

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph/ENR/08/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Réalisé par:

Boulbadaoui Boualem Souhib

Abassi Samia

Intitulé

Etude des propriétés optoélectroniques d'un
matériau ternaire: application photovoltaïque

Soutenu devant le jury composé de:

Nahoui Azzeddine	Université de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Rapporteur
Bounab Sabrina	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021

الإهداء

... إلى الأمير عبد القادر

أتخيلك الآن نازلا تحت شجرة الدردار بسهل غريس

فأود لو أني أبسط يدي فأبايع..

صهيب

Dédicace

D'abord je remercie le tous puissant Allah de m'avoir guidé vers la bonne voie.

Je dédie ce modeste travail à mes deux chères personnes dans ma vie, mes chères parents qui n'ont pas cessé de m'encourager et me soutenir tous le temps, et qui ont m'entourer de toute leurs affection et amour.

A mon très chère frère « Radouane ».

A toute la famille « Abbassi » et « Abdessamed ».

A mes très chères amies Meriem, Nesrine, Hassiba, Zola, Anfal.

A mes camarades de promotion, en particulier mon binôme « Souhaib ».

A l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation au long des mes années d'étude.

Et tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

Et finalement a tous ceux et celles qui n'ont pas pu être cités.

Samia

REMERCIEMENT

*Nous remercions **ALLAH** tous puissant de nous avoir donné la chance, la volonté et le courage de mener à bien ce travail.*

*Avant tous, on tient remercier chaleureusement **l'université de MOHAMED BOUDIAF de M'sila** pour l'opportunité qu'elle nous a donné pour continuer nos étude supérieure.*

*On tient à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur **Mme. ZOULIKHA CHARIFI** pour la confiance qu'elle nous a accordé pour la réalisation de ce mémoire et pour nous avoir soutenu au long de ce travail. Nous sommes très reconnaissants d'avoir bénéficié des ses compétences scientifiques, ses avis et d'avoir proposé et dirigé ce travail, en nous permettant l'autonomie et la responsabilité.*

*Nous remercions vivement **Nahoui Azzeddine** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.*

*Nous remercions vivement **Bounab Sabrina** pour l'honneur qu'elle nous fait d'examiner ce travail.*

*Nous exprimons nos profond reconnaissance et remerciements à **Dr. BAAZIZ HAKIM** et **Dr. GHELLAB TORKIA** pour leurs aides, leurs générosités, leurs gentillesse et leurs patiences.*

Enfin, nos sincère remerciements à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Introduction générale	01
Chapitre I: Généralités sur l'énergie solaire et les matériaux chalcopyrites	
I-1- Introduction	03
I.2. L'énergie renouvelable	04
I.3. L'énergie solaire	04
I. 3. 1 Le soleil	04
I. 3. 2. Structure de soleil	05
I. 3. 3 Les rayonnements solaires	05
I. 3. 4. l'énergie solaire photovoltaïque	05
I. 4.La cellule photovoltaïque	06
I. 4.1. Historique	06
I. 4.2. Le principe de fonctionnement d'une cellule	06
I. 4.3. Le semi – conducteur	08
I. 4.4. Dopage	08
I. 4.5. La jonction (N – P)	09
I.5. Les caractéristiques électriques d'une cellule solaire	09
I.5.1. les Rayonnements solaire	09
I.5.2.Le spectre solaire	12
I.5.3. Courant – Tension	13
I.5.4.Circuit électrique équivalent	14
I.5.4.1. Cas d'une cellule solaire idéale	14
I.5.4.2. cas d'une cellule solaire réelle	15

I.6. Les différentes voies technologiques	16
I.6.1. 1ère génération : les cellules photovoltaïque au silicium cristallin	16
I.6.1.1. silicium monocristallin	16
I.6.1.2. silicium multi-cristallin	17
I.6.2. 2ème génération : les cellules photovoltaïques en couche minces	18
I.6.2.1. cellule silicium amorphe en couche mince	18
I.6.2.2. cellule sans silicium en couche mince (CIS)	18
I.6.3. 3ème génération : les cellules photovoltaïque organique	19
I.6.4. autre technologies	20
I.6.4.1. La cellule photovoltaïque CZTS	21
I.6.4.2. La cellule photovoltaïque pérovskite	21
I.7. L'installation photovoltaïque	23
I.7.1. Schéma de système photovoltaïque	23
I.7.2. Application de cellule solaire dans l'agriculture	23
I.8. Généralités sur le matériau CdGeAs ₂	24
I.8.1. Introduction	24
I.8.2. Les matériaux chalcopyrites	24
I.8.2.1. Définition du mot chalcopyrite	24
I.8.2.2. Les chalcopyrites de type II-IV-V ₂	25
I.8.2.3. Applications des chalcopyrites II-IV-V ₂	25
I.8.2.4. Les avantages de la structure chalcopyrite II-IV-V ₂	27
I.8.2.5. conclusion	27

Références	28
Chapitre II: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)& La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction :	32
II.2. Équations de Schrödinger:	32
II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :	34
II.4. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock :	35
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	37
II.5.1. Théorème de Hohenberg – Kohn :	37
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham :	39
II.5.3. La fonctionnelle d'échange – corrélation :	41
II.5.3.1. L'approximation de la densité local (LDA) :	41
II.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	42
II.5.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :	43
II.5.4. Résolution des équations de Kohn et Sham :	45
II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	47
II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :	47
II.6.2. Principe de la méthode LPAW et FP-LPAW	50
II.6.3. La méthode LAPW-LO :	52
II.6.4. La méthode APW-lo :	53
II.7. Le code Wien2k :	54
II.8. Conclusion	57

Références	58
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1.Introduction	60
III.2. Détails de calculs	60
III.3. La structure cristalline du composé	61
III.4.Propriétés structurales	62
III.5. Les propriétés électroniques	65
III.5.1. Bandes d'énergies	66
III.5.2 Les densités d'états totales et partielles (DOS)	69
III.6.Propriétés optiques	72
III.6.1. Rappel théorique	72
III.6.1.1. Interaction rayonnement-matière	72
III.6.1.2. La réflexion des ondes planes	72
III.6.2. La fonction diélectrique	73
III.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code <i>Wien2k</i>	74
III.6.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	75
III.6.5. Coefficient d'extinction	77
III.6.6. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	78
III.6.7. Le spectre de réflectivité	80
III.6.8.La conductivité optique	82
III.6.9. Le coefficient d'absorption	83
III.6.10. La fonction de perte d'énergie	85

Références	87
Conclusion générale	89
Liste des Tableaux	
Liste des Figure	
Résumé	

Introduction générale :

L'énergie était toujours un moteur de développement et moyen de mesure des sociétés.

La civilisation industrielle s'est bâtie autour de l'exploitation du charbon, puis du pétrole, le gaz et le nucléaire au milieu de notre siècle, alors que les menaces imposent lourdement sur notre climat, dus à une grande part à l'utilisation abusive de la consommation d'énergie qui ne cesse d'augmenter. De ce fait les sources d'énergie s'aperçoivent en route d'extinction. Le monde s'est convertit alors vers une source inépuisable qui est le soleil. L'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque ; ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct. Dans ces dernières années, la production d'électricité à partir de la conversion photovoltaïque a augmenté dans le monde de façon remarquable.

La production de panneaux solaires efficaces, fiables et rentable qui peuvent être largement utilisés pour remplacer les sources d'énergie fossiles est le principal challenge qui peut encourager l'utilisation de tels dispositifs dans la production de l'électricité solaire à l'échelle industrielle, pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau à moindre coût et plus performant

Les cellules solaires sont fabriquées à partir des matériaux semi-conducteurs. Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurale, électrique et optique de ces matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basés sur des modèles, parmi eux : ab-initio ;est une méthode de calcul plus rigoureuse et plus sophistiquée, basé sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode est devenue aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques.... Des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance calculs ab-initio a pour origine la formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et ses trois approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). En plus, l'approche de potentiel d'échange modifiée de Beck-Johnson (mBJ).

Le programme utilisé dans ce travail est le programme Wien2k développé par Blaha et schwarz depuis 1990 à l'institut de chimie des matériaux de Vienne. Ce programme est basé sur la

méthode FP-LAPW. Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés structurale et optoélectronique de $CdGeAs_2$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) par le code Wien2k.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se divise en 3 chapitres :

Dans le premier chapitre : nous rappelons des généralités sur la source fondamentale de l'énergie ; le soleil. Puis nous décrivons la cellule solaire en abordant sa structure, sa caractéristique électronique et optique. ainsi une description générale sur la structure de $CdGeAs_2$ en tant qu'un semi-conducteur.

Le deuxième chapitre : nous exposons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de schrodinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange corrélation. Nous présentons aussi le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), ses détails caractéristiques avec une description du code Wien2k employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés.

Le troisième chapitre : rapporte les résultats avec une discussion sur les propriétés structurale, électronique et optique...obtenue en utilisant les méthodes décrites dans la première partie, de matériau $CdGeAs_2$.

Finalement, une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette mémoire.

**Chapitre I:
Généralités sur l'énergie
solaire et les matériaux
chalcopyrites**

I.1. Introduction:

Les énergies renouvelables apparaissent dans notre ère une alternative intéressante pour préserver le confort des êtres humains et la qualité de l'air. Aujourd'hui, on distingue plusieurs sources d'énergie renouvelables. L'avantage de ces énergies est que leurs utilisations ne polluent pas l'atmosphère et elles ne produisent pas gaz à effet de serre. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque. La conversion de la lumière en électricité se produit dans des matériaux semi-conducteurs.

Dans ce chapitre nous intéressons plus particulièrement à l'énergie solaire, la première partie de ce chapitre est consacrée au rayonnement solaire, sa forme et sa nature. Ensuite, la deuxième partie consacrée les cellules solaires, leur effet photovoltaïque et les différents filières photovoltaïque. Ainsi qu'aux différentes caractéristiques photovoltaïques. En troisième partie nous décrirons les semi-conducteurs et la jonctions P-N. Enfin, on termine par une brève description sur le matériau semi-conducteur $CdGeAs_2$ et leur propriété structurale et optoélectronique.

I.2. L'énergie renouvelable:

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation de sources d'énergie non renouvelables est leur disponibilité limitée et leur impact néfaste sur l'environnement, qui a obligé l'humanité à rechercher de nouvelles sources d'énergie. [1]

Les énergies renouvelables désignent un ensemble de moyens de produire de l'énergie à partir de sources ou de ressources théoriquement illimitées, disponibles sans limite de temps ou reconstituables plus rapidement qu'elles ne sont consommées.

On parle généralement des énergies renouvelables par opposition aux énergies tirées des combustibles fossiles dont les stocks sont limités et non renouvelables à l'échelle du temps humain: charbon, pétrole, gaz naturel... Au contraire, les énergies renouvelables sont produites à partir de sources comme les rayons du soleil, ou le vent, qui sont théoriquement illimitées à l'échelle humaine.

Les énergies renouvelables sont également désignées par les termes « énergies vertes » ou « énergies propres ». [2]

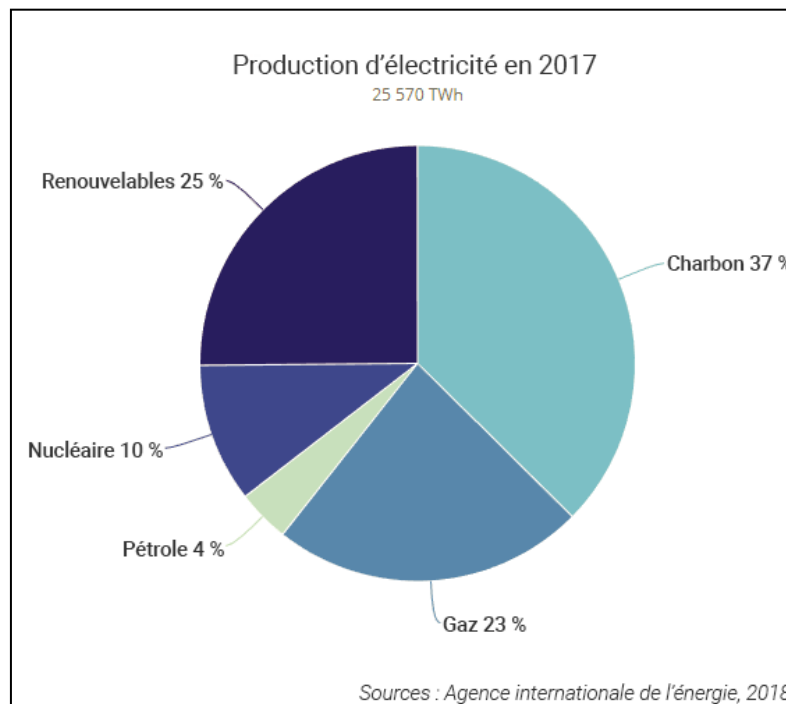


Figure (I-1): Production mondiale d'énergie solaire en 2017

I.3. L'énergie solaire:

I. 3. 1 Le soleil:

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre, est au centre, principalement composés de d'hydrogène et de d'hélium, il est presque sphérique. Il un diamètre d'environ 1 392 684 kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg ce qui équivaut à 330 000 fois la masse de notre planète, il représente environ 99,86% de la masse de système solaire.

I. 3. 2. Structure de soleil:

Il se compose de plasma, d'hydrogène (70%) et d'hélium (28%). Chaque seconde, 700 millions de tonnes d'hydrogène sont transformées en hélium à la suite d'une réaction thermonucléaire. La température de surface du Soleil est estimée à 6000 K, et à l'intérieur elle atteint plusieurs millions de degrés. La température effective du corps noir au soleil est de 5762 K. La Terre reçoit une fraction de l'énergie émise par le soleil de l'ordre L'énergie de 84 minutes d'ensoleillement sur la surface de la terre pourrait permettre la couverture des besoins énergétiques du monde sur la période d'une année. [3]

I. 3. 3 Les rayonnements solaires:

La distance de la Terre au Soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière est d'un peu plus de 300 000 km/s ; les rayons du soleil mettent donc environ 8 min à nous parvenir.

La constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au Soleil. Sa valeur est communément prise égale à 1 360 W/m² (bien qu'elle varie de quelques % dans l'année à cause des légères variations de la distance Terre-Soleil).

Lors de la traversée de l'atmosphère, ce rayonnement de 1 360 W/m² subit des déperditions, du fait de son absorption partielle par les gaz atmosphériques et la vapeur d'eau. Ainsi, le flux reçu sur la Terre est inférieur au flux « initial » et dépend de l'angle d'incidence, et donc de l'épaisseur d'atmosphère traversée. [4]

I. 3. 4 l'énergie solaire photovoltaïque

Le terme «photovoltaïque» se compose de deux mots: «photo» qui signifie lumière et volta, nom du physicien italien Alessandro Volta (1754-1827).

Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 (c'est pour cette explication qu'il a reçu le prix

Nobel de Physique en 1921). Alors photovoltaïque (PV) signifie littéralement électricité lumineuse. [5]

L'énergie photovoltaïque résulte de la transformation directe de la lumière du soleil en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau aux moyens des cellules généralement à base de silicium cristallin qui reste la filière la plus avancées sur le plan technologique et industriel. Leur association en série/parallèle donne lieu à un module ou panneau photovoltaïque. [6, 7]

I. 4. La cellule photovoltaïque:

Les cellules photovoltaïques sont constituées de matériaux semi-conducteurs qui produisent un courant électrique sous l'effet des photons lumineux. Les cellules photovoltaïques sont interconnectées pour former des modules photovoltaïques capables de convertir environ 15% de l'énergie solaire reçue en électricité. Un panneau de 1 m² fournit 100 W de puissance et produit de 80 à 150 kWh / an. Son impact sur l'environnement est minime, avec un temps de retour énergétique faible: selon la technologie utilisée, un capteur photovoltaïque met entre 1,5 à 3 ans pour produire l'énergie nécessaire à sa fabrication, ce qui est négligeable par rapport à sa durée de vie. [8]

I. 4.1. Historique:

Quelques dates importantes concernant l'énergie photovoltaïque :

1839 : Le physicien français **Edmond Becquerel** découvre l'effet photovoltaïque.

1875 : **Werner Von Siemens** expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

1877 : Une première cellule de silicium avec un rendement de conversion de 1% composés par les deux physiciens **W.G.Adams** et **R.E.Day**. [9]

1905 : L'interprétation de l'effet photovoltaïque par **Albert Einstein**.

1954 : trois chercheurs américains **Chapin**, **Peason** et **Prince** fabriquent une cellule photovoltaïque.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9%, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première cellule alimentée par des cellules photovoltaïque est construite à l'université de Delaware.

1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de **4000 Km** en Australie.

I. 4.2. Le principe de fonctionnement d'une cellule :

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type **n** et dopée de type **p**. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau diffusent dans le matériau **p**. La zone initialement dopée **n** devient chargée positivement, et la zone initialement dopée **p** chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone **n** et les trous vers la zone **p**. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones **n** et **p**, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule. [10]

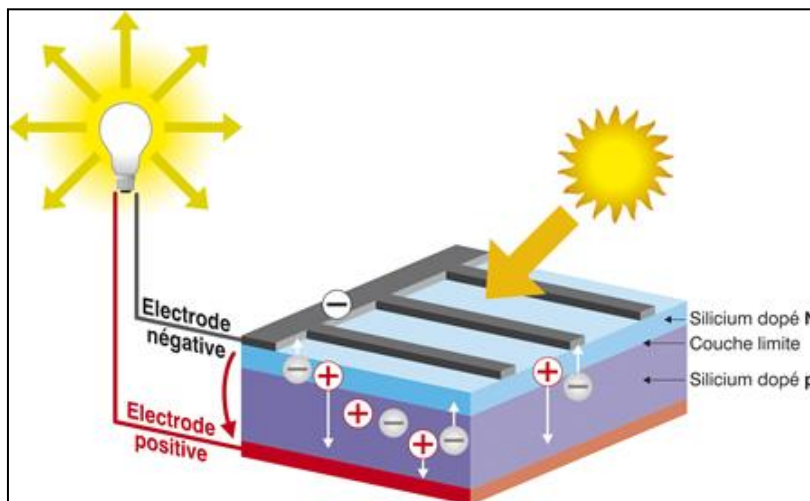


Figure (I-2) : principe de l'effet photovoltaïque

I. 4.3. Le semi – conducteur :

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux.

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. La largeur de la bande interdite est faible, elle varie entre **1 et 2 eV**. [11]

I. 4.4. Dopage :

Introduire volontairement des impuretés dans un semi-conducteur ultra purifié. Il est nécessaire que la concentration des atomes étrangers non éliminés soit nettement inférieure à celle des atomes introduits. Donc on distingue deux types de semi-conducteur:

➤ Semi-conducteur de type "P":

Dans un semi-conducteur de la colonne **IV (Si)**, on introduit une impureté de la **V** colonne (Phosphore : **P**), le cinquième électron se retrouve avec une énergie de liaison très faible (**5 à 25 MeV**). Il est localisé sur l'atome pentavalent uniquement aux très basses températures.

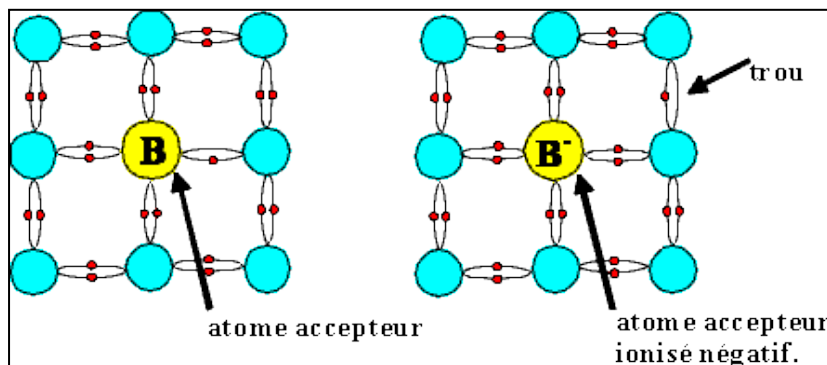
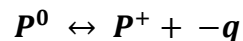


Figure (I-3) : Dopage type P.

A la température ambiante, cet électron est libéré dans le réseau et l'atome d'impureté qui était neutre devient une charge positive fixe selon la relation (cas du phosphore) :



P^0 : phosphore neutre, P^+ : phosphore ionisé positif. Cet atome de la cinquième colonne a engendré un électron libre dans le cristal de silicium, on l'appelle un atome donneur. [11]

➤ Semi-conducteur de type "N" :

Dans un semi-conducteur de la colonne **IV (Si)**, on introduit une impureté de la III colonne (**Bore : B**). Cet atome trivalent ne possède que **3** électrons périphériques. Il existe une liaison insatisfaite, localisée sur l'atome introduit, uniquement aux très basses températures. [12]



Figure (I-4) : Dopage type N.

I. 4.5. La jonction (N – P) :

La jonction PN résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones aux propriétés différentes ; l'une de types P (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et l'autre de type N (majoritaire en électrons, minoritaire en trous). De cette juxtaposition résulte des courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone, trous ou électrons, créant au voisinage immédiat de la jonction une charge d'espace et une barrière de potentiel.

