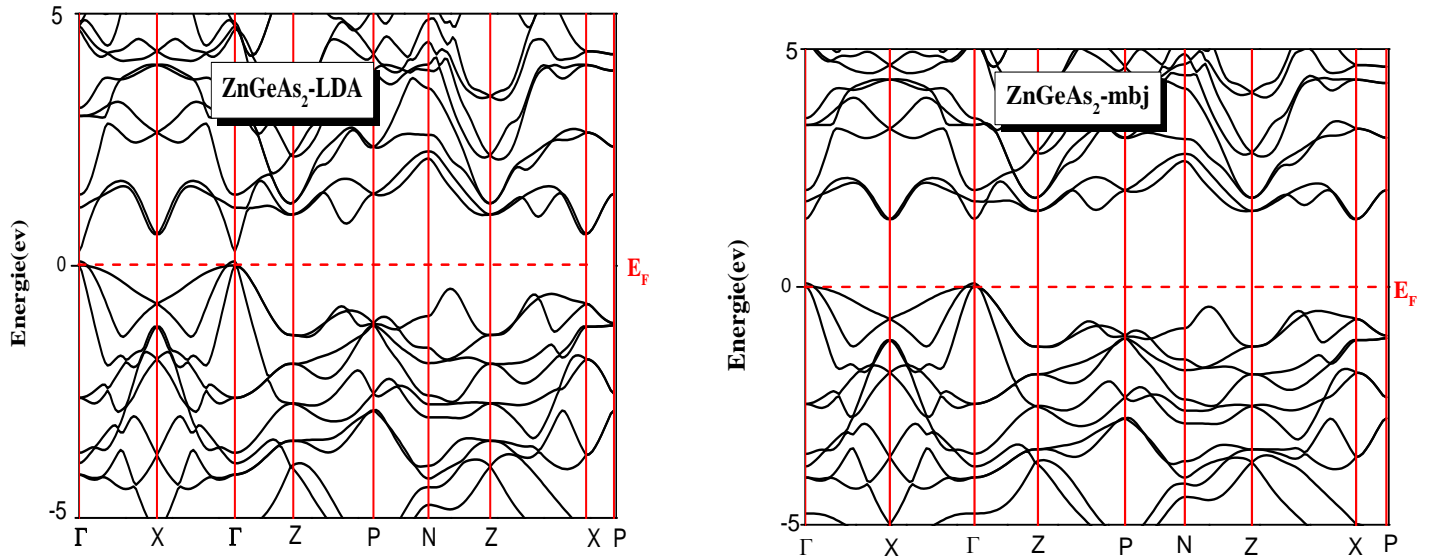


Figure (IV-7) : La structure de bandes du ZnGeAs<sub>2</sub>en utilisant d) LDA et e) mBJ-LDA.

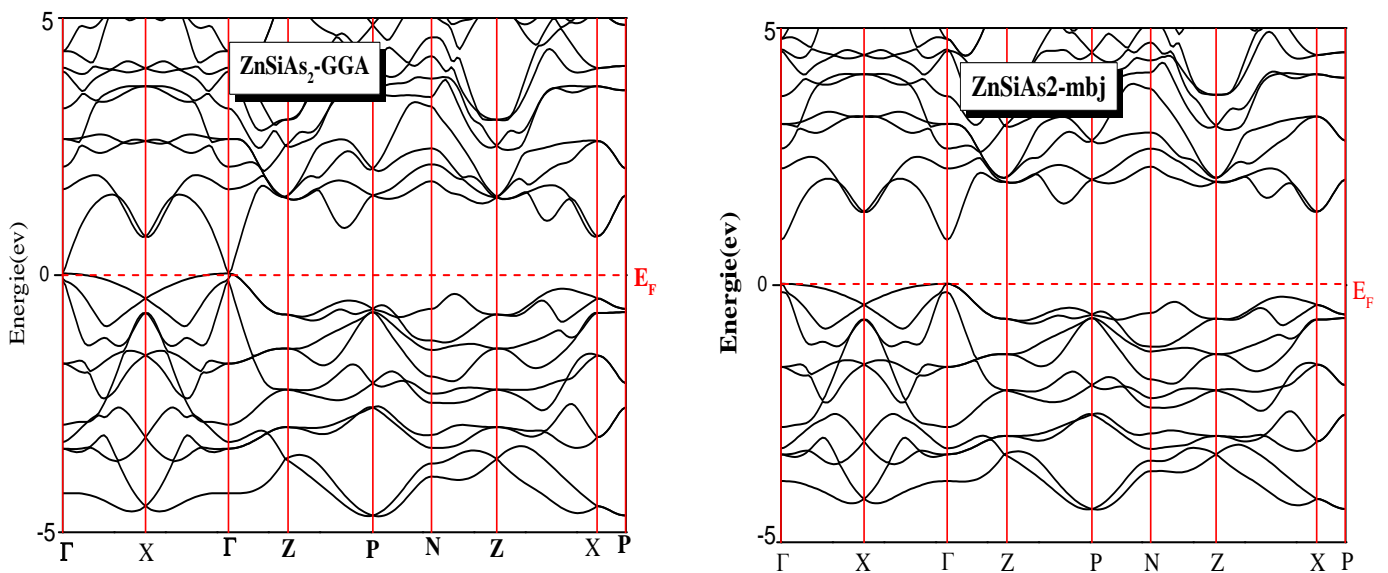
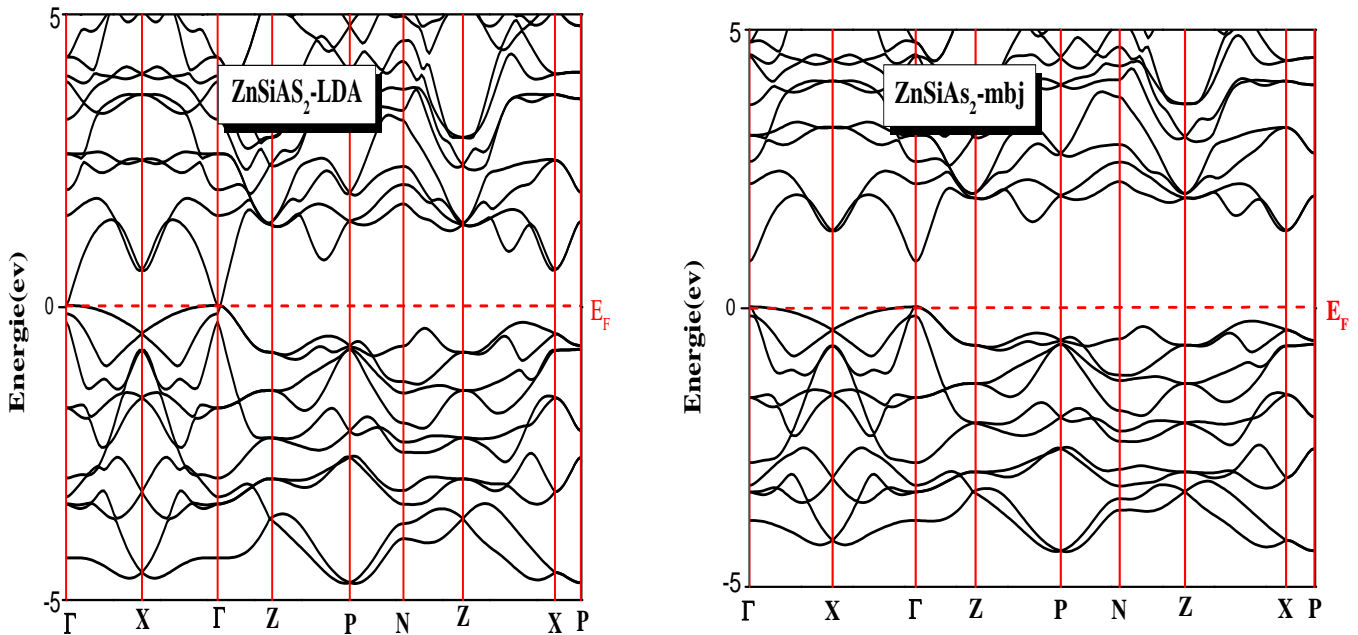


Figure (IV-8) : La structure de bandes de ZnSiAs<sub>2</sub>en utilisant a) GGA, b) mBJ –GGA



**Figure (IV-9) :** La structure de bandes du  $\text{ZnSiAs}_2$  en utilisant d) LDA et e) mBJ-LDA.

A travers ces courbes nous pouvons remarquer que le composé  **$\text{ZnGeAs}_2$  et  $\text{ZnGeAs}_2$**  Possède :

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

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

#### IV.5.2. Gap énergétique :

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

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

Composés	$E_g$ (eV)				
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	Autres calculs
<b>ZnGeAs<sub>2</sub></b>	0.04	0.23	0.05	1.31	GGA 0.10 <sup>b</sup>
<b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	0.57	0.001	0.83	0.81	GGA 0.89 <sup>b</sup>

<sup>b</sup> Ref [6]

**Tableau (IV-3) :** Les valeurs des gaps (eV) pour les composés calculés par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA

❖ Pour le composé **ZnGeAs<sub>2</sub>** :

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique dans approximations mBJ est égal à  $E_g=0.84$  eV, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à  $E_g=1.31$ eV.