Le champ électrique créé par la barrière de potentiel est intense en raison de la très faible largeur de la jonction de 0.2 à quelques micromètres, et empêche les charges libres restantes dans chaque zone de traverser la jonction pour se recombiner. [13]

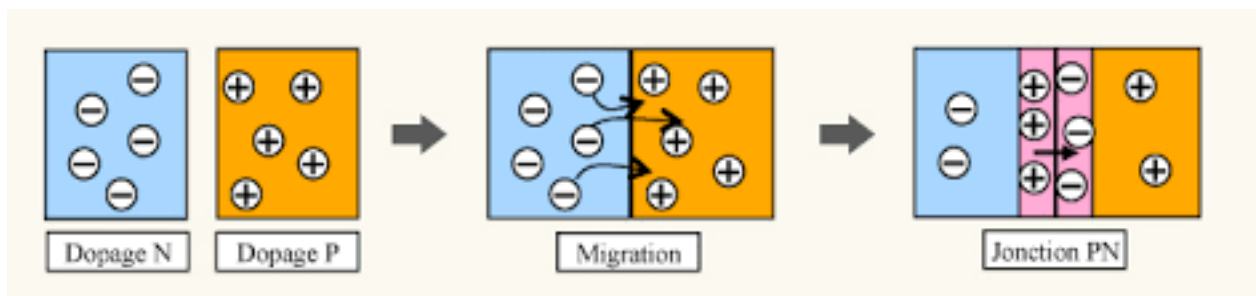


Figure (I-5) : Formation d'une jonction PN.

I.5. Les caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

I.5.1. les Rayonnements solaire:

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol, Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois mécanismes principaux :

- l'absorption par les différents gaz de l'atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques.
- la diffusion moléculaire de Rayleigh.
- la diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages. [14]

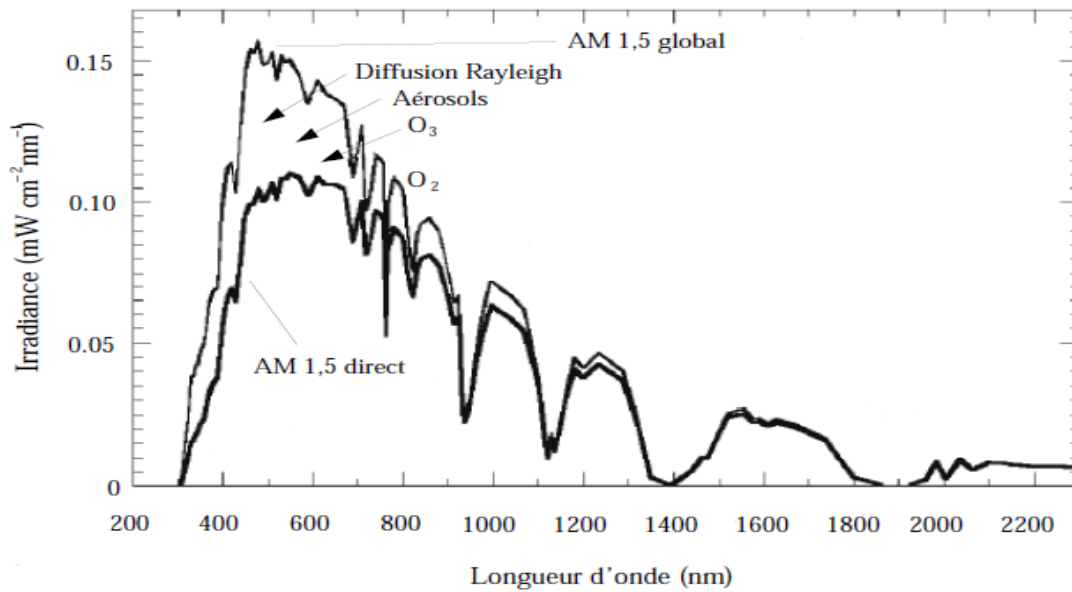


Figure (I-6) : Représentation du spectre solaire AM1, inclut le spectre direct et la lumière diffusée

On appelle “masse d’air” **AM**, la perte de l’énergie solaire par l’absorption atmosphérique. Elle représente le rapport entre l’épaisseur d’atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol et l’épaisseur traversée à la verticale du lieu. Cela dépend surtout de la hauteur angulaire du soleil **h**. A l’aide des points **O**, **A** et **M** et cet angle **h** représentés à la figure suivante On écrit la longueur du trajet du Soleil à travers l’atmosphère: [15] [16]

$$\sin \theta = \frac{OA}{OM} \tag{I.1}$$

$$OM = \frac{OA}{\sin \theta} \tag{I.2}$$

Donc masse d’air AM est :

$$AM = \frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin \theta} \quad (I.3)$$

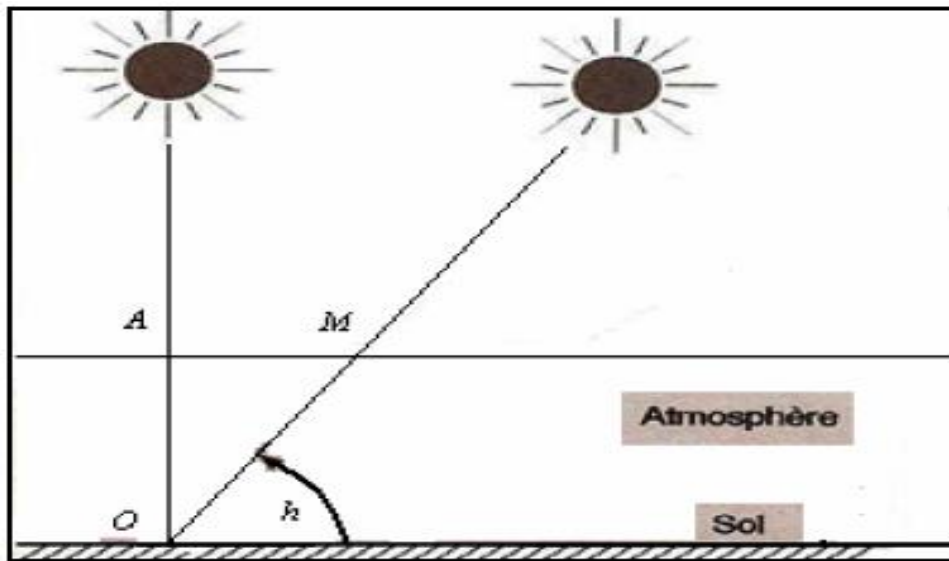


Figure (I.7) : représentation de l'air masse AMx

Dans l'expression **AMx**, x désigne ce rapport $\frac{OM}{OA}$, on définit:

AM0 : le rayonnement solaire hors atmosphère (spectre valable pour les applications spatiales).

AM1 : position du Soleil au zénith; $h=90^\circ$, (au niveau de la mer).

AM1,5 : le Soleil à 48.2° . [17]

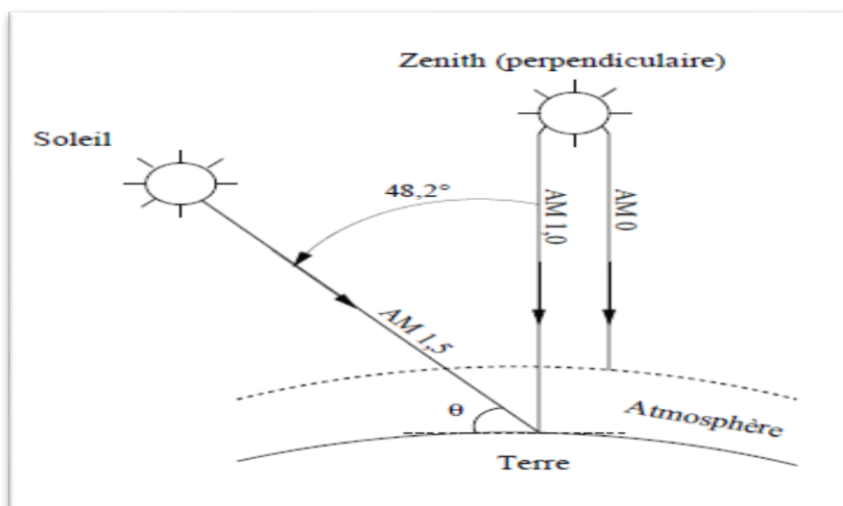


Figure (I-8) : description du nombre de masse d'air AM.

I.5.2. Le spectre solaire :

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de 0.22 à 10 μm. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement ainsi:

la bande ultraviolette (UV)	6.4 %	$0.2 < \lambda < 0.38 \mu m$
la bande visible	48,0 %	$0.38 < \lambda < 0.78 \mu m$
la bande infrarouge (IR)	45,6 %	$0.78 < \lambda < 10 \mu m$

Tableau (I-1) : Champs de décomposition du rayonnement solaire

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1,37 kilowatt au mètre carré (KW/m²), a plus ou moins 3 %, selon que la terre s'éloigne ou se rapproche du Soleil dans sa rotation autour de celui-ci. L'atmosphère en absorbe toutefois une partie, de sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement 1,2 KW/m² (1200W/m²). [18]

On voit clairement sur le spectre AM1.5 les bandes d'absorption correspondant aux gaz de l'atmosphère, notamment le gaz carbonique CO₂ et la vapeur d'eau. On a représenté sur la figure suivante le spectre d'un corps noir dont la température 5900K, très proche du spectre solaire AM0. Le soleil est donc souvent assimilé à un corps noir. [19]

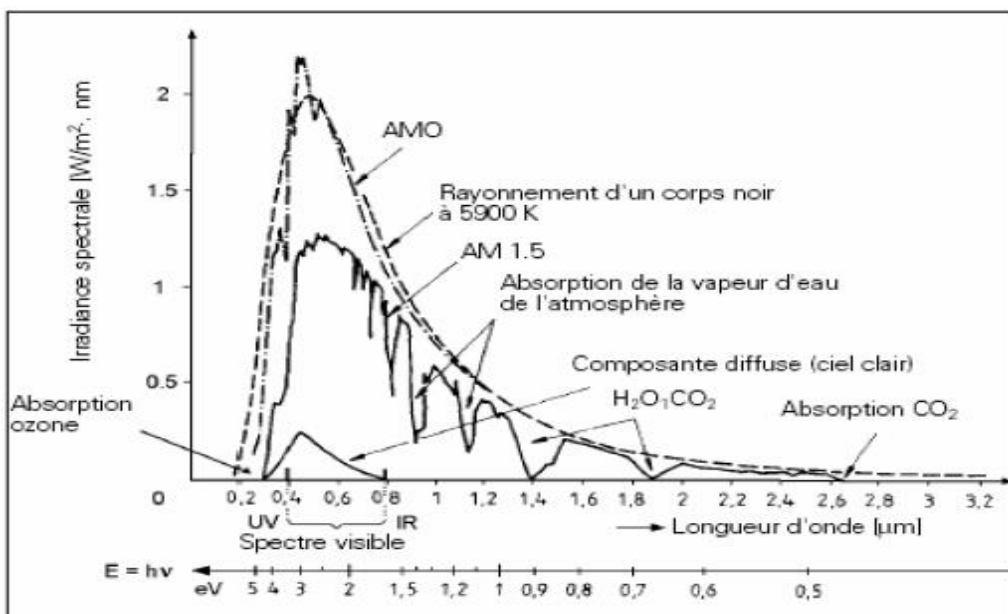


Figure (I-9) : représentation spectral du rayonnement solaire.

I.5.3. Courant – Tension :

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension. [20]

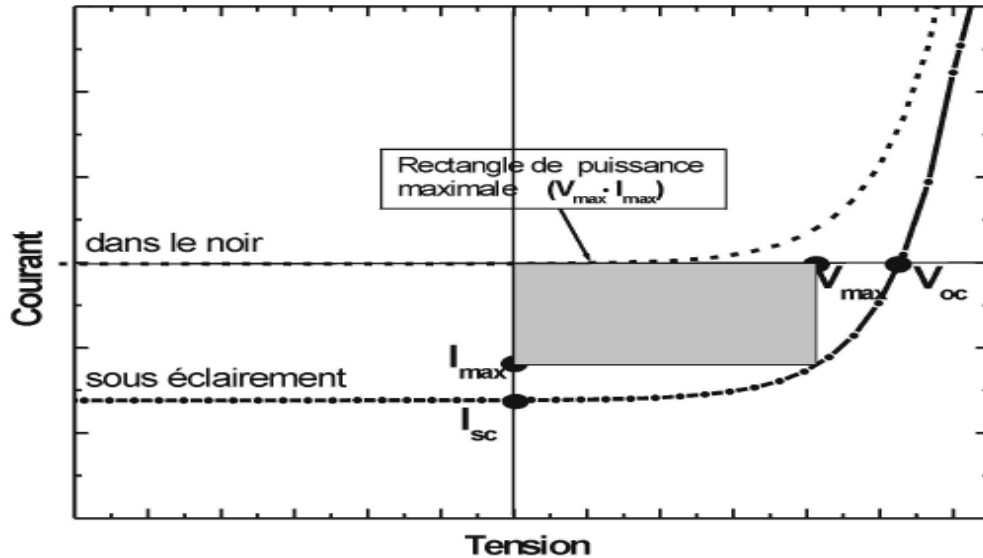


Figure (I-10) : caractéristique courant - tension d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement

V_{co} : la tension de circuit ouvert, exprimée en Volts (V), est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes, et aussi de la différence entre le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur. Elle varie peu avec l'éclairement.

I_{sc} : le courant de court-circuit, exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairement sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs de charges.

I_{max} et V_{max} : sont les valeurs définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal. Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.

FF : le facteur de forme, est le rapport de la surface du rectangle P_{max} au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co}I_{sc}} = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{co}I_{sc}} \quad (I.4)$$

η : le rendement de conversion, exprimé en pourcentage, est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \frac{V_{co}I_{sc}}{P_{inc}} \quad (I.5)$$

I.5.4. Circuit électrique équivalent :

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent :

I.5.4.1. Cas d'une cellule solaire idéale:

La cellule solaire est dite idéale si la relation courant-tension est donnée par l'expression suivante : [21]

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{\frac{qv}{nkT}} - 1 \right] \quad (I.6)$$

La cellule solaire sous éclairement peut-être schématisé par un générateur de courant I_{ph} (un courant inverse proportionnel à la lumière incidente) en parallèle avec une diode délivrant un courant.

$$I_d = I_s \left[e^{\frac{qv}{nkT}} - 1 \right] \quad (I.7)$$

Nous obtenons ainsi le circuit équivalent d'une cellule solaire idéale, présenté sur la figure suivante :

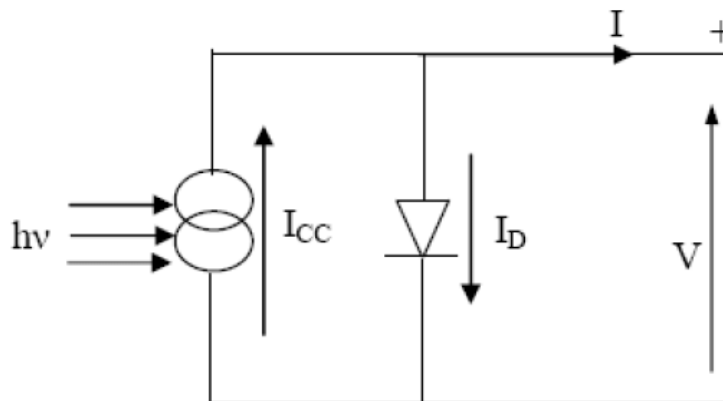


Figure (I-11) : schéma équivalent d'une cellule solaire idéale.

I.5.4.2. cas d'une cellule solaire réelle :

Le schéma équivalent de la cellule photovoltaïque réelle tient compte de deux résistances ; une résistance série R_s représentant les diverses résistances de contacts et de connexions, et une résistance R_{sh} (shunt) en parallèle avec le générateur de courant qui caractérise les divers courant de fuite dus à la diode. [21]

L'équation caractéristique de la cellule réelle est alors donnée par :

$$I_d = I_s \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right] \quad (\text{I.8})$$

V : est la tension aux bornes de la diode.

$$I_{ph} = I + I_d + I_{sh} \quad (\text{I.9})$$

$$I_{sh} = \frac{(V + IR_s)}{R_{sh}} \quad (\text{I.10})$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (\text{I.11})$$

On pose :

$$R_{sh} = \frac{1}{G_p} \quad (\text{I.12})$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right] - G_p (V + IR_s) \quad (\text{I.13})$$

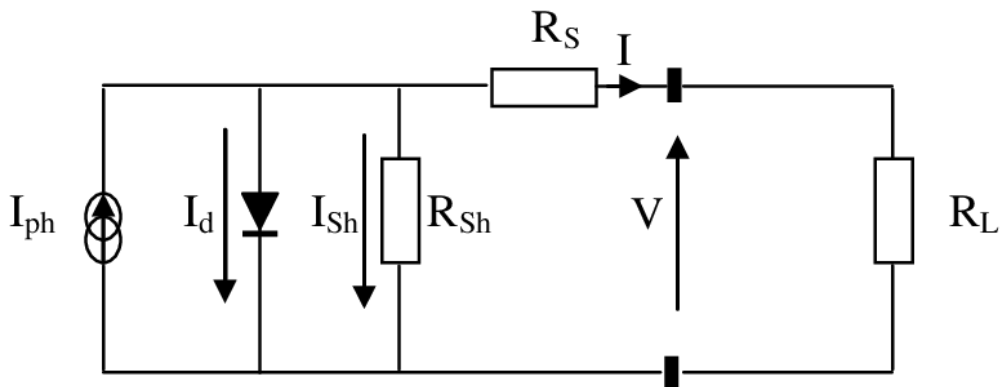


Figure (I-12) : schéma équivalent d'une cellule solaire réelle.

I.6. Les différentes voies technologiques :

Il existe plusieurs technologies de cellules qui ont toutes des propriétés et applications différentes. Trois technologies principales sont aujourd'hui mises en œuvre dans la filière photovoltaïque, la plus importante:

I.6.1. 1^{ère} génération : les cellules photovoltaïque au silicium cristallin:

I.6.1.1. silicium monocristallin :

Les cellules en silicium monocristallin représentent la première génération des générateurs photovoltaïques, Ce type est l'une des plus répandues (80% des panneaux sur le marché). [22]

Le silicium est un élément dit cristallogène i.e. il existe une forme cristalline du silicium, En effet, le silicium, de même que le germanium se cristallise en une structure de type diamants.

Grâce au procédé Czochralski permettant l'obtention de silicium ultra pur, et à la possibilité d'ajuster le comportement électronique du silicium via l'incorporation d'éléments comme le bore ou le phosphore dans le cristal (dopage), que la porte s'est ouverte des applications en électronique. [23]

Avantage :

- Son rendement est très bon (15 à 20% dans le commerce, 25% en laboratoire).
- Bon ratio Wc/m² (~150 Wc/m²) ce qui permet un gain de place si nécessaire.
- Nombre de fabricants élevé.
- Durée de vie importante (30 ans).

Inconvénient:

- Fabrication plus délicate et donc plus coûteuse.
- Rendement faible sous un faible éclairement (plage d'utilisation: 100 à 1000 W/m²).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C. [24]

I.6.1.2. silicium multi-cristallin:

C'est un matériau moins pur et meilleur marché. La cellule au silicium multi-cristallin (ou poly cristallin) est constituée de cristaux de 1mm à environ 2cm assemblés, appelé "grains". La multitude de cristaux se forme pendant le refroidissement du silicium dans la lingotière. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux. [25]

Avantage :

- Les cellules peuvent être de forme carrée, permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- Bon rendement de conversion (12-16% dans le commerce, 20% en laboratoire).
- Lingot moins cher à produire que le monocristallin.
- Nombre de fabricants élevé.
- Durée de vie importante (+/- 30 ans).
- Meilleur marché que le monocristallin.

Inconvénient :

- Rendement faible sous un faible éclairage (plage d'utilisation: 200 à 1000 W/m²).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C.



Figure (I-13) : cellules solaire au silicium cristallin.

I.6.2. 2^{ème} génération : les cellules photovoltaïques en couche minces:

Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs sur un substrat rigide ou souple. Il existe plusieurs technologies de couches minces commercialisées dont trois voies qui semblent s'imposer, même si cela ne représente actuellement pas plus de 20% du marché PV : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et les combinaisons à partir du diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté). [22]

I.6.2.1. cellule silicium amorphe en couche mince :

Cette technologie est basée sur le silicium non cristallisé, le silicium amorphe (noté α -Si). Peut être directement déposé sur un substrat de verre à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). On dépose d'abord, sur le verre, une couche d'oxyde transparente conductrice d'une épaisseur de $0,5\mu\text{m}$ (TCO pour Transparent Conductive Oxide). Cette étape est suivie par les étapes de dépôt suivantes : une couche d' α -Si de type N, puis une couche α -Si semi-isolante ($1\mu\text{m}$ au total) et enfin une couche de α -Si dopée P. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites "solaires" [26].

Avantage :

- Fonctionnent avec un éclairage faible.
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules.
- Moins sensible aux températures élevées.

Inconvénient :

- Rendement faible en plein soleil (environ 60 Wc/m^2), les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- Durée de vie courte (10 ans), performances qui diminuent sensiblement avec le temps.

I.6.2.2. cellule sans silicium en couche mince (CIS) :

Les cellules CIS représentent la nouvelle génération de cellules solaires sous forme de films minces, de type cuivre-indium-sélénium (CIS) auquel s'ajoute parfois du gallium (CIGS). Les matières premières nécessaires à la fabrication des cellules CIS sont plus faciles à se procurer que le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques classiques. De plus, leur efficacité de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couche mince [27].



Figure (I-14) : cellule solaire en couche mince (CIS).

Avantage :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.
- Permet de s'affranchir du silicium.
- Les matériaux utilisés ne causent pas de problème de toxicité.
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Inconvénient :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.

I.6.3. 3^{ème} génération : les cellules photovoltaïque organique :

Il existe d'autres cellules, dites de troisième génération, qui reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et, potentiellement, d'un coût de revient plus faible : les cellules organiques [22].