❖ Pour le composé **ZnSiAs<sub>2</sub>** :

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique dans approximations GGA est égal à  $E_g=0.89$ eV [7], et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à  $E_g=0.83$  eV.

#### IV.5.2. Densité d'états électroniques du Zn XAs<sub>2</sub>(X=Si, Ge) :

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) des composés ZnXAs<sub>2</sub>(X=Si, Ge) en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ.

Les Figures (IV-9, IV-10, IV-11, IV-12) représentent la densité d'états totale et partielle des composés: ZnXAs<sub>2</sub>(X=Si, Ge)

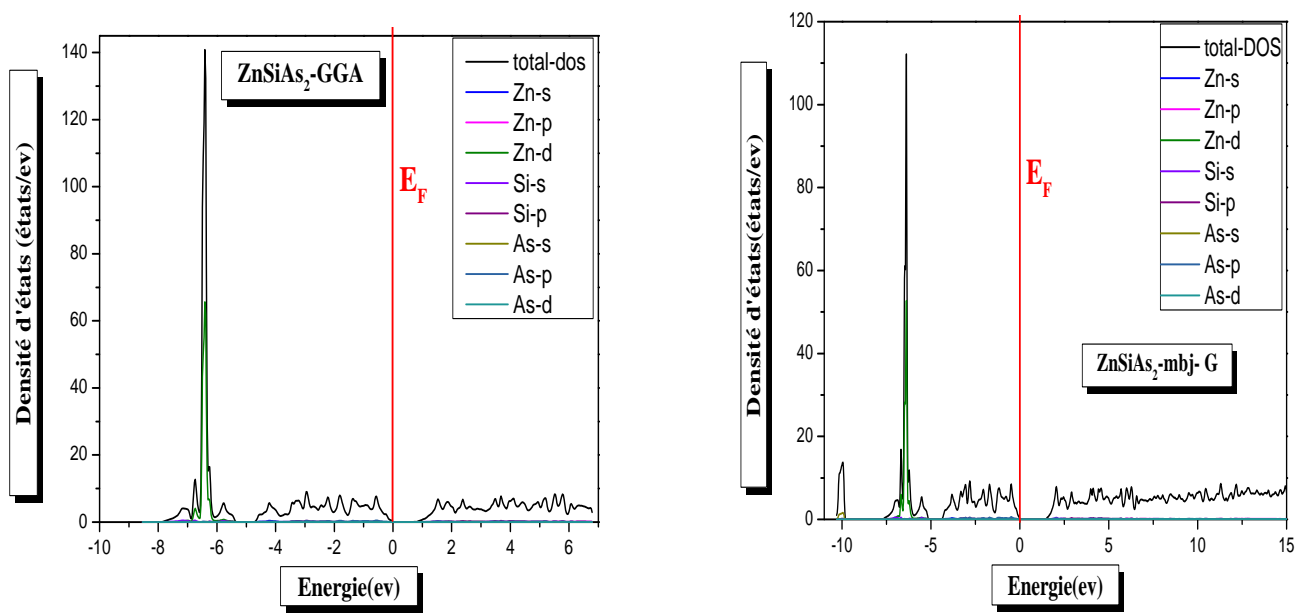


Figure (IV-10) : La densité d'états électroniques de ZnSiAs<sub>2</sub> calculée par GGA, mBJ-GGA