Les cellules organiques sont composées de molécules organiques pour transformer la lumière en électricité. Les chercheurs travaillent sur la possibilité d'utiliser des polymères organiques dans la technique des couches minces. Les polymères organiques sont des plastiques issus de ressources renouvelables (plantes, algues ou animaux). Les composants

organiques peuvent être étalés en couches de très faible épaisseur sur des supports flexibles. [28].

Il en existe principalement de trois types :

- Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires
- Les cellules photovoltaïques organiques à base de polymères

Les cellules photovoltaïques hybrides [29].

Une autre catégorie de cellules appartenant à la troisième génération, basées cette fois-ci sur une logique de très hauts rendements, sont les cellules à multijonctions qui peuvent atteindre un rendement de plus de 40% en laboratoire et une limite théorique de 81%. Ces cellules sont en revanche très onéreuses et ne sont utilisées, pour le moment, que dans le domaine du spatial ou du solaire à concentration. [22]

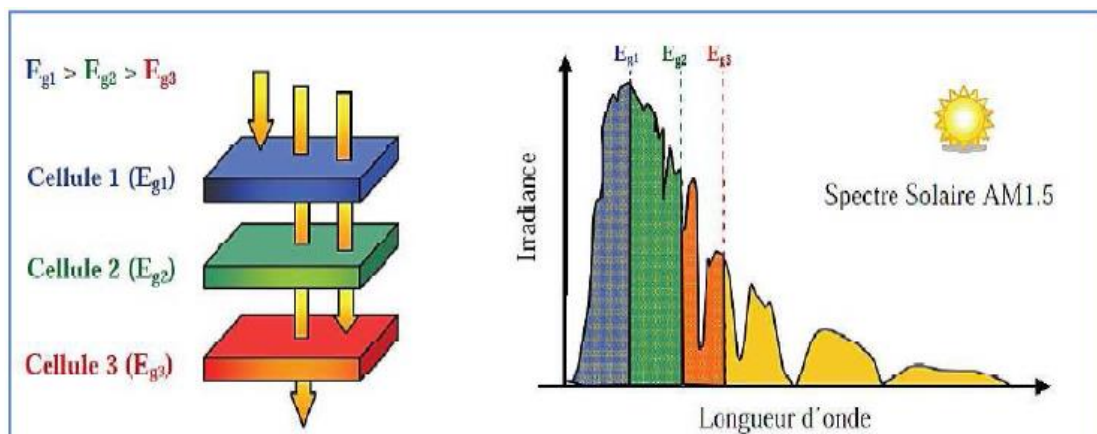


Figure (I-15) : cellule solaire à multijonction.

Avantage :

- Facilité de la fabrication
- Coût faible.

Inconvénient :

- Rendement bas (11,1% en laboratoire)
- Durée de vie faible.

I.6.4. autre technologies :

Les laboratoires technologiques sont sans cesse à la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs afin de créer les cellules photovoltaïques de demain.

I.6.4.1. La cellule photovoltaïque CZTS:

La cellule CZTS n'est encore qu'un projet en cours d'élaboration. Elle marie du cuivre, du zinc, de l'étain et du soufre (ce qui forme le sigle CZTS). Ce sont des matériaux non toxiques et disponibles en grande quantité sur la surface de la Terre. Ces cellules sont composées de pellicules fines qui absorbent l'énergie solaire sur leur support (verre, plastique, etc.). Le rendement est toutefois moyen, tandis qu'on ne peut pas encore définir sa durée de vie, ni le [coût de ces panneaux solaires](#). [30]

I.6.4.2. La cellule photovoltaïque pérovskite :

La pérovskite est un composé minéral, constitué de calcium et de titane. Sa formule chimique est CaTiO_3 , elle a été découverte par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792– 1856). La structure la plus simple de la pérovskite et la structure cubique simple de formule ABX_3 (**Figure I-16**) avec l'ion A dans les coins, l'ion B au centre et l'ion négatif occupe la position centrée de la face. La pérovskite possède des propriétés physiques impressionnantes, elle a une très grande absorption de la lumière et une grande longueur de diffusion des charges. [26]

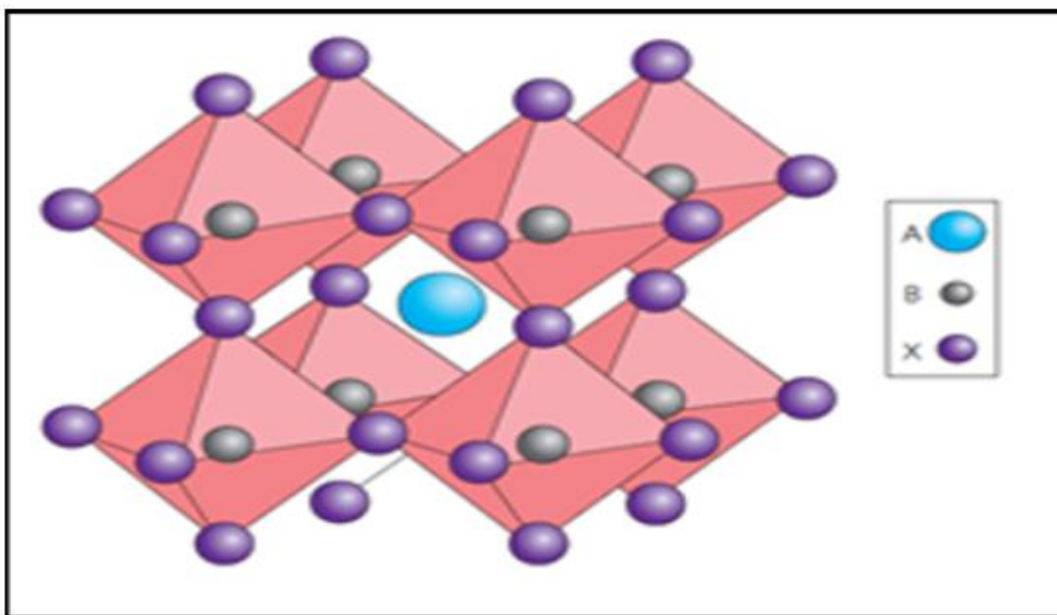


Figure (I-16) : structure hybride de la pérovskite.

A: cation (Cs^+ , Rb^+ , MA^+ , FA^+ , ...), B: cation (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , ...), X: anion (halogénures (I^- , Br^- , Cl^- , ...)).

Actuellement, plusieurs techniques d'impression sont largement utilisées dans la fabrication des cellules solaires et des diodes électroluminescentes (LED). Ces techniques permettent aussi de fabriquer des couches cristallisées de pérovskite en améliorant leurs qualités structurales, morphologiques et optiques.

Dans les dernières années, plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer des cellules à pérovskite. Nous pouvons constater que seulement pendant les 5 dernières années, le rendement des cellules solaires à base de la pérovskite a largement dépassé les 20 %, ce résultat correspond à titre de comparaison au rendement des cellules inorganiques à base de silicium monocristallin après 50 ans de développement comme le montre la figure (I.17) [31].

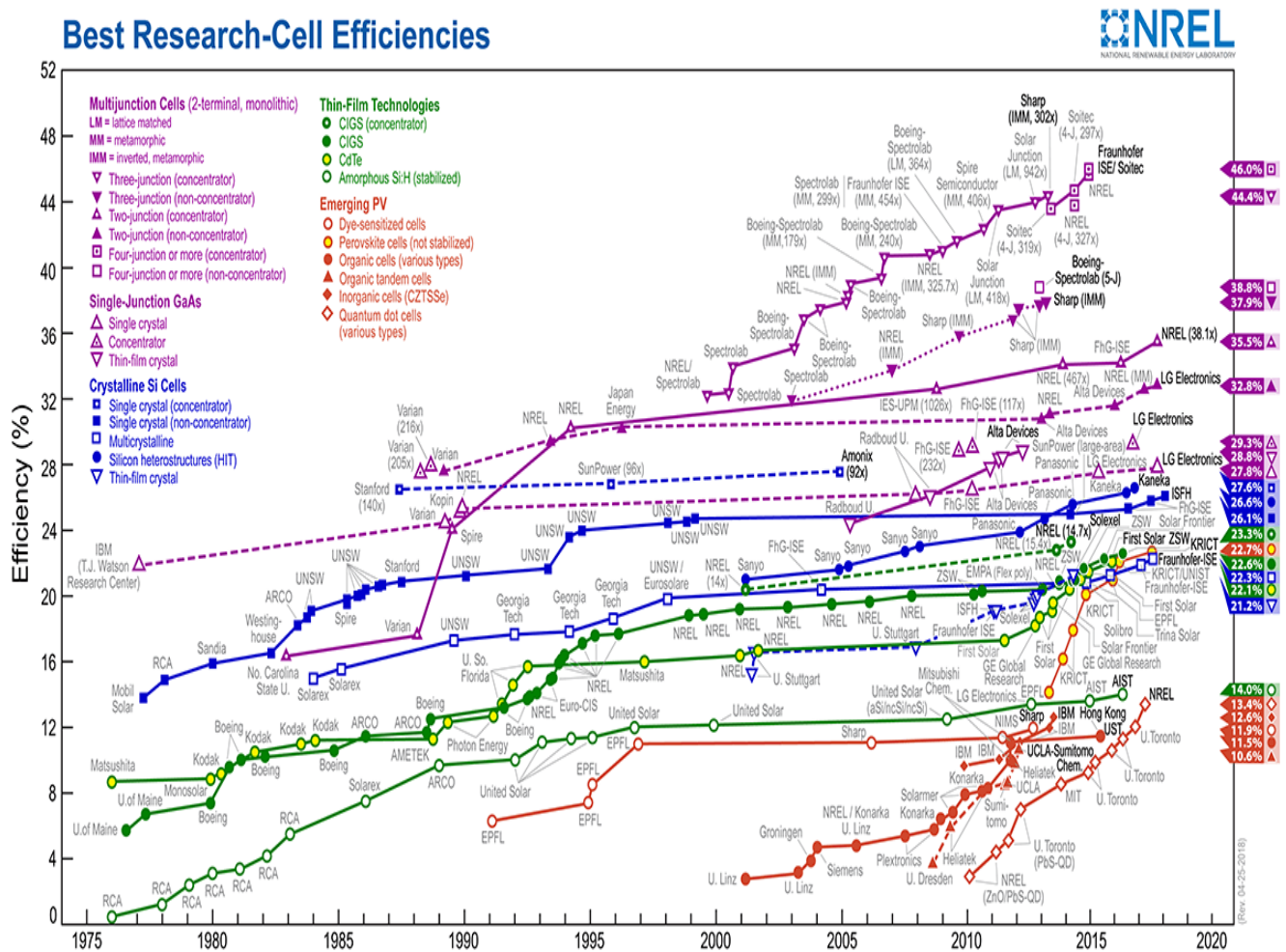


Figure (I-17) : L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années

Tirée de (NREL, 2019).

I.7. L'installation photovoltaïque :

I.7.1. Schéma de système photovoltaïque :



Figure (I-18) : Schéma de système photovoltaïque

I.7.2. Application de cellule solaire dans l'agriculture :

- Pompage d'eau, en CC ou en CA, (avec batterie).
- Pompage d'eau à entraînement direct (sans batterie).
- Électrification de bâtiments industriels.
- Contrôle de l'irrigation.
- Serres (Automatisation des fenêtres et de l'éclairage).



Figure (I-19) : application de l'énergie solaire photovoltaïque dans l'agriculture.

L'une des principales applications pour l'agriculture, du fait de sa simplicité et surtout, de l'absence de maintenance et de l'automatisation totale, est le pompage d'eau à entraînement direct, qui consiste dans un champ de panneaux solaires photovoltaïques, un équipement électronique et l'ensemble du système de contrôle et de capteurs du pompage.

Pour les pompes à faible débit, la fonction de cet équipement électronique consiste à obtenir le meilleur rendement du panneau. Dans le cas des pompes à haut débit, il se charge aussi de transformer le courant continu du panneau en courant alternatif.

Le plus grand avantage des pompes à entraînement direct est la correspondance de la courbe de radiation avec la courbe de demande en eau. Ils permettent en outre d'extraire de l'eau en milieu rural, où le coût de l'installation d'une ligne conventionnelle s'avère trop élevé.

Une autre application dans le milieu agricole correspond à l'électrification des systèmes de contrôle de l'irrigation et des électrovannes, qui permet une meilleure distribution et une économie de l'eau, notamment pour les systèmes de micro-irrigation ou basse pression. [32]

I.8. Généralités sur le matériau CdGeAs₂

I.8.1. Introduction

En raison de son potentiel et de ses excellentes propriétés optiques électroniques, linéaires et non linéaires, la chalcopyrite est un matériau prometteur en électronique, optoélectronique et photonique. Récemment, ce type de matériau a été largement utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques à couche mince ou comme cellule solaire à jonctions multiples.

Parmi ces matériaux semi-conducteurs, nous avons la chalcopyrite de type II-IV-V₂, qui ont largement utilisés ces dernières années dans des cellules photovoltaïques de grandes efficacités et rendements. [33].

I.8.2. Les matériaux chalcopyrites:

I.8.2.1. Définition du mot chalcopyrite:

Le terme "chalcopyrite" ou bien le "cuivre jaune" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule {CuFeS₂ - sulfure de cuivre et de fer} (La structure chalcopyrite présentée sur **la Figure.I.2**) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34.5 %) et de fer

(30.5 %), décrite par Henckel en 1725 [16-18]. Le nom chalcopyrite est inspiré du mot grec (*chalkos*) de cuivre et de pyrite [34, 35].

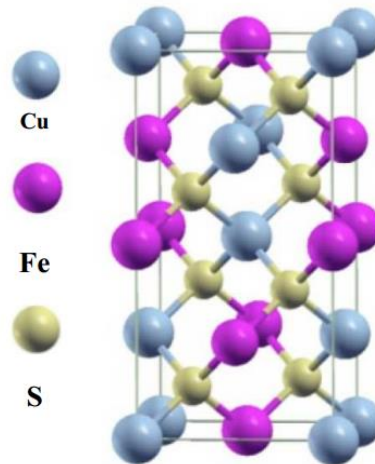


Figure (I-20): Structure chalcopyrite

La chalcopyrite qui nous intéresse dans cet thèse est un composé semi-conducteur ternaire : Arséniure de cadmium germanium CdGeAs_2 .

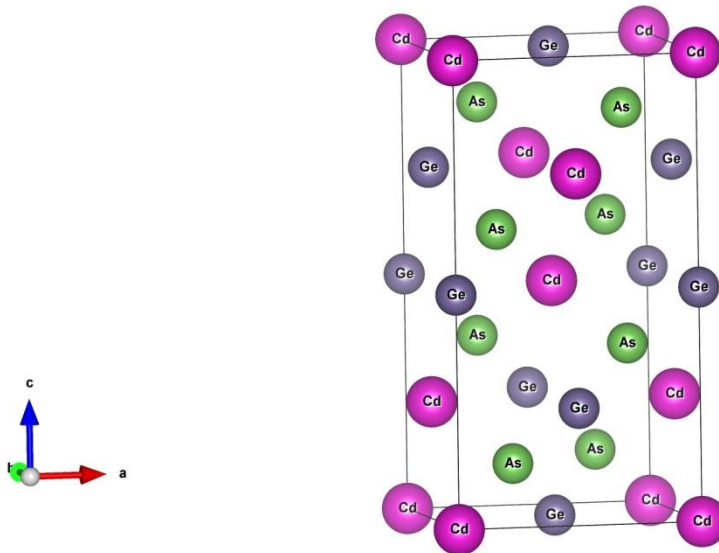


Figure (I-21): La structure cristalline du CdGeAs_2

I.8.2.2. Les chalcopyrites de type II-IV-V₂:

Récemment, l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ($N = 3,2$) a attiré une grande attention.

Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-blende de type: $B^N C^{8-N}$ ($N = 3,2$) . Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ possèdent de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs. [36]

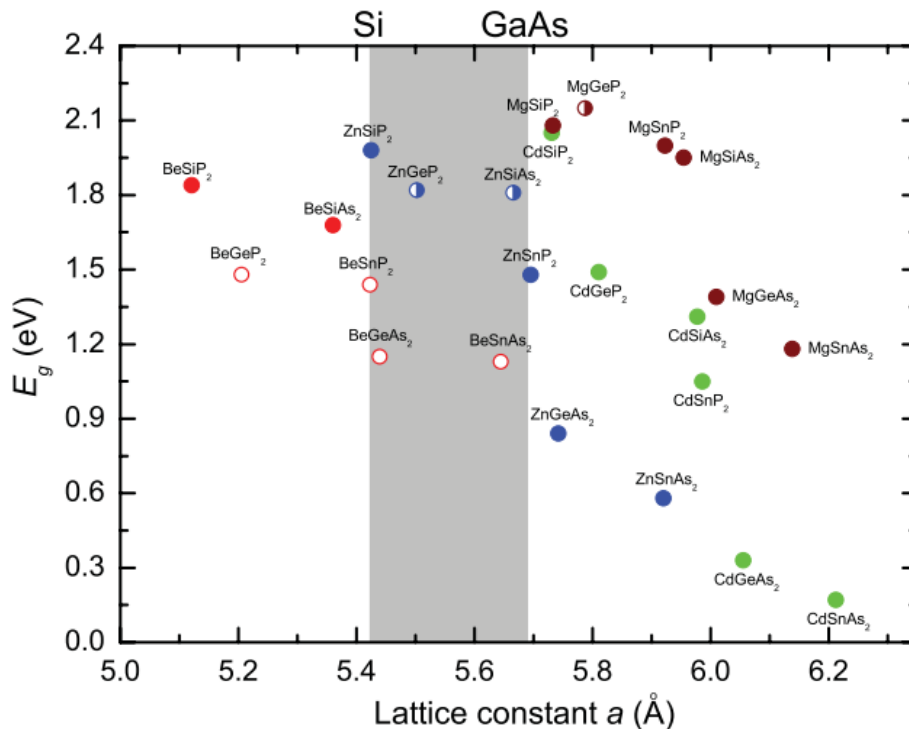


Figure (I-22): l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V₂ [37]

I.8.2.3. Applications des chalcopyrites II-IV-V₂:

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi conducteurs : les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers et le domaine de l'optoélectronique (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs, ...). Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V₂ (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique, Figure II.1) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrites (II-IV-VI₂) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces

matériaux ont un faible gap énergétique, grande stabilité et grand coefficient d'absorption optique[38].

I.8.2.4. Les avantages du la structure chalcopyrite II-IV-V₂:

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants:

- Son gap direct avec une valeur de 0.5 eV, cette énergie permet le d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge.
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers.
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations.
- Excellente résistance aux irradiations.
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs [39].

I.8.2.5. conclusion

La chalcopyrite est un matériau prometteur dans de nombreux domaines et applications, en particulier dans les cellules photovoltaïques, dans les cellules solaires à couche mince (Thin film Solar cells), ou utilisé comme absorbeur dans le matériau des cellules solaires multijonction (MJ solar cells).

Dans cette étude, nous tenterons de calculer les propriétés optoélectroniques du CdGeAs₂ en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT pour montrer que ce matériau peut être utilisé comme matériau photovoltaïque.

Références:

- [1] A. Bouraoui. Thèse doctorat, Univ Mentouri - Constantine. Élaboration et Caractérisation des Couches MincesCuInSe₂ par Électrodéposition. (2009).
- [2] <https://youmatter.world/fr/definition/energies-renouvelables-definition/>.
- [3] O.SOTEHI, « Modes de conversion de l'énergie solaire (Conversions photothermique et photovoltaïque) et leurs utilisations dans l'habitat », université des frères MENTOURI Constantine 1. (2018).
- [4] A. Labouret, P. Cumunel, J.P. Braun, B. Faraggi. Cellules solaires, les bases de l'énergie photovoltaïque 4 ème édition. ETSF: éditions techniques et scientifiques français. (2010).
- [5] M. SALMI. Cours Technologies photovoltaïques. Université M Boudiaf de M'sila. (2020).
- [6] C. Bernard « station solaire autonome pour l'alimentation station pompage » l'archive ouverte pluridisciplinaire HAL. (2006).
- [7] A. Hammidat Hadj arab et M.T Boukadoum « performance et cout des systèmes de pompage PV en ALGERIE ». (2005).
- [8] K. SAIL, Contribution de la microscopie EBIC et des calculs numériques pour l'étude de cellules photovoltaïque (Doctoral dissertation). (2016).
- [9] S. Brigand, Les principes de l'énergie solaire photovoltaïque. Complément technique, Techniques de construction. (2008).
- [10] F.Cassore, G. Orlandi, & R. A. U. Maxime, CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANT.
- [11] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO (Doctoral dissertation, Université Paris-Est). (2011).
- [12] N. Oleksiy, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités. Institut national des sciences appliquées de Lyon. (2005).
- [13] S. Astier, Conversion photovoltaïque: du rayonnement solaire à la cellule. Ed. Techniques Ingénieur. (2008).