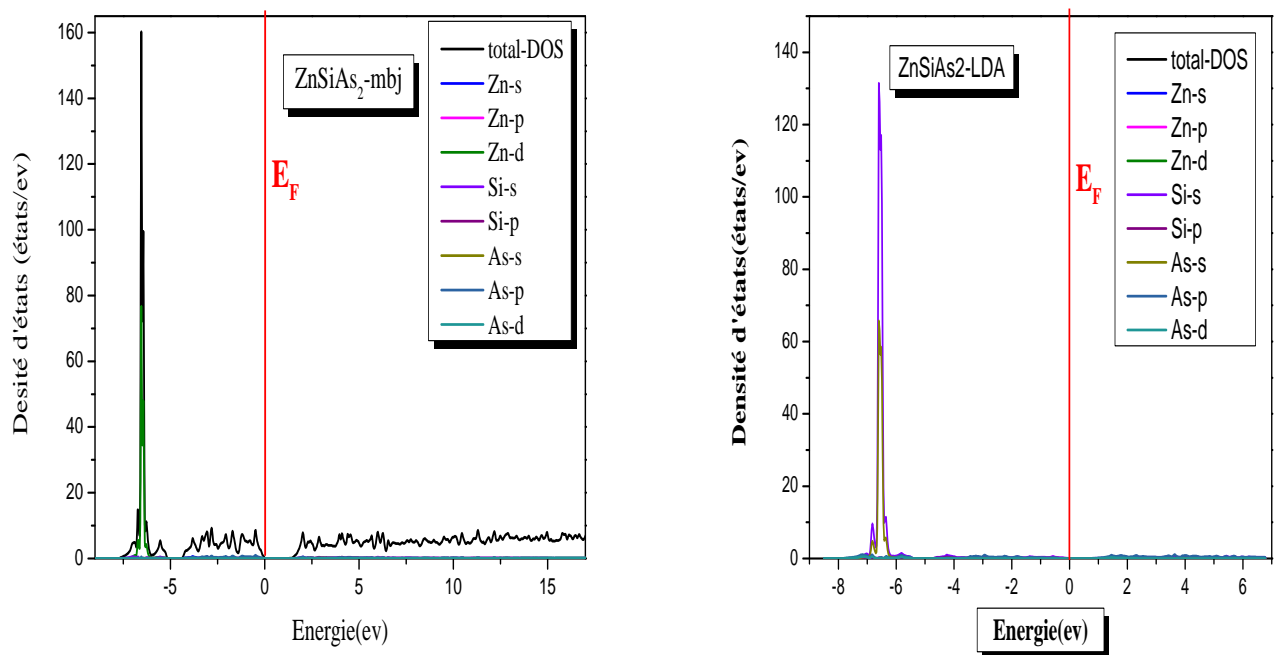


Figure (IV-11) : La densité d'états électroniques de ZnSiAs<sub>2</sub> calculée par LDA et mBJ-LDA.

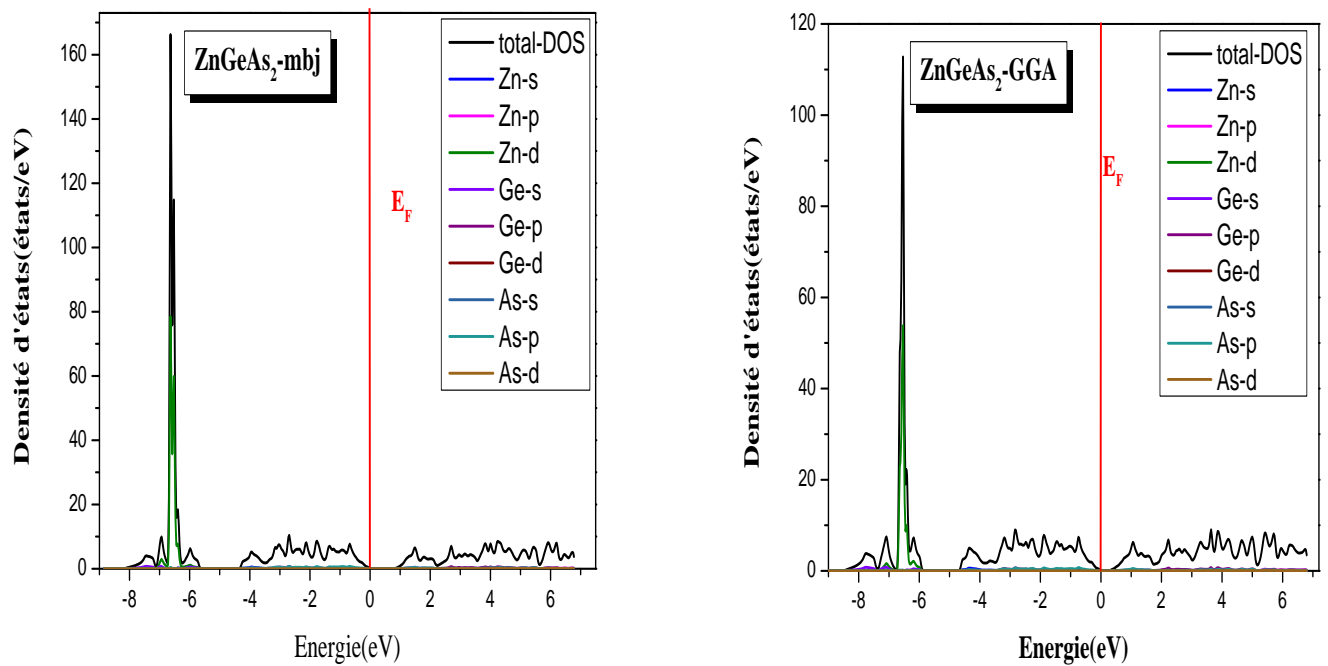


Figure (IV-12) : La densité d'états électroniques de ZnGeAs<sub>2</sub> calculée par LDA, mBJ-LDA

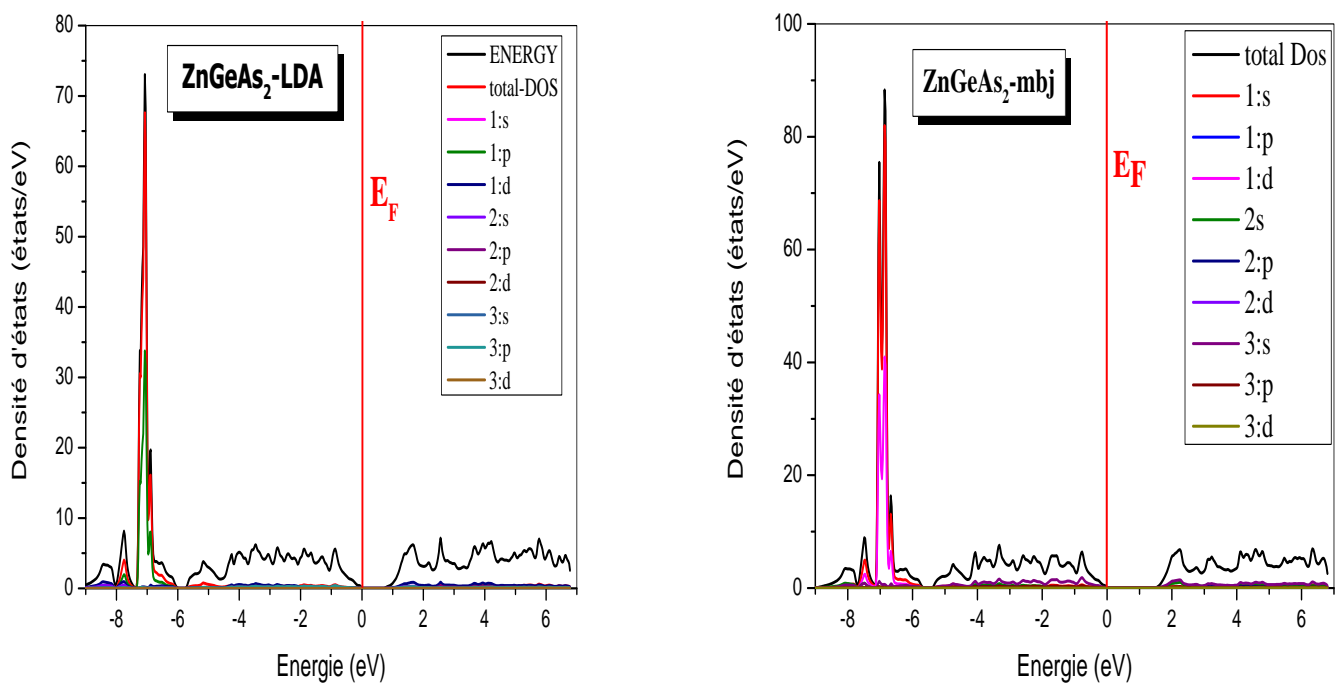


Figure (IV-13) : La densité d'états électroniques de ZnGeAs<sub>2</sub> calculée par GGA, mBJ-GGA

Les Figures (IV.13) représentent la densité d'états total et partiels de ZnSiAs<sub>2</sub> calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

A partir de la Figure :

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3.