- [14] M. Boucharef, Réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules solaires hybrides à colorants à base de ZnO. (2010).
- [15] H. Allem, Etude de l'influence de la couche d'oxyde interfaciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri). (2009).
- [16] D. Laplaze, I. Youm, Modélisation d'une cellule photovoltaïque I: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension sous éclairage. Solar cells, 14(2), 167-177. (1985).
- [17] S. Bensalem, Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires (Doctoral dissertation). (2018).
- [18] J.Royer, E. Schiller, Institut de l'énergie des pays ayant en commun l'usage du français, Le pompage photovoltaïque: Manuel de cours à l'intention des ingénieurs et des techniciens. Institut de l'énergie des pays ayant en commun l'usage du français. (1998).
- [19] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque: le manuel du professionnel. Dunod. (2003).
- [20] S. Boudjemline, réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques (Doctoral dissertation, Université d'Angers). (2004).
- [21] H. Chenoufi, Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion (Doctoral dissertation, Batna, Université El Hadj Lakhder. Faculté des Sciences de l'Ingenieur). (2005).
- [22] T. Mambrini, Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies (Doctoral dissertation, Paris 11). (2014).
- [23] N. Benadla, Etude comparative de différentes cellules photovoltaïques à contacts arrière interdigités (Doctoral dissertation).
- [24] http://public.iutenligne.net/etudes-et-realizations/sivert/panneaux_photovoltaiques/3_diffrentes_technologies_de_panneaux_photovoltaiques.html

- [25] [http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies de cellules solaires#La cellule au silicium monocristallin](http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies_de_cellules_solaires#La_cellule_au_silicium_monocristallin)
- [26] D.E. Senouci, DU SILICIUM, D. L. C. I. (Doctoral dissertation, Université d'ORAN).
- [27] [https://www.ecosources.info/dossiers/Types de cellules photovoltaïques](https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques)
- [28] <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-differentes-technologies-photovoltaïques>
- [29] [http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies de cellules solaires#Cellules organiques](http://fr.solarpedia.net/wiki/index.php?title=Technologies_de_cellules_solaires#Cellules_organiques)
- [30] <https://total.direct-energie.com/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/les-differents-types-de-cellules-photovoltaïques>
- [31] M.A. Slimani, Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure). (2019).
- [32] <https://www.atersa.com/fr/nous-connaître/applications-energie-solaire-photovoltaïque/>
- [33] H. BENNACER, Contribution au développement des nouvelles cellules solaires à base des semi-conducteurs composites (Doctoral dissertation). (2015).
- [34] D.L. Jones, ‘‘ The Leaching of Chalcopyrite’’, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [35] M. Manutchehr-Dancu, ‘‘Dictionary of Gems and Gemology’’ (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).
- [36] C. V. De Alvarez, ‘‘Electronic structure of Diamond, Zincblende and chalcopyrite semiconductors’’, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physics, University of California.
- [37] V. L. Shaposhnikov et al, Physical Review B 85, 205201 (2012).

[38] M. M. Bendiff, M. Bada, Contribution à l'étude des propriétés physiques fondamentales des matériaux chalcopyrites pour des applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Univ M'sila). (2020).

[39] D.E. KERROUM, Propriétés optique et luminescentes des matériaux (Doctoral dissertation). (2013).

Chapitre II:
La Théorie de la
Fonctionnelle de la Densité
(DFT) & La méthode des
ondes planes augmentées
linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction :

la **DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité)** est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Lewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920 [1].

Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walker Kohn* et *Li Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la **DFT** consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps, c'est la densité électronique [1].

La méthode **DFT** repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].

Dans ce chapitre, nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2k en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

II.2. Équations de Schrödinger:

Une quantité donnée de matière (molécules, matériaux) est un système composé d'ions et d'électrons en interaction.

Dans le cadre de la physique non relativiste, un état stationnaire $|\Psi\rangle$ de ce système peut être décrit par une fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ vérifiant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [3].

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II. 1})$$

Avec : \mathbf{H}_{tot} : l'opérateur Hamiltonien du système. E_{tot} : L'énergie totale du système.

L'Hamiltonien est donné par :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_z + \mathbf{U}_{e-e} + \mathbf{U}_{z-z} + \mathbf{U}_{e-z} \quad (\text{II. 2})$$

$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$: est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et d'électrons, et contient toute l'information du système.

$\vec{r}_i (i = 1 \dots N_e)$: représente les coordonnées des électrons.

$\vec{R}_I (I = 1 \dots N_\alpha)$: représente les coordonnées des noyaux.

Dans laquelle les termes T_e , T_z , U_{e-e} , U_{z-z} , U_{e-z} correspond respectivement aux termes suivants :

1- L'énergie cinétique totale des électrons de masse m :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{r}_i)}^2}{2m} \right) \quad (\text{II. 3})$$

2- L'énergie cinétique totale des noyaux de masse M :

$$T_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{R}_I)}^2}{2M} \right) \quad (\text{II. 4})$$

3- L'énergie d'interaction des électrons entre eux (répulsion) :

$$U_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 5})$$

4- L'énergie d'interaction des noyaux entre eux (répulsion) :

$$U_{z-z} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II. 6})$$

5- L'énergie d'interaction noyaux-électrons (attraction) :

$$U_{e-z} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \quad (\text{II. 7})$$

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

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{r}_i)}^2}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{R}_\alpha)}^2}{2M} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 8})$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ est une fonction à $3(N + n)$ variables, la résolution de cette équation est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc, il faut envisager différents niveaux d'approximations [3].

II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. Les ions se déplacent très lentement par rapport à l'échelle de temps caractérisant le mouvement des électrons, ainsi, à chaque instant, nous pouvons supposer que les électrons sont dans l'état fondamental électronique pour une configuration particulière des ions. Il est alors possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux T_z et le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Cette approximation est valable dans la limite $M \gg m$ et $U_n \ll U_e$.

Nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons et un nouveau Hamiltonien, c'est l'hamiltonien électronique qui est donnée par [4] :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{U}_{e-e} + \mathbf{U}_{e-z} \quad (\text{II. 9})$$

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{r}_i)}^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \quad (\text{II. 10})$$

On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II. 11})$$

Avec : Ψ_e : l'état propre du système Ne électrons.

E_e : l'énergie propre du système Ne électrons.

Bien que le problème soit grandement simplifié grâce à cette approximation, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Donc, on recourt à d'autres approximations complémentaires. La plus connue est l'approximation de Hartree et Hartree-Fock.

II.4. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock :

L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron [5]:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 12})$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 13})$$

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_{(\vec{r}_i)}^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{II. 14})$$

Ou H_i : l'hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 15})$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 16})$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2 \dots r_n)$ par un déterminant de Slater [5].

$$\Psi_n(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) \cdots & \phi_{N_e}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) \cdots & \phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) \cdots & \phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 17})$$

Ou N_e : le nombre d'électrons.

$\phi_i(x_i)$: la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée le spin orbitale.

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

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électronique ϕ_i on obtient ainsi les équations de Hartree-Fock [6] :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \Omega_i(\vec{r}) + U_i(\vec{r}) + U_x(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 18})$$

Ou $U_x(\vec{r})$: le terme d'échange défini par :

$$U_x \Psi(\vec{r}) = - \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i^*(\mathbf{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II. 19})$$

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas et Fermi selon lequel les propriétés électronique d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électrique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [7].

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [8]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation Dirac. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par *Hohenberg* et *Kohn* [9].

II.5.1. Théorème de Hohenberg – Kohn :

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état. Cette quantité est désignée par $\rho(r)$ et sa formule en termes de Ψ , pour l'électron 1, est [7] :

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{II. 20})$$

La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(r_1) \overline{dr_1} = N \quad (\text{II. 21})$$

Où N : est le nombre total d'électron.

Théorème 1 : Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point \vec{r}

du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(r)$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit : [7]

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\vec{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II. 22})$$

Où

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

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 23})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 24})$$

Où

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

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

$E_H[\rho(\vec{r})]$: La répulsion coulombienne électron-électron.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation.

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

Théorème 2 :

La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationne [7].

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 25})$$

Avec :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\vec{r} = N \quad (\text{II. 26})$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité.

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 27})$$

Trouver $\rho(\vec{r})$ façon à ce que E soit minimal revient à un problème d'optimisation avec contrainte.

Le calcul de la dérivée, de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, donne l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange [7].

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de Kohn-Sham consiste à supposer qu'il existe un système, dit système auxiliaire d'électrons non interagissant soumis à un potentiel extérieur V_{ext} tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel.

Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés [10].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 29})$$

La pertinence de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle de la densité (II.22) en remplaçant le terme cinétique du système en interaction $T[\rho(\vec{r})]$ par

celui du système auxiliaire sans interaction $T_0[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.30})$$

Où

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons).

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation, elle contient les effets d'échange et de corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

On obtient les équations dites de Kohn-Sham qui sont plus rigoureuse que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de la l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près [10] :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

On peut réécrire l'équation sous la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Où le potentiel effectif est estimé selon la formule suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.34})$$

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

On connaît pas d'expression explicite exacte pour la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. la fonctionnelle énergie d'échange- corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif-non fictif et le système réel [11] .

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui le dernier terme pour le quel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale [5]. Parmi les principales approximations, on peut citer :

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

L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r [12]. L'approximation LDA est basée sur l'idée que certains systèmes comme les solides peuvent souvent être considérés comme limite du gaz d'électrons homogènes pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. On suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [3] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II. 35})$$

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

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 36})$$

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 37})$$

Où

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

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

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » est donnée :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.38})$$

La LDA est particulièrement adaptée pour l'étude des systèmes plus ou moins homogènes. Elle est acceptable si le gradient de la densité est suffisamment faible. Elle permet, par exemple, de décrire la liaison covalente mais ne peut pas en principe être utilisée pour étudier les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont non négligeables. C'est le cas par exemple des systèmes dans lesquels les interactions de Van der Waals sont importantes. La LDA, par exemple, donne des valeurs non satisfaisantes pour la largeur de la bande interdite, sous-estime légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésions [5].

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

La densité électronique d'un système n'est en général, pas uniforme et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée [13]. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste à rendre la fonctionnelle E_{xc} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{xc} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [14].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.39})$$

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

De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. Mais ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semi-conducteur à savoir ses propriétés électroniques [14].

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

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson, a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha*. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Beck Johnson Potentiel » qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et *Blaha* ont testé le potentiel d'échange proposé par Beck and Johnson qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-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-estimée, afin d'améliorer ces résultats. *Tran* et *Blaha* ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides et la méthode GW

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha* a la forme suivante : [15]

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 40})$$

Avec :

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

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

$$V_{X\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] : \text{Le potentiel de Beck – Roussel.}$$

Le potentiel de Beck-Roussel (BR) qui a été propose pour minimiser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange, ou σ est la notation de spin.

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

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{X_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 41})$$

Rappelons que la modification principale apportée par cette méthode est d'introduire un paramètre c dans la formule de la fonctionnelle du potentiel d'échange. Fixer $c=1$ revient à adopter la fonctionnelle de Becke et Johnson non modifiée. Dans la version mBJ, le paramètre c devient une fonction affine de la racine carrée du gradient relatif moyen de la densité électronique $\frac{\nabla \rho_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}$ [15] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 42})$$

Avec :

α et β : sont deux paramètres libres et ajustables :

$$\alpha = -0.012 \text{ (Sans dimension)}$$

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

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

La valeur de c est optimisée de sorte que la valeur calculée de l'énergie de gap de tous les solides concorde bien avec l'expérience.

II.5.4. Résolution des équations de Kohn et Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par [16] :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II. 43})$$

Avec :

$\phi_\alpha(r)$: sont les fonctions de base.

$C_{i\alpha}$: sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi_{\text{ei}}S) = 0 \quad (\text{II. 44})$$

Avec :

H : représente la matrice hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 45})$$

Avec :

i : représente la i itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure suivante :

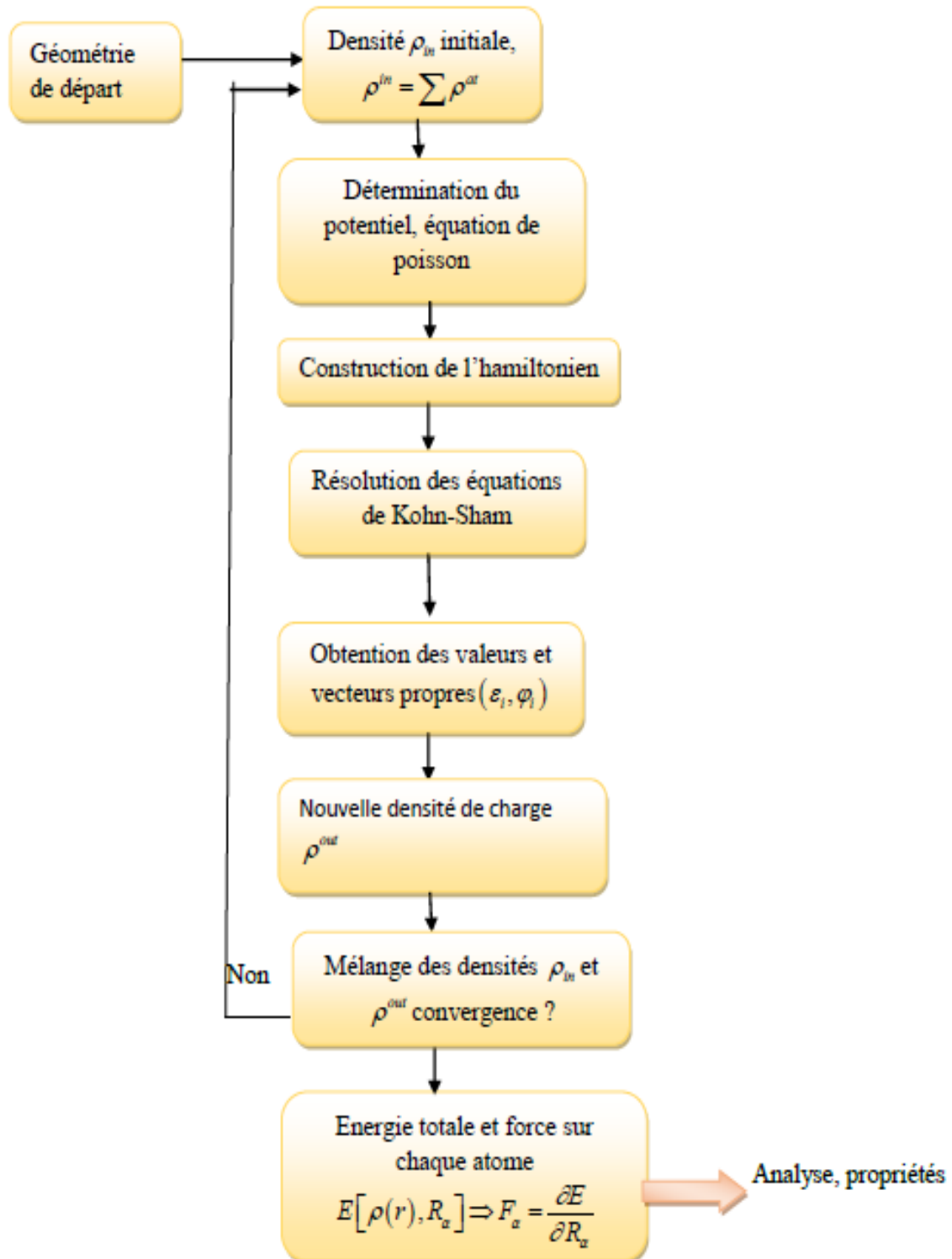


Figure (II. 1): représentation de résolution des équations de Kohn et Sham

II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves) a été développée par Slater en 1937, pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT [17].

L'idée qui est à l'origine de la base des ondes planes augmentée est que loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin, la méthode APW consiste, comme il est montré dans la figure (II.2), à séparer l'espace en deux régions [15] :

Une première région : une région interne des sphères atomiques S de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée Muffin tin sphère (nid d'abeille) dans lesquels les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales [17].

Une seconde région : une région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I , se situant entre les atomes et couvre tous l'espace résiduel non-occupé par les sphères, où le potentiel est lisse et continue qui se varie lentement pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes [15].

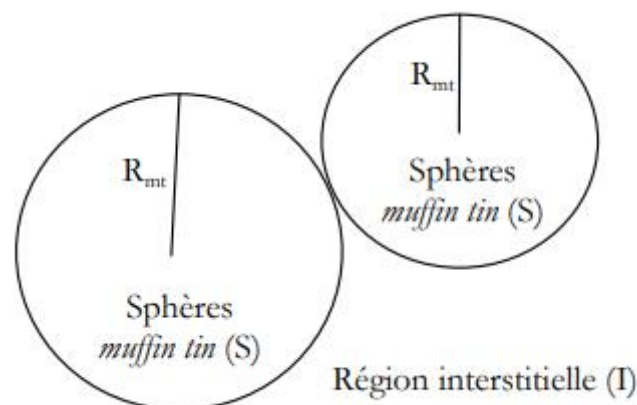


Figure (II. 2) : répartition des cellules atomiques unitaires muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitiel (I) adoptée dans la méthode.

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_I(\vec{r})$ et $\varphi_S(\vec{r})$ qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II. 46})$$

Avec :

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$U(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

\vec{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères.

R_{mt} : Les sphères Muffin tin S.

$U(r, E_l)$: Est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II. 47})$$

Avec $V(r)$: représente le potentiel *muffin tin*.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la fonction des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 48})$$

U_1 et 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 justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que [16] :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (II. 47) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères *muffin tin* (II. 46), assurant la continuité de la fonction $\varphi(\vec{r})$ sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II. 46), définissant les ondes radiales, doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle [15]:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i'}{\sqrt{\Omega}U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{mt}) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II. 49})$$

J_l : La fonction de Bessel.

R_{mt} : Le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés en fonctions des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite, présente quelques difficultés liée à la fonction $U_l(r, E_l)$ qui apparait au numérateur de l'équation (II. 47) car dans certains cas, suivant la valeur du paramètre E_l , $U_l(R_{mt})$ peut devenir nulle sur la surface des sphères *muffin-tin*, produisant un découplage des fonctions radiales par rapport aux ondes planes. C'est le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Bross*, par *Koelling* et enfin par *Andersen*. L'alternative de ce

dernier état de représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire de la fonction radiale $U_l(r, E_l)$ et de sa dérivée par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW [8].

II.6.2. Principe de la méthode LPAW et FP-LPAW :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW développée par *Andersen* et élaborée par *Slater*. Constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallin. Dans la méthode LPAW, un $U_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l(r, \varepsilon_n^k) = rU_l(r, E_0) + (E_0 - \varepsilon_n^k) \left. \frac{\delta U_l(r, E_l)}{\delta E_l} \right|_{E_l=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_n^k) \quad (\text{II. 50})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement de l'équation (II. 50) dans l'équation (II. 46) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r, E_0)$:

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \text{ (à l'extérieur de la sphère)} \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \text{ (à l'intérieur de la sphère)} \end{cases} \quad (\text{II. 51})$$

Où B_{lm} : Les coefficients correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$, tel que A_{lm} pour les fonctions $U_l(r)$.

Des nouveaux coefficients $B_{lm} = A_{lm}(E_0 - \varepsilon_n^k)$ correspondant aux fonctions \dot{U}_l sont introduits. Afin de déterminer A_{lm} et B_{lm} , il est impératif que la continuité soit assurée à la surface des sphères *muffin-tin*. Ceci s'obtient en utilisant en plus, une expression similaire à l'équation (II. 47) pour les fonctions dérivées \dot{U}_l . l'expression générale de cette dernière est

obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0 [17]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (\text{II. 52})$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II. 53})$$

La FP-LAPW est une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que la précision sur le calcul de l'énergie totale devra être extrême.

La méthode LPAW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère *muffin-tin* de sorte que le découplage n'apparaisse pas. Mais, avec cette procédure on risque de perdre l'exactitude des calculs. Car à titre de comparaison, la méthode APW reproduit les fonctions d'ondes très correctement, alors que la méthode LPAW produit une certaine erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(E - E_l)^2$. Donc, les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [8].

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II. 54})$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $O(E - E_l)^2$ et une autre les énergies de bandes de l'ordre de $O(E - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général si U_l est égal à 0 à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW [18].

Takeda et *Kubler* ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès $N > 2$). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que

dans la méthode LAPW standard. *Singh* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de cut-off ($E_{cut-off}$) des ondes planes : c'est la méthode LAPW-LO [16].

II.6.3. La méthode LAPW-LO :

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère *muffin-tin* et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère *muffin-tin*. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi-cœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution [19].

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW, et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et la dérivées par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par [18]:

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Où C_{lm} : sont des coefficients possèdent la meme nature des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin-tin* à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW[18].

II.6.4. La méthode APW-lo :

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW-LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW-LO. Récemment, une méthode proposée par *Sjostedt* et *Nordstrom* et *David J.Singh* appelée la méthode APW-lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la meme taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW-LO. La base APW-lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées [16]:

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} A_{lm} U(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.56})$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions « lo » sont différentes de celles de la méthode LAPW-LO définie par [18]:

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW-lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW-lo et le reste avec une base LAPW [18].

II.7. Le code Wien2k :

Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par *P.Blaha* et *K.Schwartz* de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le paquet de programme Wien2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande. Wien2k est un schéma entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques [17].

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II.3) les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont [18] :

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

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

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

KGEM : 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 à partir de la densité.

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

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états du cœur et les densités.