La partie VB1 entre (-7.5eV et -5.1 eV), principalement dominée par le orbitale s du Zn et le orbitale s du As.

La partie VB2 entre (-4.6 eV et 0 eV) est fortement contribué par l'orbitales s du Si et l'orbitale p du As avec une faible contribution de l'orbitale p du Zn.

La partie VB3 entre (0.88 eV et 5.4 eV) est fortement contribué par l'orbitales p du As et l'orbitale s du Si avec une faible contribution de l'orbitale p du Zn.

La bande de conduction CB1 entre (0.88 eV et 5.4 eV), principalement dominée par les orbitales p du As avec une faible contribution de p du Zn.

Les Figures (IV.14) représentent la densité d'états totaux et partiels du ZnGeAs<sub>2</sub> calculée par GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

A partir de la Figure:

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2, VB3.

La partie VB1 entre (-8.4 eV et -5.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales d du Zn avec une faible contribution de l'orbitale s du Ge.

La partie VB2 entre (-4.6 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales p du As et s d Zn.

La partie VB3 entre (-0 eV et 6.7 eV) est fortement contribué par l'orbitales s du Zn et l'orbitale p du Ge avec une faible contribution de l'orbitale p du As.

La partie BC entre (0 eV et 6,7eV) est dominée par la contribution de l'orbitales s du Zn avec une faible contribution de l'orbitale p du As.

La bande de conduction est constituée par un mélange d'états s, p et d de tous les éléments avec des contributions différentes pour les deux matériaux.

Nous notons une hybridation forte entre les états s-Zn et de p-As, p-Ge dans la région de valence

#### Références:

[1-2]J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16. 1748. (1977).

[3]V. L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E Borisenko, J. L. Lazzari, F.A. Avitaya, Phys. Rev. B85, (2012) 205201

[4] AIP Conference Proceedings is copyrighted by AIP Publishing LLC (AIP). Reuse of AIP content is subject to the terms for more information, see tripathy 2014.

[5] V. Kumar, A. K. Shrivastava and V. Jha., J. Phys. Chem. Solids 71, 1513-1520 (2010).

[6] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).

[7] V. L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J. L. Lazzari, F.A. Avitaya, Phys. Rev. B85, (2012) 205201.

---

# *Conclusion générale*

---

### Conclusion générale :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques des matériaux chalcopyrites notamment  $\text{ZnGeAs}_2$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$  qui constitue les composés ternaires.

Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA et GGA pour calculer l'énergie totale et l'approximation mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

Nous résultat sont résumés comme suit :

#### 1. Propriétés structurales :

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a) et (c) , module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs avec les deux approximations (LDA) et (GGA).

Les matériaux chalcopyrites des composés  $\text{ZnXAs}_2$  (X=Ge, Si) sont non magnétiques.

Pour le composé  $\text{ZnGeAs}_2$ , La LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille et surestime le module de compressibilité.

Pour le composé  $\text{ZnSiAs}_2$ , La GGA surestime la valeur du paramètre de maille et le module de compressibilité.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport (c/a) avec les deux approximations LDA et GGA.

#### 2. Propriétés électroniques :

- ✓ Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie  $\Gamma$  de **0.81 eV** et **1.31 eV** pour les deux matériaux chalcopyrites  $\text{ZnGeAs}_2$  et  $\text{ZnSiAs}_2$  respectivement, en exploitant l'approche mBJ.
- ✓ Les courbes des densités d'états sont similaires pour l'approximation mBJ avec une légère différence. Les densités d'états totales et partielles de la phase chalcopyrite montrent que les bandes de valence sont principalement constituées des états s -Zn, p-As et p-Si.

Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes.