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

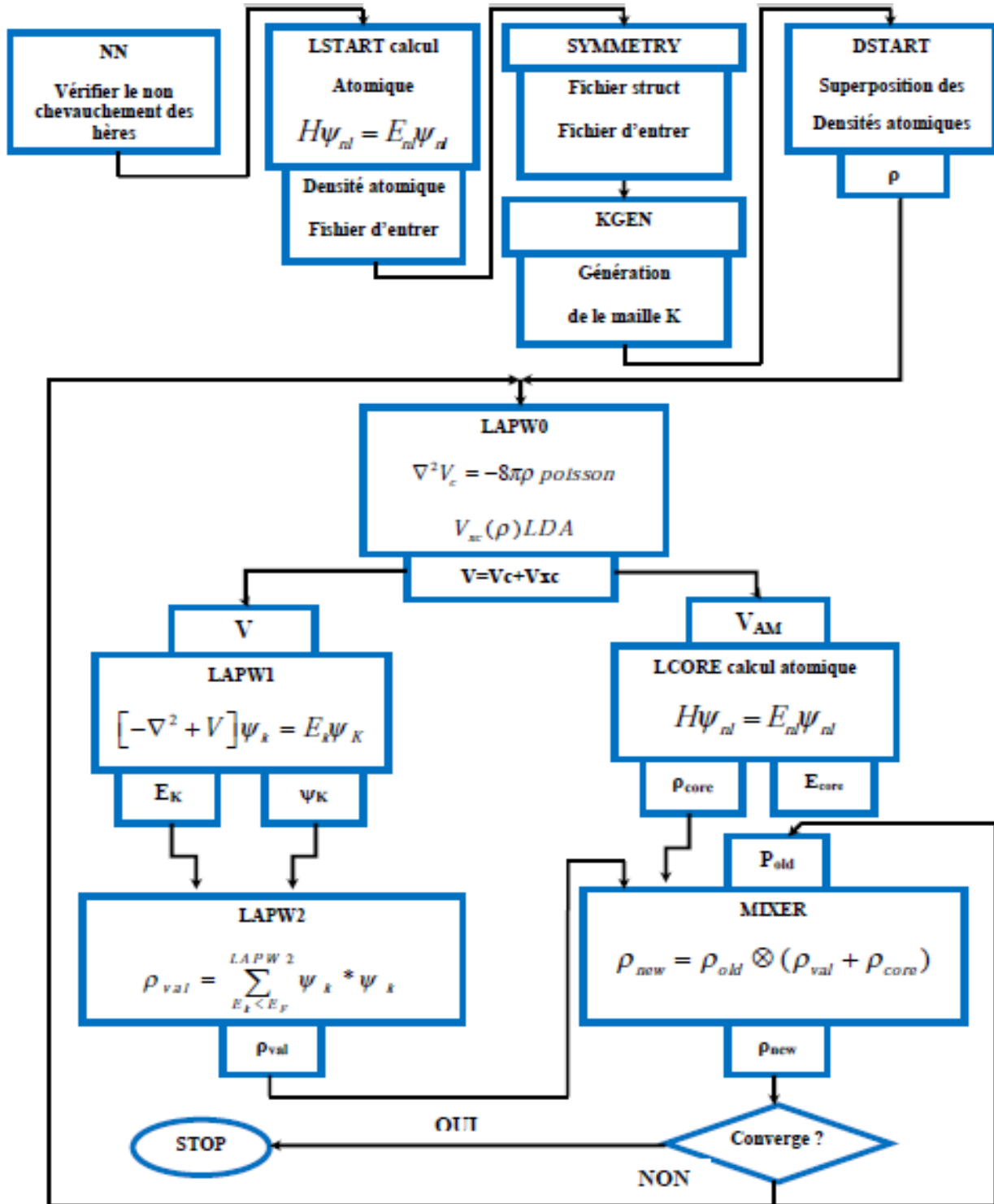


Figure (II. 3) : Structure de codeWien2k

II.8. Conclusion :

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Dans ce chapitre on a présenté la théorie de la DFT et la méthode FP-LAPW qui nous avons utilisés dans le but de calculer les propriétés électronique et optique du composant CdGeAs₂ dans le chapitre suivant on va présenter nos résultats et leur interprétation.

Références :

- [1] F. Menzer & B. Zouchoune. Modélisation moléculaire et structure électronique des composés organométalliques de type à ligands hétéropolycycliques. (2013).
- [2] S. Lardjane. Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt (Doctoral dissertation, Belfort-Montbéliard). (2013).
- [3] R. Ranaivoson, A. Raelina, H. Andrianiana & R. Hanitriarivo. Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology. (2018).
- [4] A. Crépieux. Introduction à la physique de la matière condensée: propriétés électroniques. Dunod . (2019).
- [5] K. DAOUD. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques (Doctoral dissertation). (2014).
- [6] E. Sadi Salah. La structure électronique et les propriétés optiques des semi-conducteurs ternaires de type 2 I-III-V .Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila. (2019).
- [7] S. Sabor. Contribution à l'étude quantique du carbure de tungstène neutre (WC) et ionisé (WC_q⁺, q= 1, 2) (Doctoral dissertation, Université Paris-Est). (2015).
- [8] A. BOUABCA. Half metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP (Doctoral dissertation). (2018).
- [9] I. B. SEBTI & R. B. ADDOUR. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs de la corrosion.
- [10] A. E. ADJADJ. Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages CaxZn1-xO et CaxZn1-xS par la méthode ab-initio FP-LMTO (Doctoral dissertation). (2016).
- [11] J. Claudot. Développements et applications de méthodes pour la description de l'énergie de corrélation dans les molécules et les solides (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2018).

- [12] M. Orio. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I). (2007).
- [13] H. Maddi. Etude du mode de liaison et de la dynamique en solution de complexes binucléaires dissymétriques du pentalène.
- [14] A.D. De Vito. Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III) (Doctoral dissertation, University of Geneva). (2003).
- [15] S. Mamoun. Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) stoechiométrique (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2013).
- [16] F. Khiereddine & F. Bahira. Etude des propriétés électroniques de quelque semi-conducteur III-V: Application dans la photovoltaïque, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila. (2019)
- [17] C. Aouragh. Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO_3 .
- [18] M. AMEL. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF_3 et KZnF_3 (Doctoral dissertation, Université de Annaba-Badji Mokhtar). (2012).
- [19] M. ZENASNI. Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{CexY}$ ($Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (Doctoral dissertation). (2018).

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1.Introduction :

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés électroniques et les propriétés optiques du composé ternaire CdGeAs₂. Nous utiliserons le code wien2k.

Le calcul est effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Les potentiels d'échange et de corrélation sont déterminés par plusieurs approximations, à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et l'approximation mBJ (modifiée **Becke-Johnson**).

III.2. Détails de calculs :

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

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Généralised Gradient Approximation) paramétrisées par **Perdew, Burke et Ernzerhof** [4].
- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisées par Perdew et Wang [5].
- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [6].

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

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

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin pour une valeur maximale de $G_{max}=14$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes plane) [7].

Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) sont donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT} que nous avons utilisées pour CdGeAs₂ (**Tableau (III -1)**) représentent un bon choix pour notre calcul.

Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre $R_{MTmin} * K_{max}$ et le nombre de points K dans la zone de Brillouin sont résumés dans le **tableau (III.1)**.

Ce choix est basé sur la convergence d'énergie, sachant que cette convergence d'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul.

	Les approximations	$R_{MT} * K_{max}$	K_{points}	$R_{MT}(Cd)$	$R_{MT}(Ge)$	$R_{MT}(As)$
CdGeAs ₂	GGA	9	700	2.5	2.33	2.33
	LDA	9	700	2.09	1.88	1.88

Tableau (III.1): Les valeurs de R_{MT} ; K_{points} et $R_{MT} * K_{max}$ pour le composé CdGeAs₂.

III.3. La structure cristalline du composé :

Le composé CdGeAs₂ se cristallise dans la structure tétragonale de chalcopryrite, avec le groupe d'espace I-42d (classé 122 dans le tableau international de la cristallographie).

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

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Cd	48	[Cd]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
Ge	32	[Ge]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
As	33	[As]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Tableau (III-2): Les configurations électroniques des atomes du composé CdGeAs₂.

Les positions des atomes :

- Cd : (0 ,0 ,0), (0 ,0.5 ,0.25)
- Ge : (0.5 ,0 ,0.25), (0.5 ,0.5 ,0)
- As : (0.25 ,0.722495 ,0.875), (0.772495 ,0.75 ,0.125), (0.25 ,0.777505 ,0.375), (0.277505 ,0.25 ,0.125)

La représentation schématique de cette structure est comme suit:

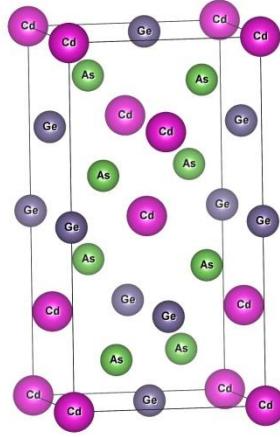


Figure (III-1) : La structure cristalline du composé **CdGeAs₂**

III.4. Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes ci-dessous :

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale.

L'étape suivante consiste à déterminer a , V, E, B et B' . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de **Murnaghan** [8].

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

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

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

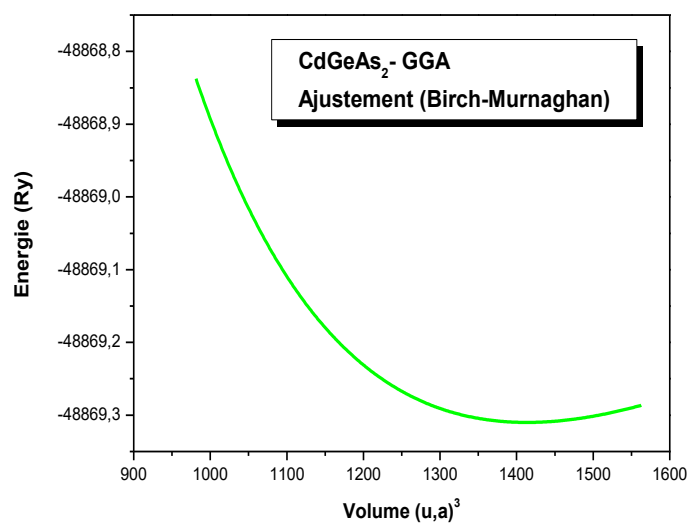
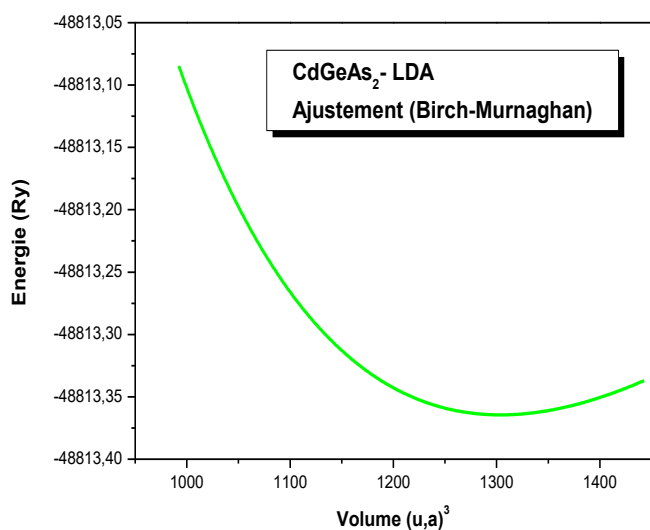
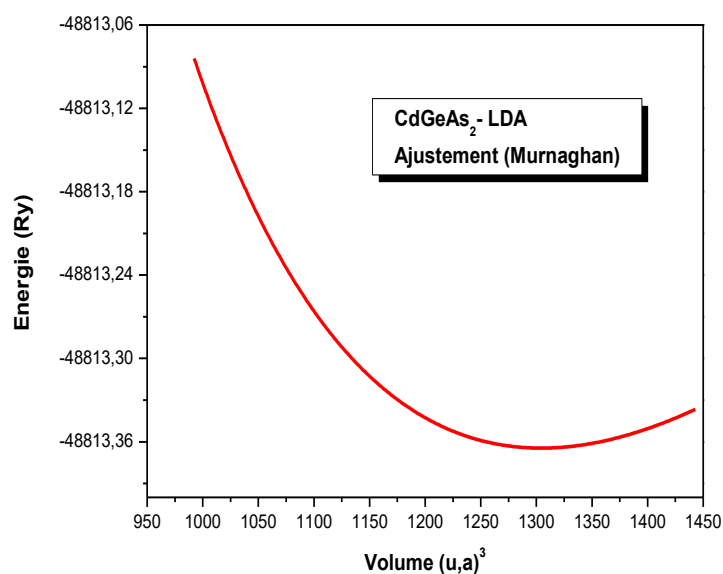
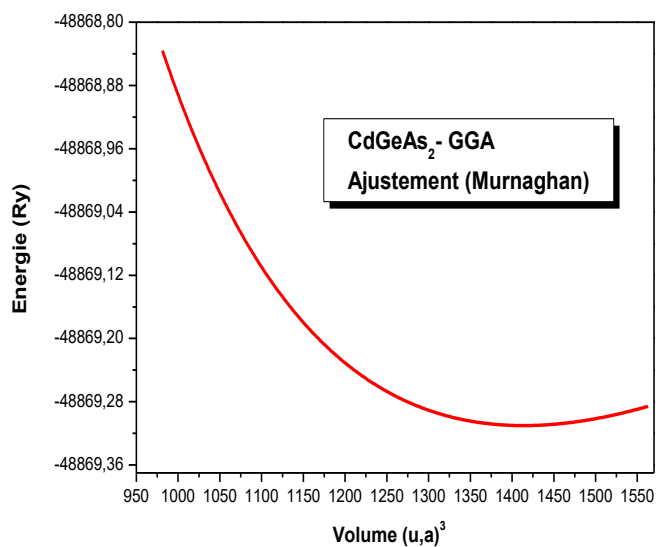
$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

Et la dérivée du module de compressibilité B' est donnée par la relation suivante :

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

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour le composé CdGeAs_2 . Les paramètres du réseau à l'équilibre, le volume V et l'énergie E sont déterminés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

La variation de l'énergie du composé considéré en fonction du volume ainsi que calculs par les deux approximations LDA et GGA sont représentés sur le *Figure (III-2)*.



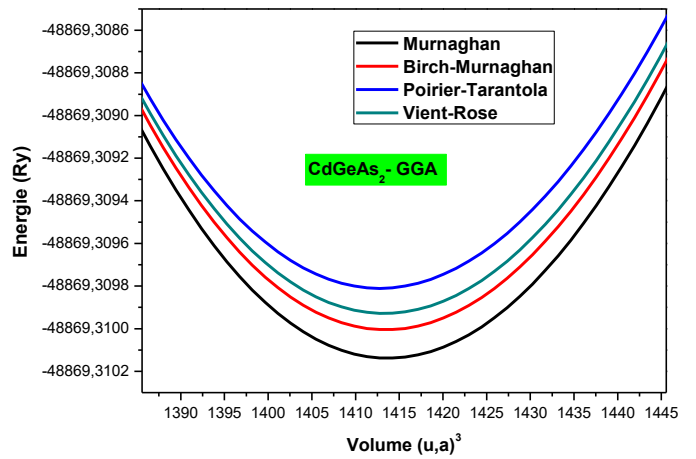
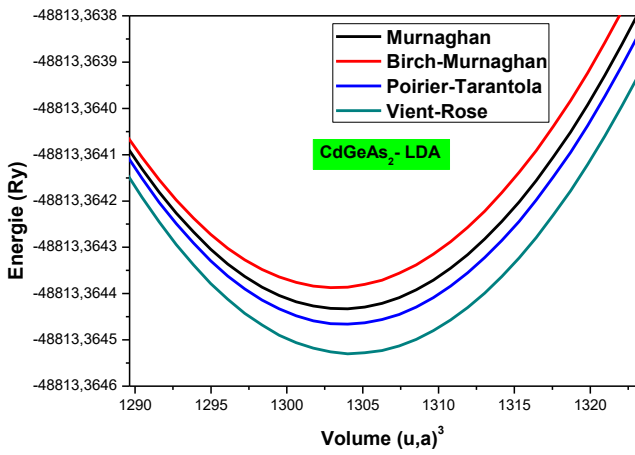
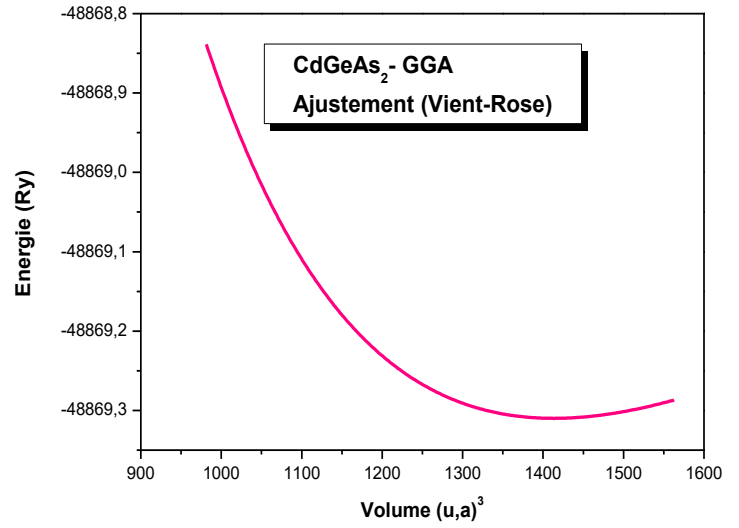
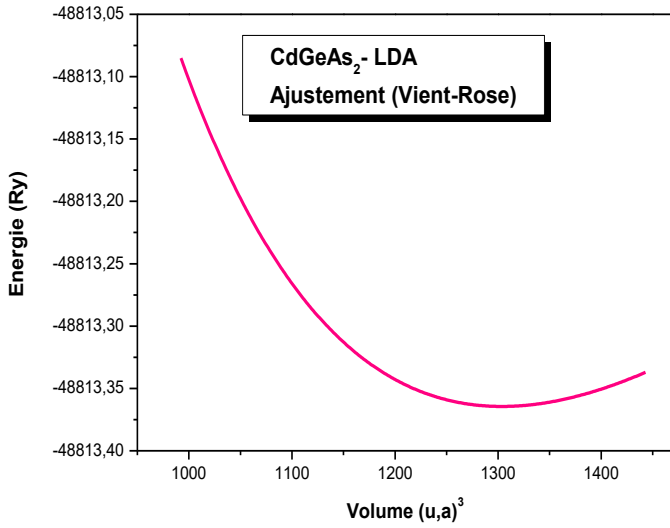
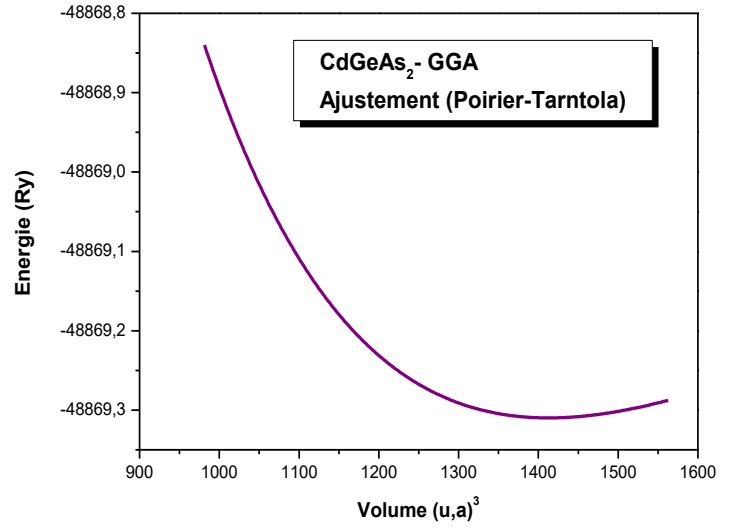
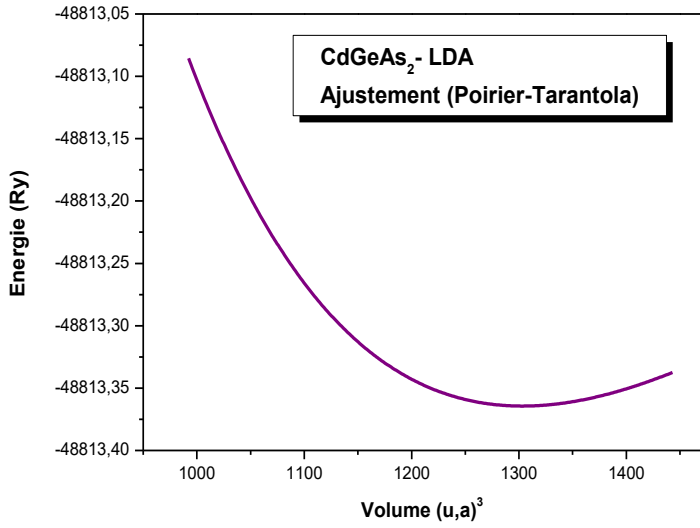


Figure (III-2): La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les deux approximations GGA et LDA

Dans le Tableau (III-3), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre. En utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

	Paramètres	GGA	LDA	Expérimental [9, 10]	Erreur relative %	
					GGA	LDA
CdGeAs ₂	a (Å)	6,0054	5.8831	5.946	1,00	-1,06
	c (Å)	11,6258	11.1479	11.224	3,58	-0,68
	c/a	1,9358	1,8948	1.889	2,48	0,31
	B (GPa)	53.9793	66.3707	69.08	-21	-3,92
	B'	4.1463	4.2998	4.64	-10	-7,33
	E_{min} (Ry)	-48869.310138	-48813.364530	-	-	-

Tableau (III-3) : Les paramètres structuraux du composé CdGeAs₂ calculés par les approximations GGA et LDA

Nous avons constaté que la LDA donne de bons résultats pour les propriétés structurales par rapport aux valeurs expérimentales. En conclusion, les résultats obtenus par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats expérimentaux.

III.5. Les propriétés électroniques:

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes [11].

Dans cette partie, on a étudié les propriétés électroniques du composé $CdGeAs_2$. Le calcul des résultats obtenu est effectué par les quatre approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, et mBJ-LDA.

III.5.1. Bandes d'énergies :

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.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur [11].

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par l'intégration de la structure de bandes dans la première zone de Brillouin du chalcopyrite (**Figure (III-3)**) [12].

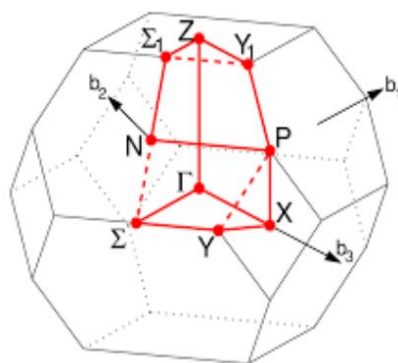


Figure (III-3): Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite

Nous avons calculé la structure de bandes en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA pour le terme d'échange-corrélation.