## *Liste des figures*

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham	17
Figure I.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	18
Figure II.1	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin	23
Figure II.2	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	29
Figure II.3	Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité	32
Figure II.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	34
Figure III.1	Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont des dopants du silicium	36
Figure III.2	Exemple de cellule et de module photovoltaïque en silicium	37
Figure III.3	Structure de la cellule photovoltaïque	38
Figure III.4	Structure d'une cellule photovoltaïque	39
Figure III.5	Caractéristique résultante d'un groupement série de ns cellules identiques	39
Figure III.6	Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de $np$ cellules identiques	40
Figure III.7	Module Monocristallin de silicium	41
Figure III.8	Module de silicium poly cristallin	42
Figure III.9	Vue en coupe schématique d'une cellule de film mince de CdTe	43
Figure III.10	Vue en coupe schématique d'une cellule de film mince de CIGS	44
Figure III.11	Vue en coupe schématique d'une cellule amorphe de film mince de SI	45
Figure III.12	Cellule solaire tout organique sur substrat souple	46
Figure III.13	Diagramme basé sur la méthode de substitution croisée de Goodman	51
Figure III.14	structure chalcopyrite ABC2	52
Figure III.15	Structure Zinc blend (ZnS)	52
Figure III.16	structure chalcopyrite (ZnSiAs2)	53
Figure IV.1	La structure cristalline du ZnGeAs2 (A, B) et ZnSiAs2 (C, D)	59
Figure IV.2	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé ZnGeAs2 calculée par GGA et LDA	60
Figure IV.3	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé ZnSiAs2 calculée par GGA et LDA	61
Figure IV.3	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin chalcopyrite	61
Figure IV.4	Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie	62
Figure IV.5	Première zone de Brillouin pour le réseau tétragonale simple	64

	et les points-k de haute symétrie	
Figure IV.6	La structure de bandes de ZnGeAs <sub>2</sub> en utilisant a) GGA, b) mBJ –GGA	65
Figure IV.7	La structure de bandes du ZnGeAs <sub>2</sub> en utilisant d) LDA et e) mBJ-LDA	65
Figure IV.8	La densité d'états électroniques de ZnSiAs <sub>2</sub> calculée par GGA, mBJ-GGA	66
Figure IV.9	La densité d'états électroniques de ZnSiAs <sub>2</sub> calculée par LDA et mBJ-LDA	66
Figure IV.10	La densité d'états électroniques de ZnSiAs <sub>2</sub> calculée par GGA, mBJ-GGA	69

### *Liste des Tableaux*

Tableau III.1	Caractéristiques principales du soleil	36
Tableau III.2	Les différentes technologies entre des cellules solaires	47-48
Tableau III.3	Cellules solaires de 1ère génération	49
Tableau III.4	Exemples de cellules solaires de 2ème génération	49
Tableau III.5	Exemples de cellules solaires de 3ème génération	50
Tableau III.6	paramètres de maille des chalcopyrites ZnSiAs <sub>2</sub> , ZnGeAs <sub>2</sub>	53
Tableau IV.1	Les valeurs des RMT, K points et $\llbracket R \rrbracket_{mt} * K_{max}$ des composés	59
Tableau IV.2	Les paramètres structuraux des composés ZnXAs <sub>2</sub> (X=Ge, Si) Calculées par Les approximations GGA et LDA	63

### Sommaire

Introduction Générale.....	4
Références.....	6
<b>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
I.1.Introduction.....	8
I.2.Equation de Schrödinger.....	8
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	10
I.4.L'approximation de Hartree.....	11
I.5. L'approximation de Hartree – Fock.....	12
I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
I.6.1.Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	13
I.6.1.a. Premier théorème.....	13
I.6.1.b. Deuxième théorème.....	14
I.6.2. Les équations de Kohn-Sham.....	14
I.6.3.Le cycle auto-cohérent.....	16
I.7.Différents types de fonctionnelles.....	17
I.7.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	18
I.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	19
I.7.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	19
Références.....	20
<b>Chapitre II :La méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW)</b>	
II.1. Introduction.....	23
II.2.La Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
II.3.La Méthode des ondes planes augmentéeslinéarisées (FP-LAPW).....	26
II.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	27
II.3.2.Détermination des fonctions de base.....	28
II.4.Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW.....	28
II.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	28
II.5.1. Les fenêtrsd'énergie multiple.....	29
II.5.2.Méthode LAPW+LO.....	30
II.5.3.Méthode APW + LO.....	30
II.6. Code de calculs Wien2k.....	33