Les courbes de structures des bandes obtenues de $CdGeAs_2$ sont représentés sur les **Figures (III-4 et III-5)**.

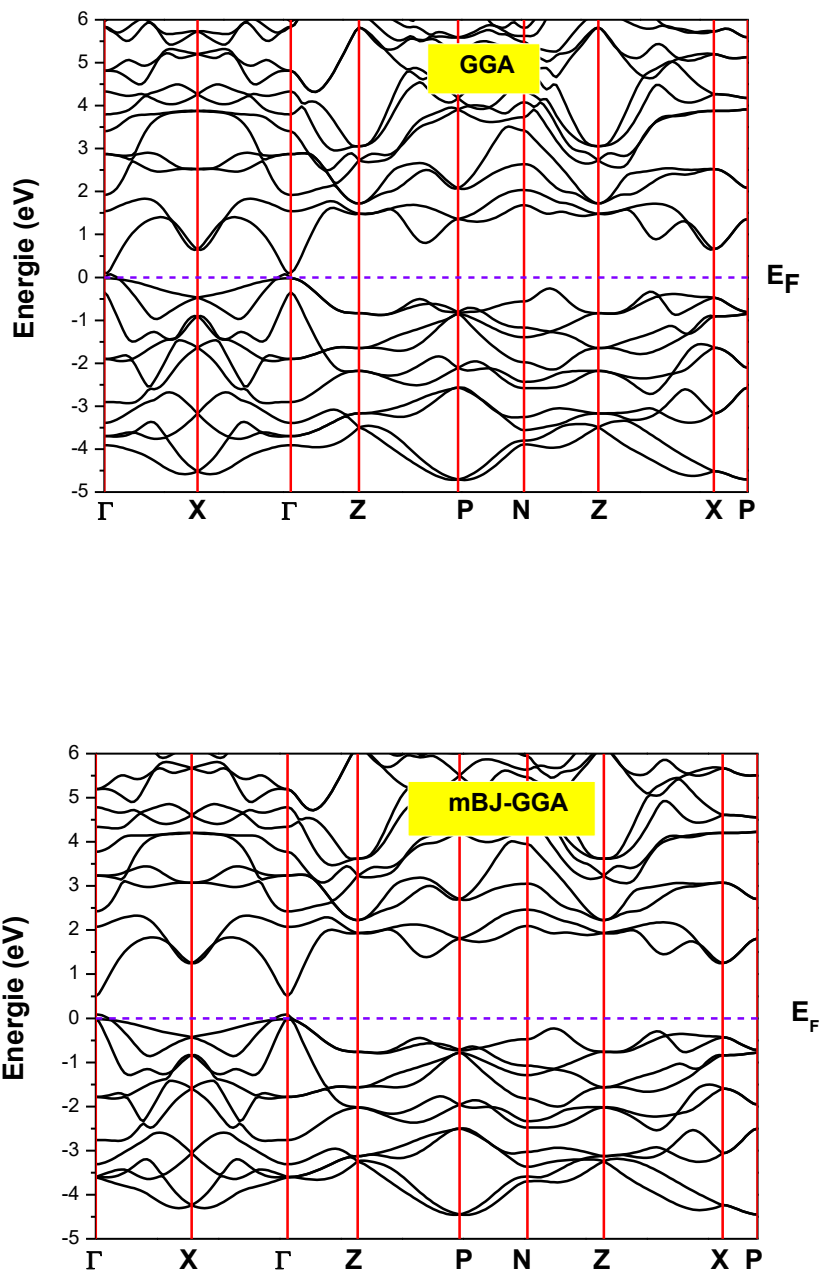


Figure (III-4) : Structure de bandes électroniques de CdGeAs₂ obtenue par GGA et mBj-GGA.

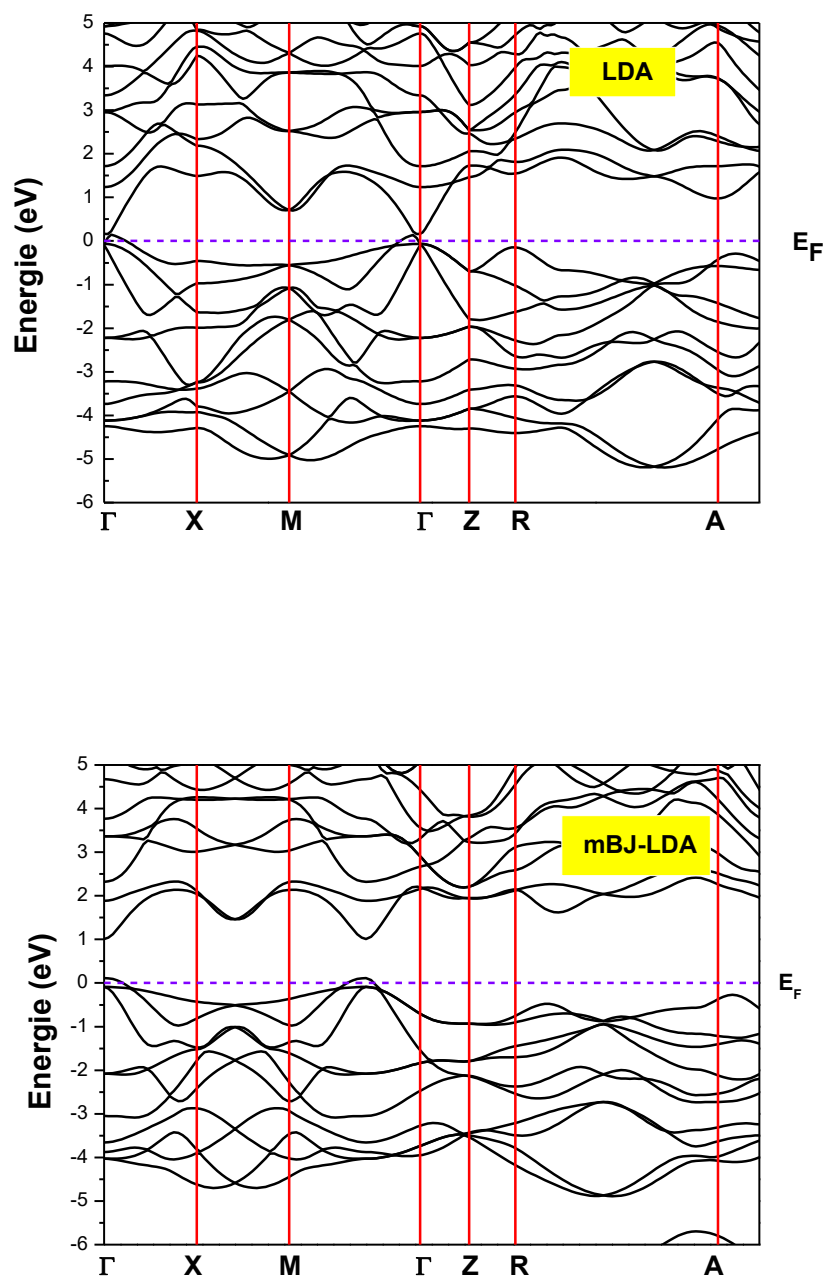


Figure (III-5) :Structure de bandes électronique de CdGeAs₂obtenue par LDA et mBj-LDA.

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.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Nos résultats du gap d'énergie sont présents sur le **Tableau (III -4)**.

À partir des figures (III -4) et (III -5), nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au même point. En conséquence le composé $CdGeAs_2$ est caractérisé par un gap direct.

$CdGeAs_2$	<i>Gap direct (eV)</i>				
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>mBJ-GGA</i>	<i>mBJ-LDA</i>	<i>Expérimental</i>
	<i>0.393</i>	<i>0.556</i>	<i>0.81</i>	<i>1.203</i>	<i>0.5 [13]</i>

Tableau (III-4) : Les valeurs des gaps (eV) pour $CdGeAs_2$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La valeur obtenue dans l'approximation LDA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique expérimental est égal à $E_g=0.5$ eV [13], et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=0.556$ eV.

A travers le **Tableau (III -4)** nous pouvons remarquer que: L'approximation LDA est mieux que les autres approximations.

III.5.2 Les densités d'états totales et partielles (DOS):

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes.

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bandes et son origine. On a utilisé les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA pour le calcul de la densité d'états électroniques totale et partielle pour le composé $CdGeAs_2$.

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique et optiques sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états

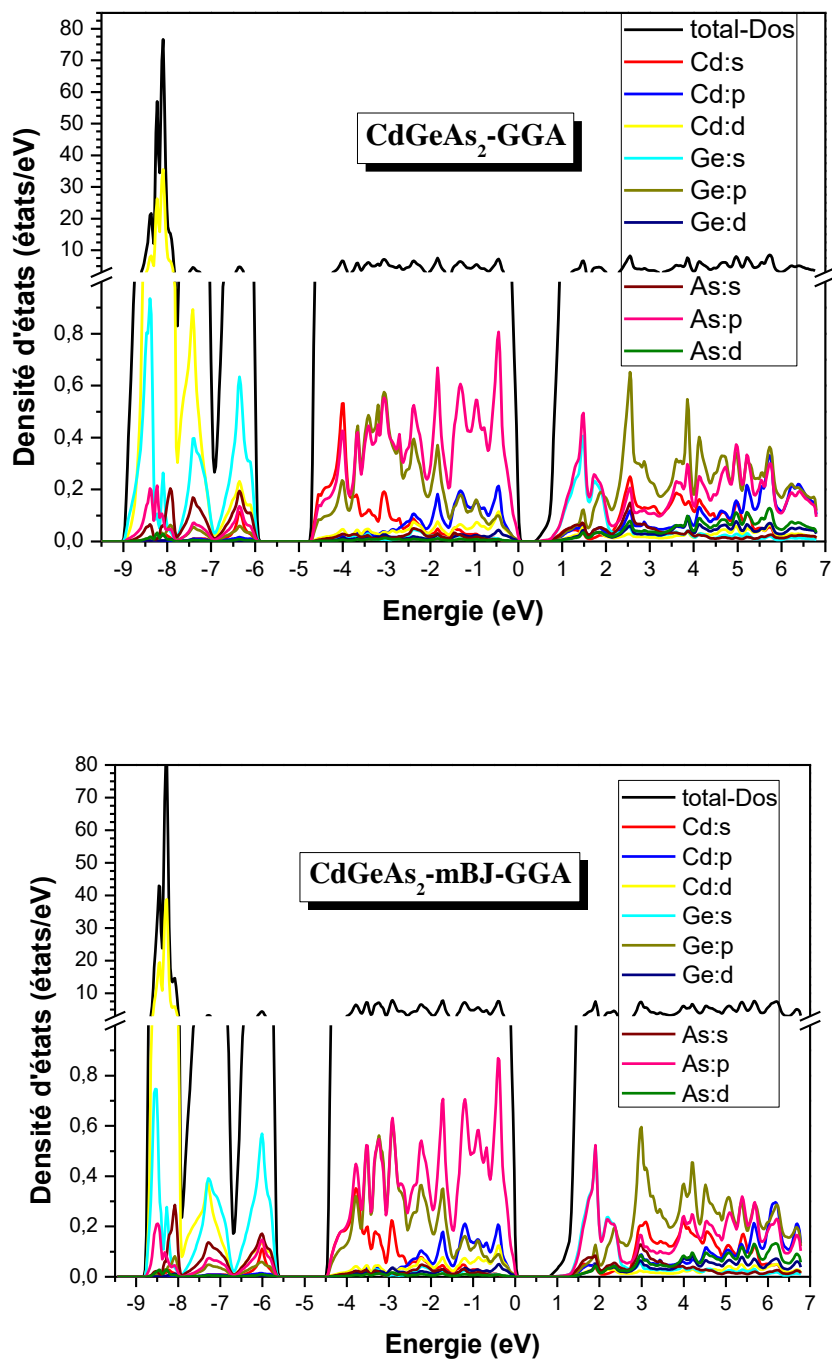


Figure (III-6): La densité d'états totale et partielle de CdGeAs₂ obtenue par GGA et mBJ-GGA.

La bande de valence est divisée en 2 régions séparées par des gaps énergétiques avec une bande de conduction.

À partir de la Figure:

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes de valences et de conduction nous avons trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-9 eV et -6 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales d du Cd avec une contribution relativement faible de l'orbitale s du Ge.
- 2^{ème} régions entre (-5 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du As avec l'orbitale p du Ge et une faible contribution de l'orbitale s du Cd.
- 3^{ème} régions entre (1 eV et 6.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Ge avec l'orbitale p du As et une faible contribution de l'orbitale s et p du Cd.

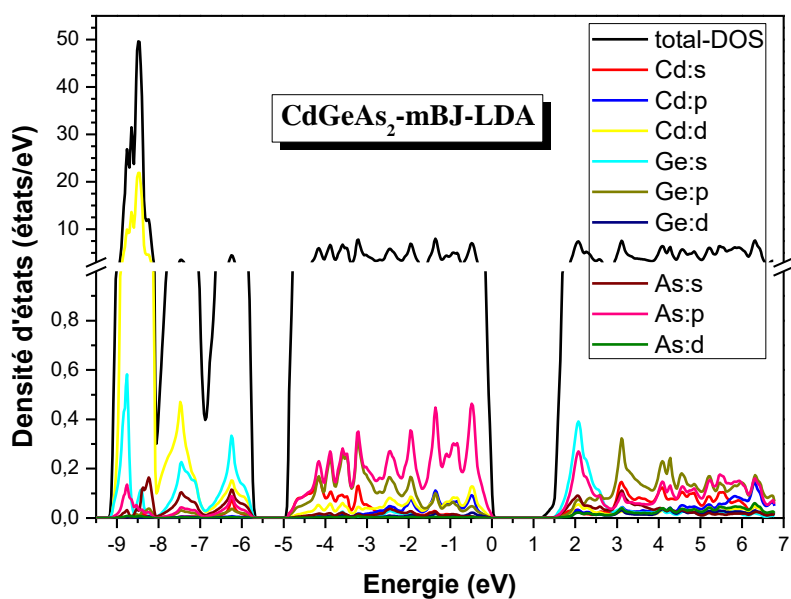
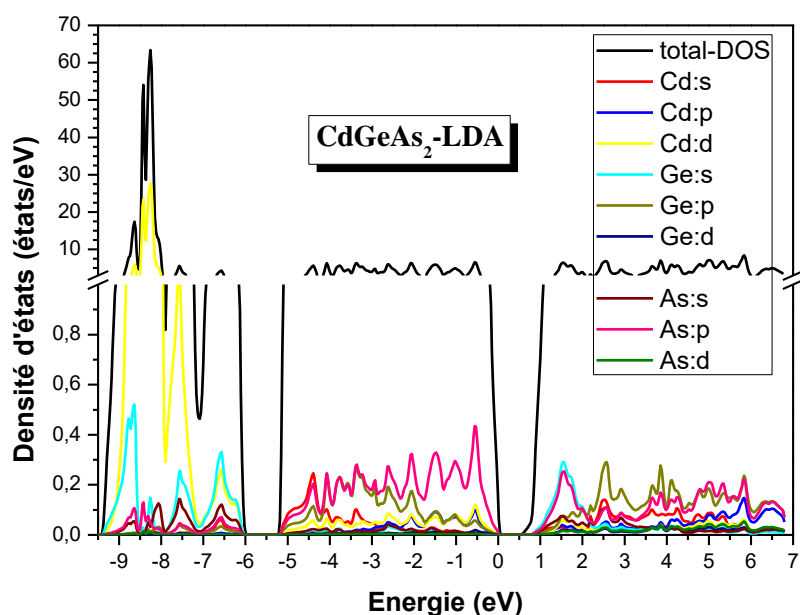


Figure (III-7) : La densité d'états totale et partielle de CdGeAs₂ obtenue par LDA et mBJ-LDA.

La Figure (III-7), représente la densité d'états totale et partielle de CdGeAs₂ calculée par LDA et mBJ-LDA:

La bande de valence est divisée en 2 régions séparées par des gaps énergétiques avec une bande de conduction.

À partir de la Figure :

- 1^{ère} régions entre (-9 eV et -6 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales d du Cd avec une contribution relativement faible de l'orbitale s du Ge.
- 2^{ème} régions entre (-5 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du As avec l'orbitale p du Ge et une faible contribution de l'orbitale s et d du Cd
- 3^{ème} régions entre (1 eV et 6.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p et s du Ge avec l'orbitale p du As et une faible contribution de l'orbitale s et p du Cd.

III.6. Propriétés optiques :

L'importance de la physique des matériaux de l'état solide à basée sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [14].

III.6.1. Rappel théorique:

III.6.1.1. Interaction rayonnement-matière :

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation le rayonnement corpusculaire est mieux adapté. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas diffusé dans tout l'espace mais concentré dans certaines régions se propageant comme des particules, il appelait des photons. L'énergie du photon est donnée par [15]:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III. 4})$$

III.6.1.2. La réflexion des ondes planes :

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchiée et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III. 5})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III. 6})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III. 7})$$

III.6.2. La fonction diélectrique:

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ donnée par [16]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 8})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [17] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi \hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{mn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1-f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (\text{III. 9})$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron et m sa masse, Ω est le volume du cristal et $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. $|kn\sigma\rangle$ est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la même valeur propre de k et σ (*spin*).

La sommation au-dessus de la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [18]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [19].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [20] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III. 10})$$

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe: $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$.

Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$.

Avec:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III. 11})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III. 12})$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [21, 22]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 13})$$

$$k(\omega) = \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 14})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [23, 24]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III. 15})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [28]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{III. 16})$$

III.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code *Wien2k* :

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser le meilleur échantillonnage possible de la zone Brillouin. A cet effet, après avoir calculé la structure électronique par champ auto-cohérent «self consistent field», *SCF*, le calcul de les valeurs propres E_i et les vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ sont effectuées pour un très grand nombre de points.

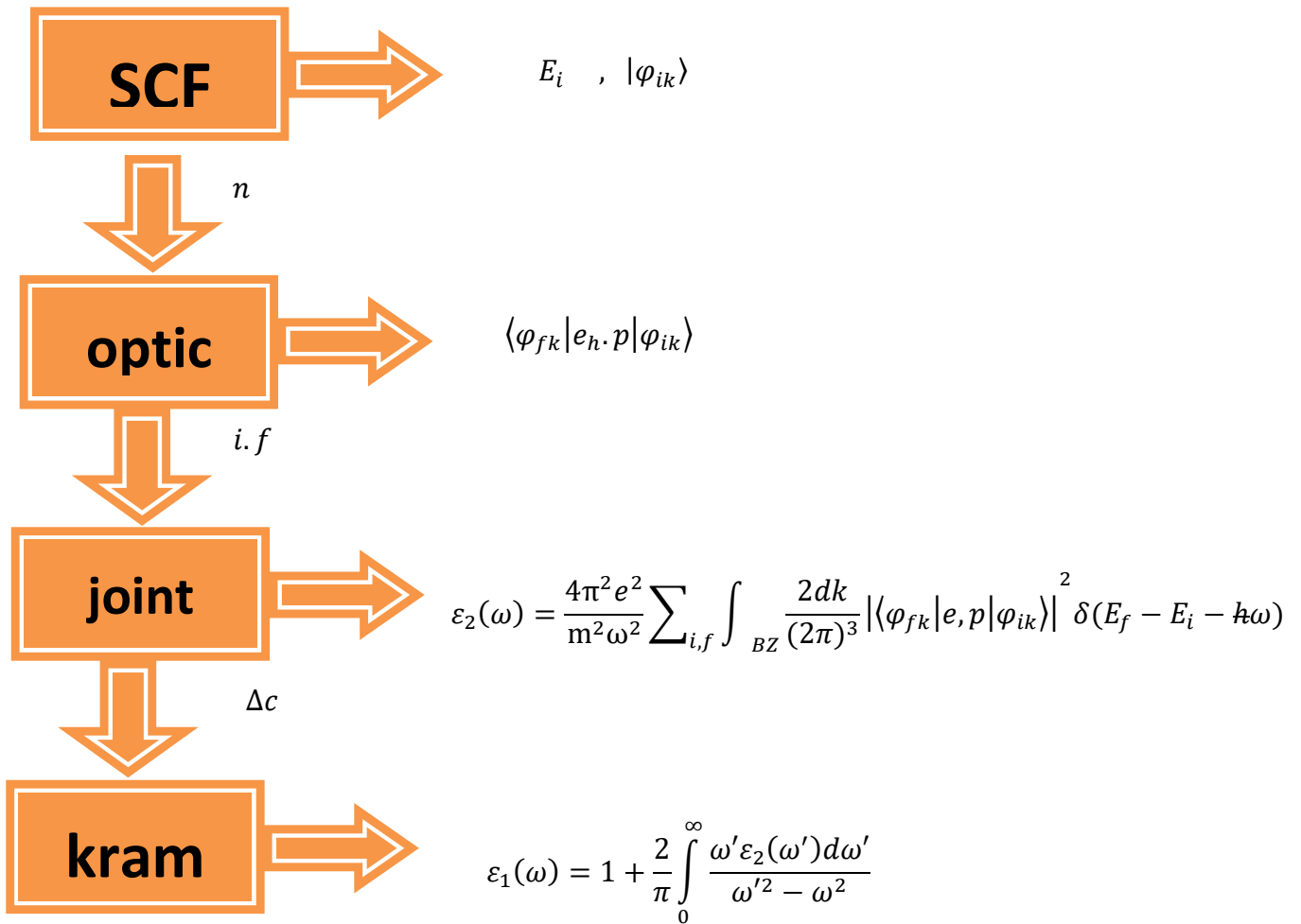


Figure (III-8) : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

III.6.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal.

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure (III -9)**, A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes.

La symétrie tétragonale donne naissance à deux composantes des fonctions diélectriques $\varepsilon_2^{xx}(\omega)\varepsilon_2^{zz}(\omega)$.

On a utilisé les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

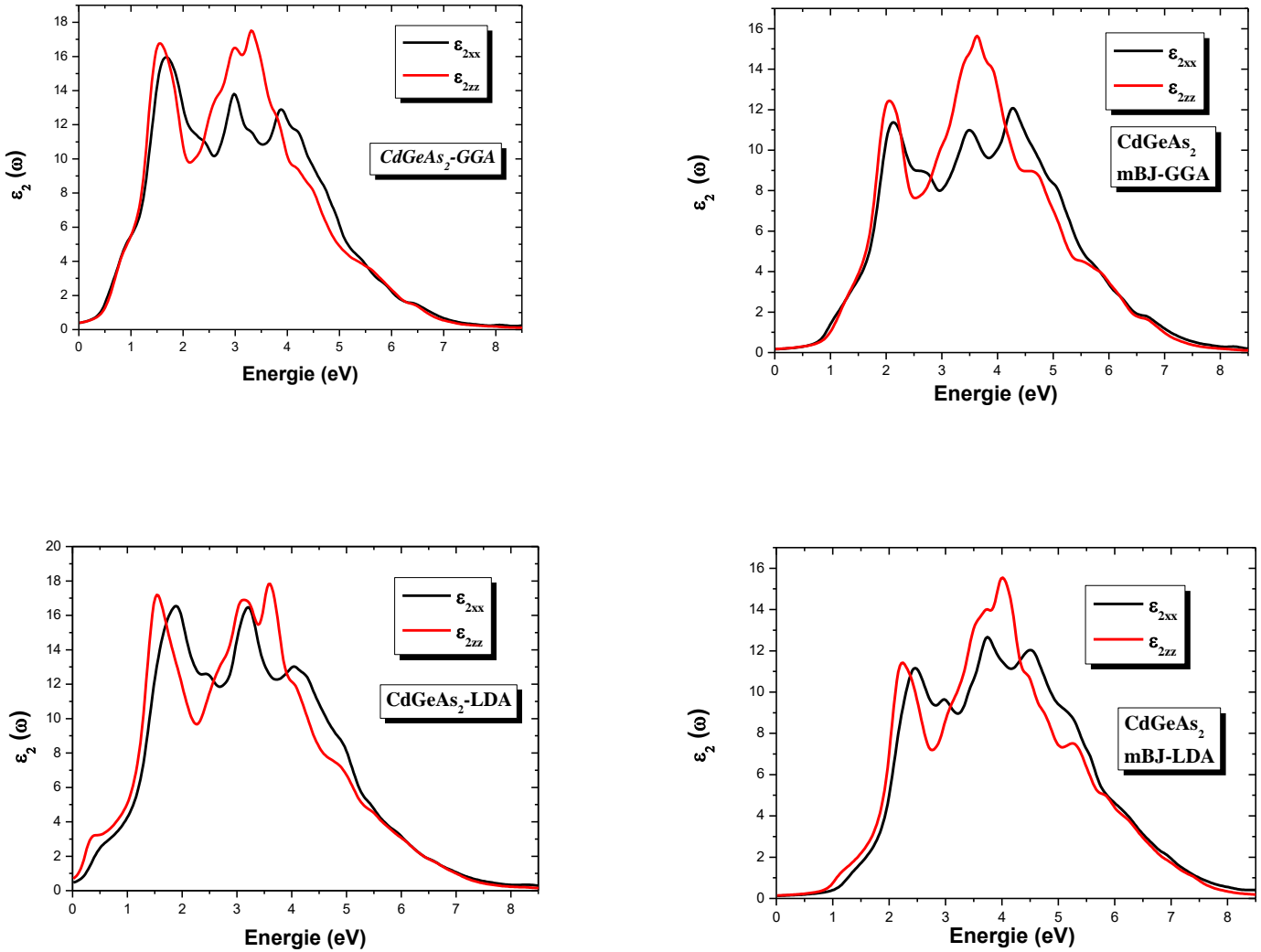


Figure (III -9): Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

La **Figure (III -9)** illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies : ($GGA \rightarrow 0.39 \text{ eV}$, $mBJ - GGA \rightarrow 0.28 \text{ eV}$, $LDA \rightarrow 0.06 \text{ eV}$, $mBJ - LDA \rightarrow 1.34 \text{ eV}$) . Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directs ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Le maximum de l'absorption est situé aux énergies ($GGA \rightarrow 3.30 \text{ eV}$, $mBJ - GGA \rightarrow 3.63 \text{ eV}$, $LDA \rightarrow 3.6 \text{ eV}$, $mBJ - LDA \rightarrow 4.01 \text{ eV}$).

III.6.5. Coefficient d'extinction:

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie est montrée sur la **Figure (III -10)**. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails.

L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

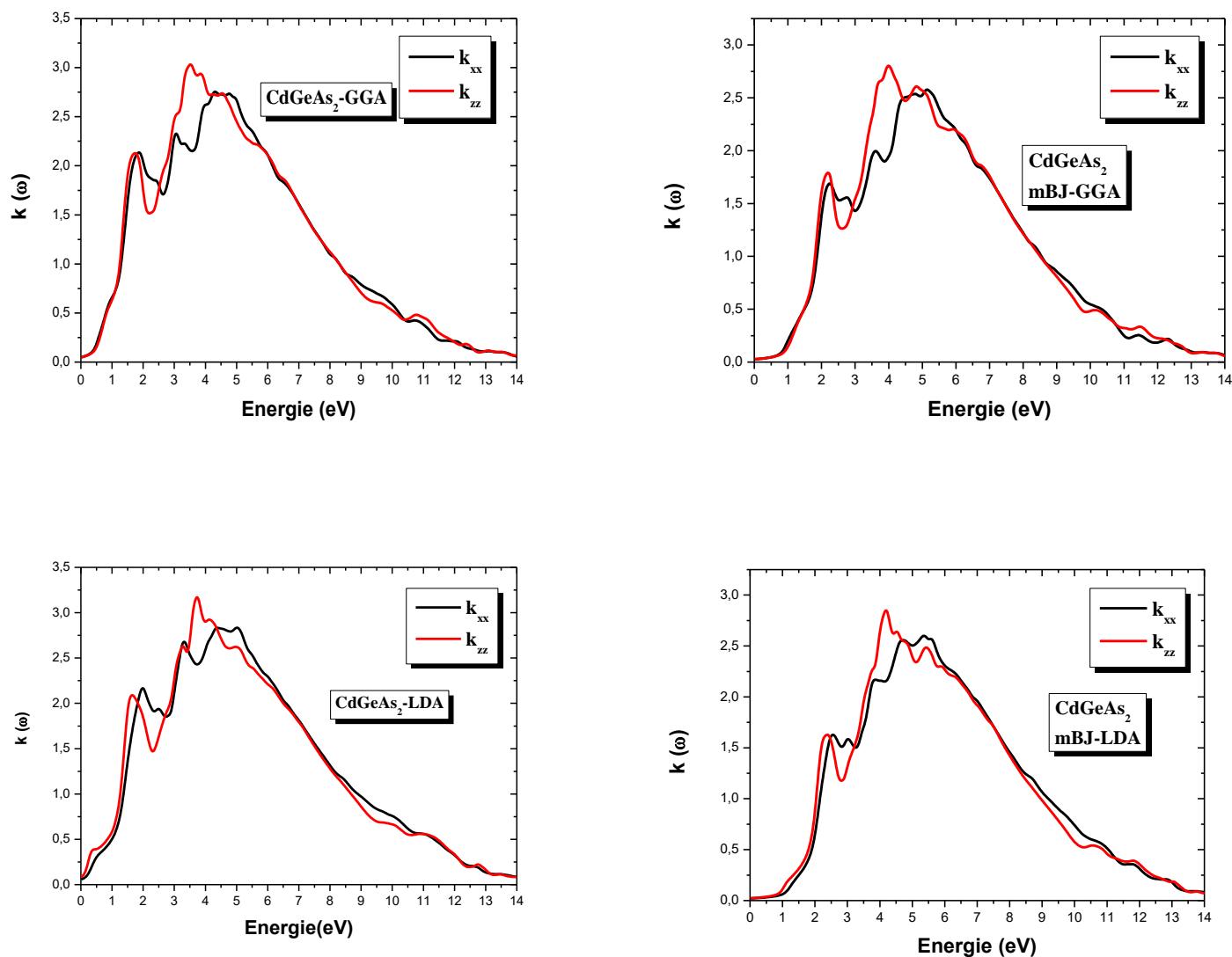


Figure (III -10): Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Nos résultats des valeurs maximales du coefficient d'extinction sont présents sur le **Tableau (III -5)**.

Les approximations	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA
L'axe	Z	Z	Z	Z
La valeur maximale du coefficient d'extinction (eV)	3.52	3.74	3.98	4.20

Tableau (III -5): Les valeurs maximales du coefficient d'extinction.

III.6.6. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction :

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [25] comme le montre la **Figure (III-11)**. Les constants diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle de $\varepsilon_1(\omega)$ ont été calculées et elles sont listées dans le **Tableau (III-6)**.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences.

Nous avons remarqué qu'à partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro pour GGA, mBJ-GGA, LDA, mBJ-LDA à environ 10.36 eV, 10 eV, 11.26 eV, 11.17 eV respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies: (GGA \rightarrow 3.87 eV, mBJ – GGA \rightarrow 4.31 eV, LDA \rightarrow 3.95 eV, mBJ – LDA \rightarrow 4.50 eV). Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité (ω) .

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (III-11)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$.

$\epsilon_1(0)$	GGA		mBJ-GGA		LDA		mBJ-LDA		Valeur théorique
	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	$\epsilon_1(0)$
	15	15.5	9.7	10.3	16.2	17.8	9.1	9.5	14.98 [10]
$n(0)$	n_{xx}	n_{zz}	n_{xx}	n_{zz}	n_{xx}	n_{zz}	n_{xx}	n_{zz}	$n(0)$
	3,9	3,9	3,1	3,2	4,0	4,2	3,0	3,1	3.55 [26]

Tableau (III-6): Les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$.

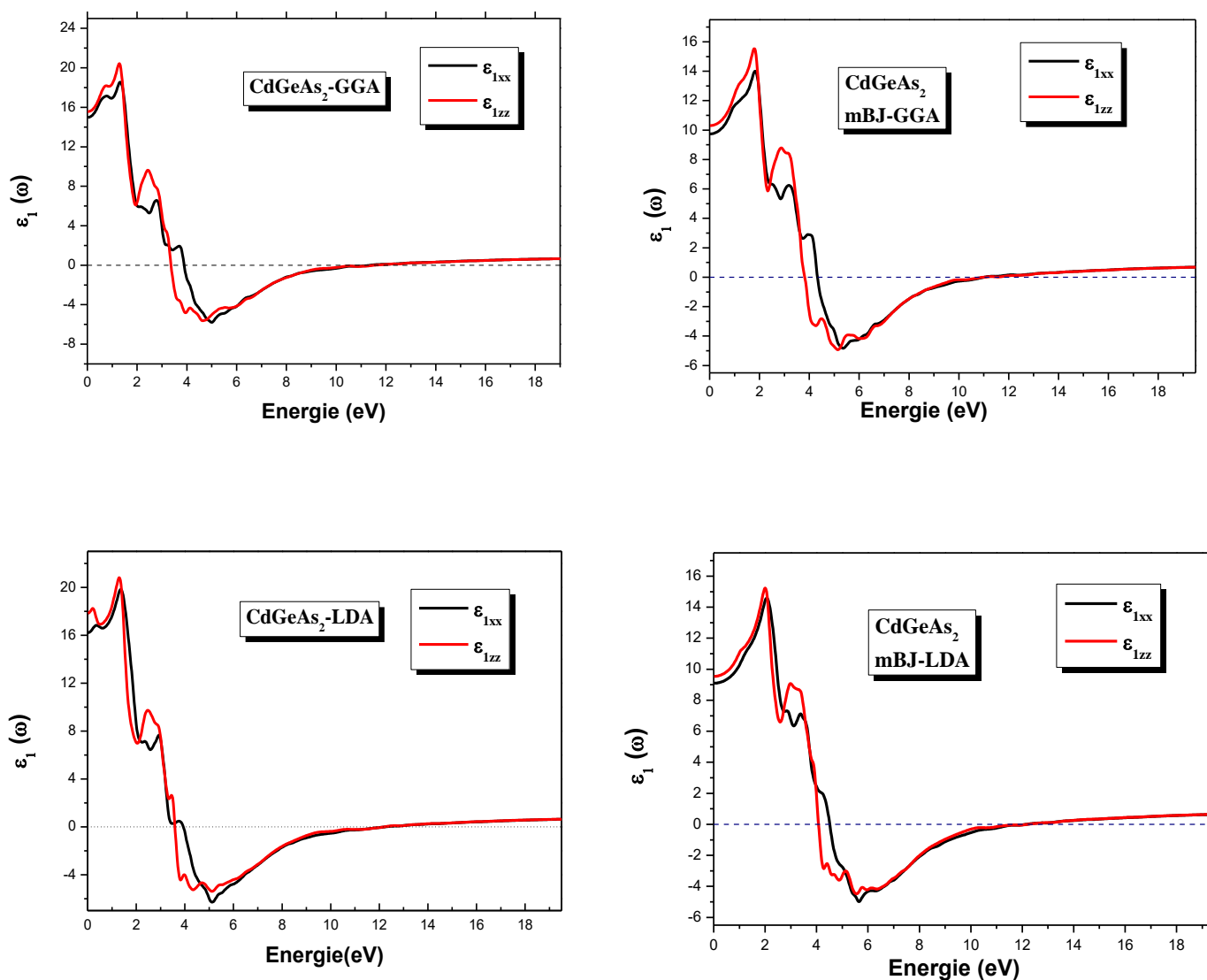


Figure (III-11): Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

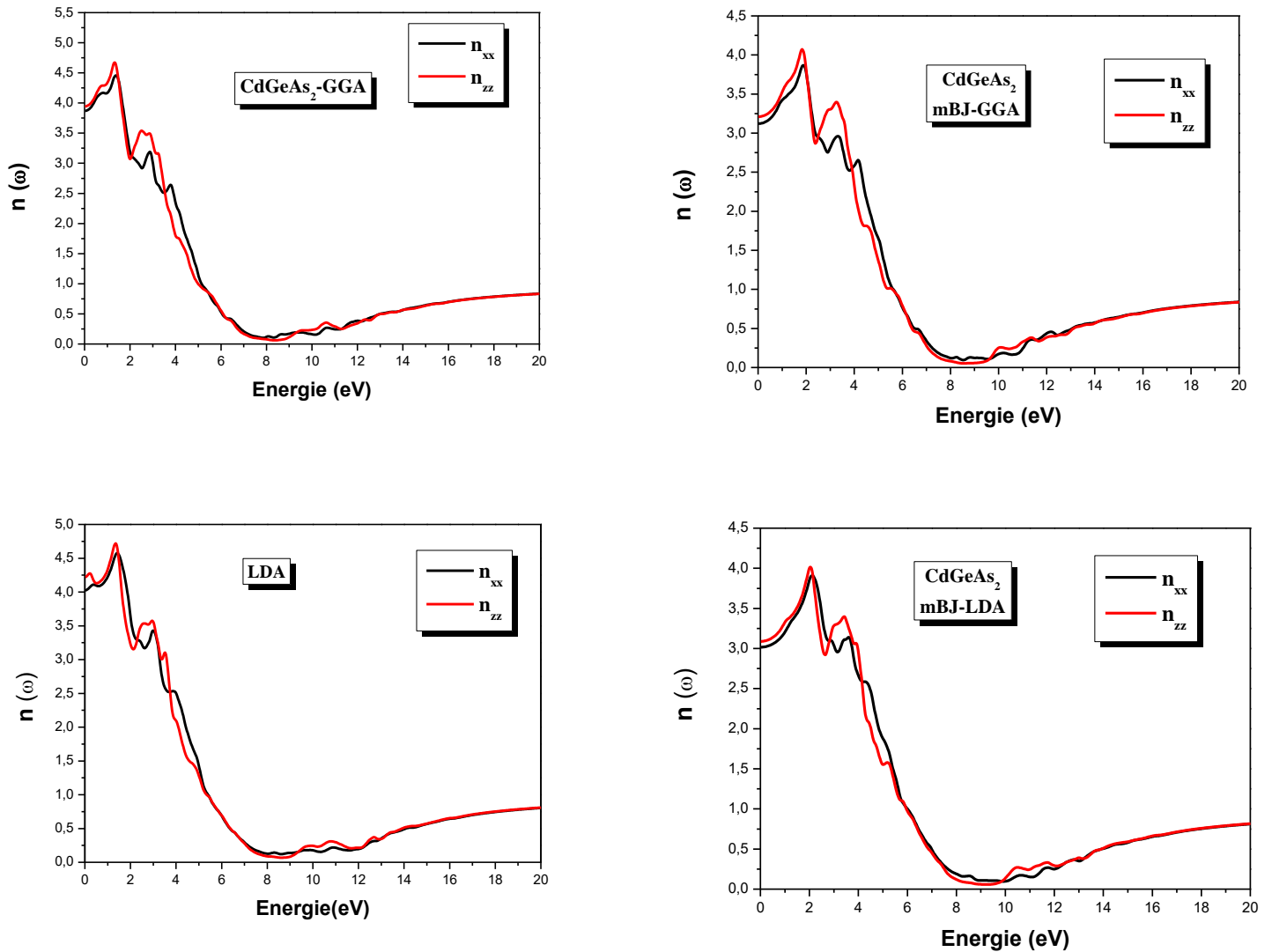


Figure (III-12): Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.6.7. Le spectre de réflectivité:

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme la réflectivité $R(\omega)$ donnée par l'équation (III.17) [27], [28].

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{III. 17})$$

Selon la **Figure (III -13)**, on observe que, à basses énergies ces chalcopyrites possèdent une petite réflectivité. Elle commence à 35 % pour GGA, 26% pour mBJ-GGA,

36% pour LDA, et environ 25% pour mBJ-LDA. Puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires.

Les résultats des valeurs des énergies pour les maximales de réflectivité sont présents sur le **Tableau (III-7)**.

	GGA		mBJ-GGA		LDA		mBJ-LDA	
Les valeurs des énergies (eV)	R_{xx}	R_{zz}	R_{xx}	R_{zz}	R_{xx}	R_{zz}	R_{xx}	R_{zz}
	7.79	8.25	8.5	8.47	7.93	8.5	8.88	8.85

Tableau (III-7): Les valeurs des énergies pour les maximales de réflectivité.