Références.....	35
<b>Chapitre III : Généralités sur l'énergie photovoltaïque et les composés <math>ZnX_2As_2</math> (<math>X=Ge, Si</math>)</b>	
III.1. Introduction.....	36
III.2. Energies solaire.....	36
I.2.1. Le soleil.....	36
III.2.2. L'énergie solaire photovoltaïque.....	37
III.3. La cellule solaire.....	38
III.3.1. Généralités.....	38
III.3.2. Structure de la cellule solaire.....	39
III.3.3. Principe général du fonctionnement d'une cellule solaire.....	39
III.3.4. Caractéristiques électriques.....	40
III.3.4.1. en série.....	40
III.3.4.2. en parallèle.....	40
III.3.5. Les différents types de cellules solaires.....	41
III.3.5.1. Les cellules monocristallines.....	41
III.3.5.2. Les cellules poly cristallines.....	41
III.3.5.3. Les cellules amorphes et film minces.....	42
a-Cellules de film mince de CdTe.....	42
b-Cellules de film mince de CIGS.....	43
C-Cellules de silicium amorphe.....	44
III.3.5.4 Les cellules organiques.....	45
III.4. Avantages et inconvénients de la technologie photovoltaïque.....	48
III.4.1. Avantages.....	48
III.4.1. inconvénients.....	48
III.5. Les applications de l'énergie photovoltaïque.....	48
III.5.1. Les générateurs autonomes.....	48
III.5.2. Les centrales photovoltaïques.....	48

## Sommaire

---

III.6. Générations du photovoltaïque.....	49
III.6.1 1ère Génération.....	49
III.6.2 2ème Génération.....	49
III.6.3 3ème Génération.....	49
III.7. Les matériaux chalcopyrites.....	50
III.7.1. Structure des matériaux chalcopyrites.....	50
III.8. Structure cristalline de nos matériaux ABC <sub>2</sub> (A=Zn B=Si, Ge C=As).....	52
Références.....	53

### *Chapitre : Résultats et discussion*

VI-1. Introduction.....	58
VI.2 La structure cristalline des composés ZnGeAs <sub>2</sub> et ZnSiAs <sub>2</sub> .....	58
VI.3. Détails de calcul.....	58
VI.4. Propriétés Structurales.....	60
IV.5. Propriétés électroniques.....	63
IV.5.1. Structure de bandes.....	64
IV.5.2. Gap énergétique.....	67
IV.5.3. Densité d'états électroniques du ZnXAs <sub>2</sub> (X=Ge, Si).....	68
Références.....	72
Conclusion générale.....	73
Liste des figures.....	75
Liste des Tableaux.....	76
Sommaire.....	77-79

ملخص :

من خلال هذا العمل, قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنيوية الالكترونية للمركبات شالكوبيريت الثلاثية  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ). ثم حساب كمون التبادل و الارتباط باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) والتقريب المعدل لبريك جونسن (mBJ). إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومشتقته متوافقة مع نتائج التجريبية المتوفرة, إن هذه المركبات  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ) غير مغناطيسية كما وجدنا قيمة متطابقة لنسبة (c / a).

وقد بينت دراسة الخصائص الالكترونية وذلك بحساب كثافة الحالات إن هذه المركبات تصنف من أصناف النواقل.

الكلمات المفتاحية : شالكوبيريت الثلاثية, DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, mBJ.

Abstract :

Through this work, we studied a theory using the linear increasing plane wave approximation (FP-LAPW) under the density dependent theory (DFT) to determine the electronic structural properties of chalcopyrite triglycerides  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ). Then we calculates the latency of the exchange and correlation using local density approximation (LDA), generalized gradient approximation (GGA), and the modified brick-Johnson approximation (mBJ). The Structural properties such as network constant, compressibility coefficient and its derivatives are compatible with the available experimental results, these compounds  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ) are non-magnetic and we found identical values for the ratio (c / a) .

The study of electronic properties by calculating the density of cases has shown that these compounds are classified as semi-conductors.

Keywords : chalcopyrite ternary, DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, mBJ.

Résumé :

A travers ce travail, nous avons étudié théoriquement en utilisant l'approximation d'onde plane à croissance linéaire (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la dépendance à la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales électronique des composés ternaires de chalcopyrite  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ). puis calculer le potentiel d'échange et la corrélation à l'aide d'une approximation de la densité locale (LAD), d'une approximation de gradient généralisé (GGA) et d'une approximation de Brick-Johnson modifiée (mBJ).

Les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en accord avec les résultats expérimentaux disponible. Ces composés  $ZnX_2As_2$  ( $X=Ge, Si$ ) sont non magnétiques, et nous avons également trouvé des valeurs identiques pour le rapport (c / a).

L'étude des propriétés électronique par le calcul de la densité d'états a montré que ces composés sont classés comme semi-conducteurs.

Mots clés : chalcopyrite ternaires, DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, mBJ.