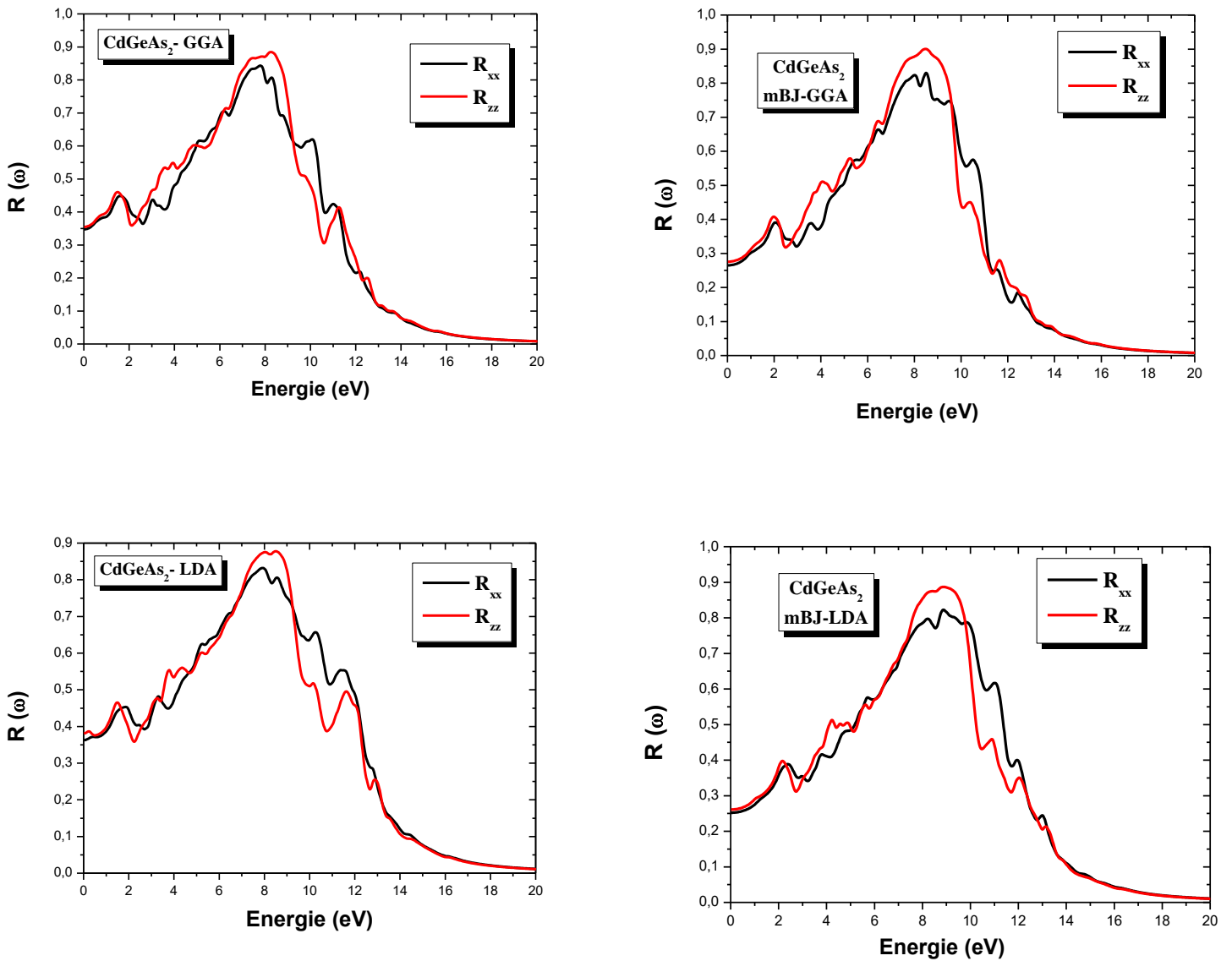


Figure (III-13): Les spectres de réflectivité avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.6.8. La conductivité optique

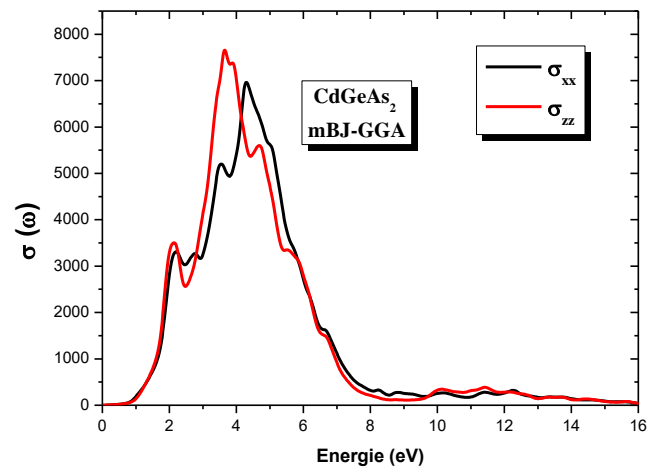
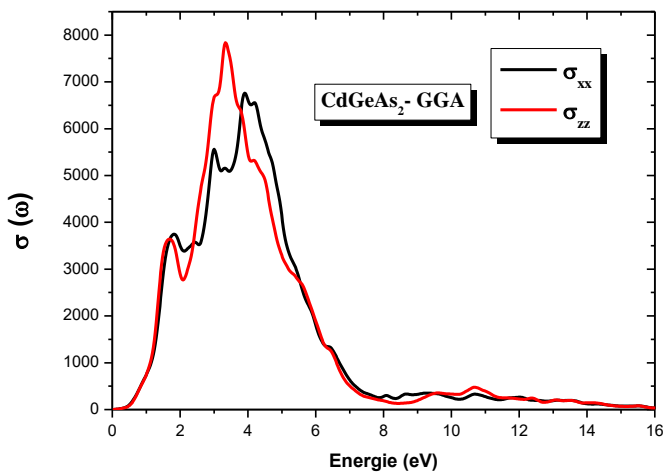
La conductivité optique est déduite de la fonction diélectrique. Elle est donnée par l'équation (III.18) [29].

$$\sigma(\omega) = \frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \tag{III.18}$$

Les courbes de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculées avec les approximations présentées dans la figure (III.12). Ces courbes représentent plusieurs pics, qui correspondent à l'excitation de plasma qui nous éclairer sur le nombre d'électrons traversant la bande de valence à la bande de conduction. Les pics et leur largeur sont présentés dans le tableau (III.8).

Les approximations	GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA
Pic (eV)	3.33	3.6	3.6	4
La largeur de pic (eV)	0.7	1	0.2	0.78

Tableau(III.8) : Le pic et leur largeur de la conductivité optique avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.



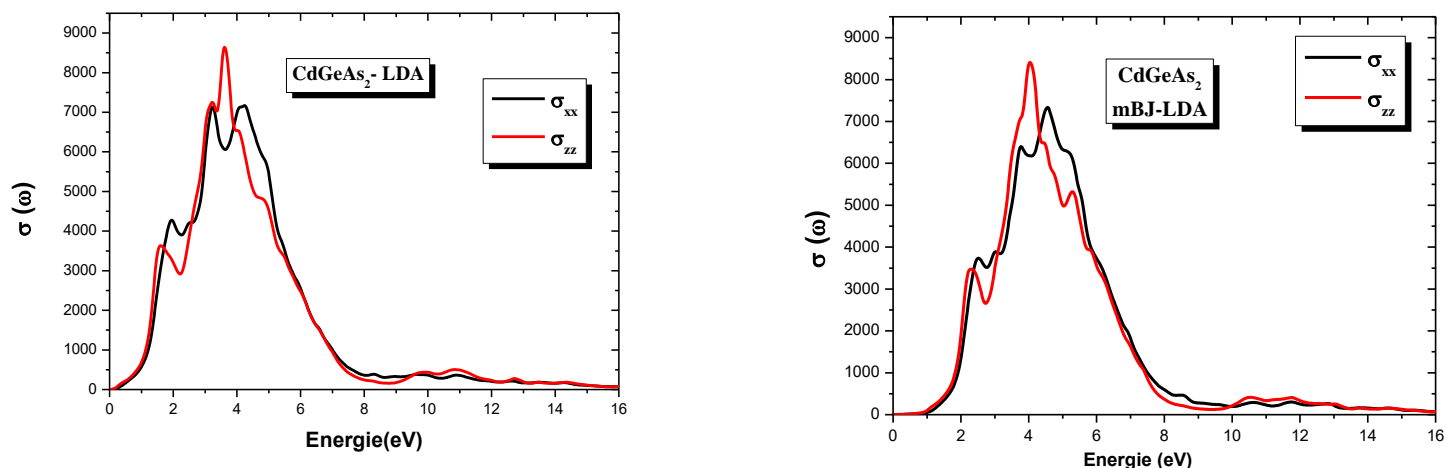


Figure (III-14): La conductivité optique avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.6.9. Le coefficient d'absorption :

Les coefficients d'absorption sont présentés sur la **Figure (III-15)**. Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées. Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement.

Les pics et leurs largeurs sont présentés dans le tableau(III.9).

Les approximations	GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA
Pic (eV)	4.99	5.94	5.1	5.62
La largeur de pic (eV)	0.9	0.08	0.14	0.14

Tableau(III.9) : Le pic et leur largeur de la coefficient d'absorption avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

Pour la GGA le pic fort est observé à 4.99 eV le long de l'axe x . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 4.93-5.02 eV et pour mBJ-GGA le pic fort est observé à 5.94 eV le long de l'axe x . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 5.89-5.97 eV.

Pour LDA le pic fort est observé à 5.1 eV le long de l'axe x . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 5.04-5.18 eV et pour mBJ-LDA le pic fort est observé à 5.62 eV le long de l'axe x . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 5.56-5.70 eV.

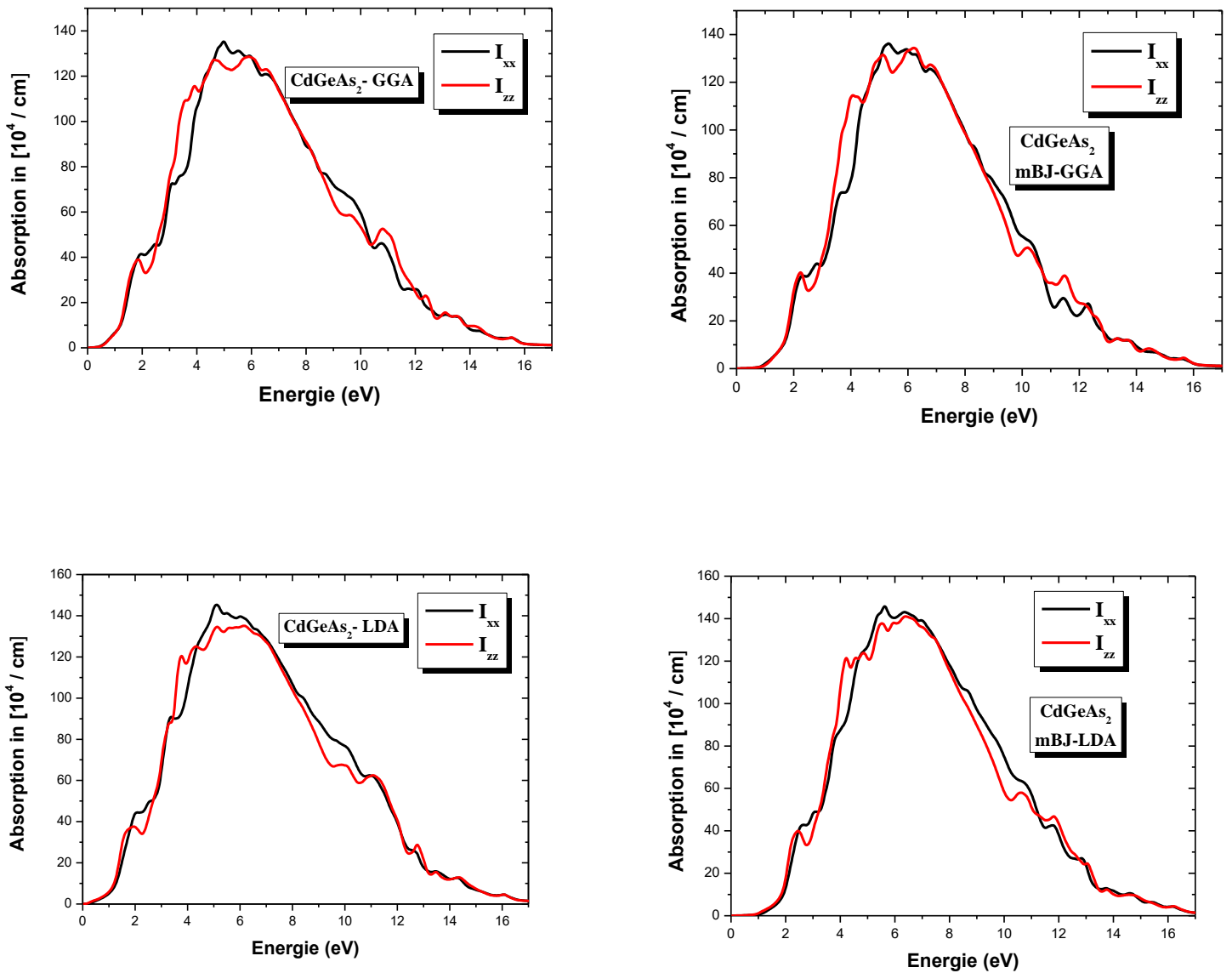


Figure (III-15): Le coefficient d'absorption avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.6.10. La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie des photons rapides lorsqu'ils traversent le matériau. Cela pourrait être une fonction de perte d'énergie jugé à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III. 19})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit:

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III. 20})$$

Notons que le pic majeur survient lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro.

Les résultats des pics les plus élevés et les gammes d'énergie du CdGeAs₂ sont présentés dans le **tableau(III.10)**.

Les approximations	GGA	mBJ-GGA	LDA	mBJ-LDA
Pic (eV)	11.38	10.98	12.26	12.2
La gamme d'énergie (eV)	0.6	0.54	0.65	0.79

Tableau(III.10) : Les pics plus élevés et les gammes d'énergie avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (III.16)**.

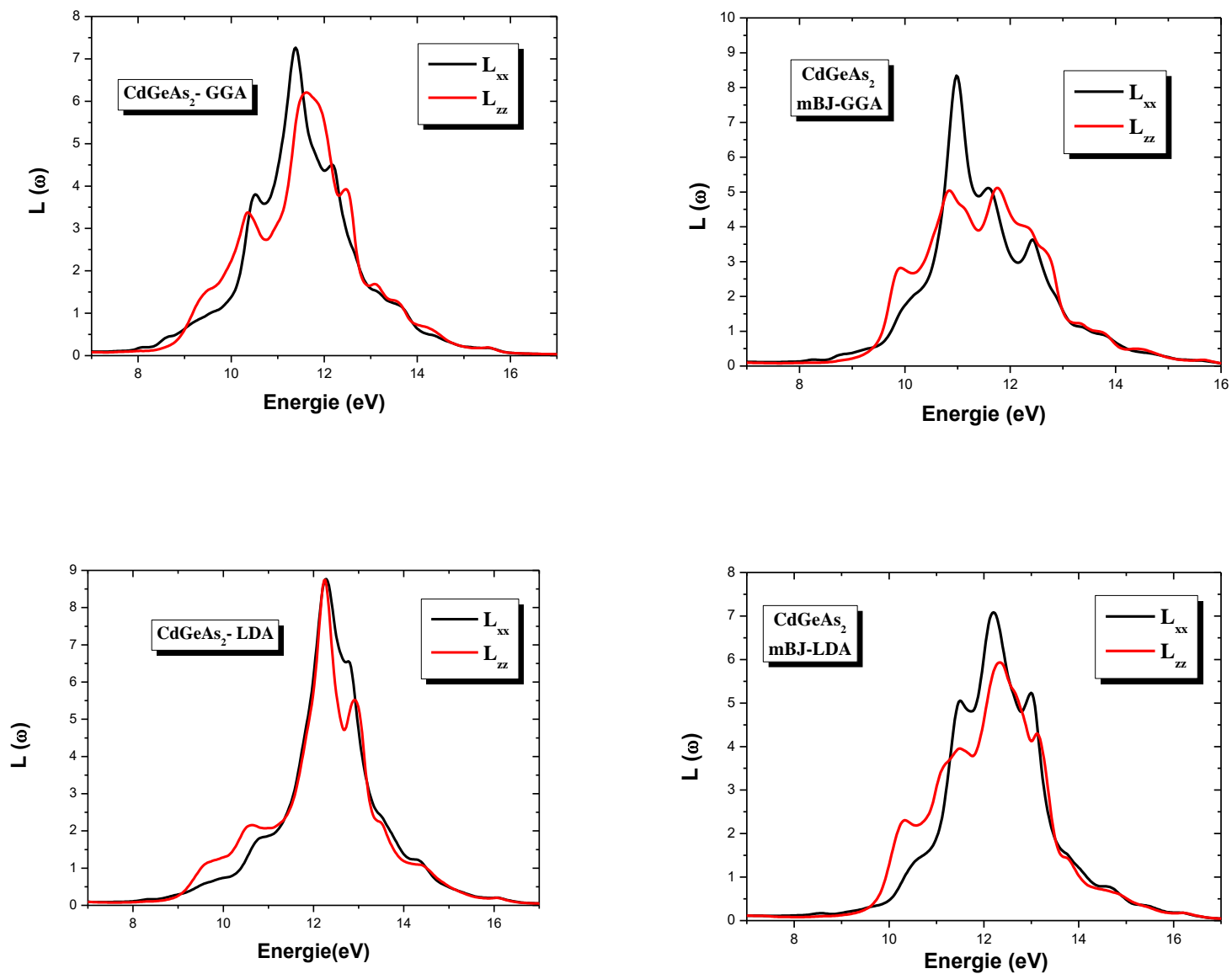


Figure (III-16): Spectres de perte d'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Références :

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060. (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/ (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865. (1996).
- [5] J. P. Perdew, and Y. Wang. Phys. Rev. B 45. 13244. (1992).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124. 221101. (2006).
- [7] F. Khiereddine, F. Bahira. Etude des propriétés électroniques de quelque semi-conducteur III-V: Application dans la photovoltaïque. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila. (2019).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30. 244. (1944).
- [9] H. Pfister, Acta Crystallogr. 11. 221.(1958).
- [10] Yu, Y., Zhao, B. J., Zhu, S. F., Gao, T., Hou, H. J., & He, Z. Y. Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite CdGeAs₂. Physica B: Condensed Matter, 417, 83-90. (2013).
- [11] E. Sadi Salah. La structure électronique et les propriétés optiques des semi-conducteurs ternaires de type 2 I-III-V .Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila. (2019).
- [12] Dj-E. Kerroum, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie. (2013).
- [13] A. Shileika, Surf. Sci. 37. 730. (1973).
- [14] M. Ouled Ali. «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran. (2010).
- [15] H. Mathieu, Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson 21. 23. 24. 25. 33. 419. 420. (1998).
- [16] C. Shouxin . Journal of Alloys and Compounds 484. 597.(2009).
- [17] M. Flrez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pend_s, Phys. Rev. B 66. 144112.(2002).
- [18] E. Francisco, JK.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pend_s , J. Phys. Chem. 101. 595.(1998).
- [19] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63. 094107.(2001).
- [20] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54. 1673. (1996).

- [21] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [22] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58. 71. (2012).
- [23] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12. 5016. (1975).
- [24] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24. 89. (1928).
- [25] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.* 82. 1221. (1999)
- [26] Kumar, V., Sinha, A., Singh, B. P., Sinha, A. P., & Jha, V. (2015). Refractive index and electronic polarizability of ternary chalcopyrite semiconductors. *Chinese Physics Letters*, 32(12), 127701.
- [27] H. Bennacer. *Contribution au développement des nouvelles cellules solaire à base des semi-conducteurs composés*», thèse doctorat en science, université DL de Sidi Bel abbes. (2015).
- [28] F. Wooten, «*Optical Properties of Solids*», Academic Press, New York and London. (1972).
- [29] Great Clarendon Street, «*Optical Properties of Solids*», University Press, New York and, USA. (2002)

Conclusion générale :

Dans ce travail de ce mémoire, nous avons fait une optimisation par simulation de quelques paramètres physiques et géométriques d'un matériau photovoltaïque. Le choix du matériau est une étape très importante et qui doit être étudiée avant de commencer de travailler sur n'importe quelle structure, nous avons choisi le matériau $CdGeAs_2$. La simulation est effectuée à l'aide du code Wien2k.

Nous avons fait une étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et les propriétés électroniques (structure de bandes et la densité d'états électroniques) et les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et le perte d'énergie). Les calculs sont effectués par la méthodes des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Les résultats obtenus sont:

➤ Pour les propriétés structurales:

Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont (supérieures de 1 % pour a et 3.58 % pour c) par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont (inférieures de 1.06 % pour a et 0.68 % pour c) par rapport à valeurs expérimentales. Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a avec l'approximation LDA. En conclusion, les résultats obtenus par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats expérimentaux.

➤ Pour les propriétés électroniques:

Nos calculs montrent que $CdGeAs_2$ a un gap direct au point (Γ) qui sont calculées avec les approximations GGA, LDA et mBJ. La valeur obtenue dans l'approximation LDA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique expérimental est égal à $E_g=0.5$ eV, et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=0.556$ eV.

Les valeurs calculées des gaps de ce composé en utilisant mBJ-LDA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En conséquence le composé $CdGeAs_2$ est caractérisé par un gap direct.

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS). Nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de le composé.

➤ Pour les propriétés optiques :

Nous avons calculé les propriétés optiques avec l'approximation mBJ-LDA où nous avons noté que les résultats $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Nous avons également présenté les fonctions diélectriques complexes. Nos résultats pour les parties imaginaires sont utilisés pour produire les parties réelles de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, la réflectivité et les coefficients d'absorption optique sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (I.1)	Champs de décomposition du rayonnement solaire	12
Tableau (III.1)	Les valeurs de R_{MT} ; K_{points} et $R_{MT} * K_{max}$ pour le composé CdGeAs ₂	61
Tableau (III.2)	Les configurations électroniques des atomes du composé CdGeAs ₂	61
Tableau (III.3)	Les paramètres structuraux du composé CdGeAs ₂ calculés par les approximations GGA et LDA	65
Tableau (III.4)	Les valeurs des gaps (eV) pour CdGeAs ₂ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	69
Tableau (III.5)	Les valeurs maximales du coefficient d'extinction	78
Tableau (III.6)	Les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$	79
Tableau (III.7)	Les valeurs des énergies pour les maximales de réflectivité.	81
Tableau (III.8)	Le pic et leur largeur de la conductivité optique avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.	82
Tableau (III.9)	Le pic et leur largeur de la coefficient d'absorption avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.	83
Tableau (III.10)	Les pics plus élevés et les gammes d'énergie avec les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA	85

Liste des figures

Chapitre I:

N°	Titre	Page
Figure (I-1)	Production mondiale d'énergie solaire en 2017	04
Figure (I-2)	principe de l'effet photovoltaïque	07
Figure (I-3)	Dopage type P	08
Figure (I-4)	Dopage type N	09
Figure (I-5)	Formation d'une jonction PN	09
Figure (I-6)	Représentation du spectre solaire AM1, inclut le spectre direct et la lumière diffusée	10
Figure (I-7)	représentation de l'air masse AMx	11
Figure (I-8)	description du nombre de masse d'air AM	11
Figure (I-9)	représentation spectral du rayonnement solaire	12
Figure (I-10)	caractéristique courant - tension d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairage	13
Figure (I-11)	schéma équivalent d'une cellule solaire idéale	15
Figure (I-12)	schéma équivalent d'une cellule solaire réelle	16
Figure (I-13)	cellules solaire au silicium cristallin	17
Figure (I-14)	cellule solaire en couche mince (CIS)	19
Figure (I-15)	cellule solaire à multijonction	20
Figure (I-16)	structure hybride de la pérovskite	21
Figure (I-17)	L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en fonction des années Tirée de (NREL, 2019)	22

Figure (I-18)	Schéma de système photovoltaïque	23
Figure (I-19)	application de l'énergie solaire photovoltaïque dans l'agriculture.	23
Figure (I-20)	Structure chalcopyrite	25
Figure (I-21)	La structure cristalline du CdGeAs ₂	25
Figure (I-22)	l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V ₂	26

Chapitre II:

N°	Titre	Page
Figure (II.1)	représentation de résolution des équations de Kohn et Sham	46
Figure (II.2)	répartition des cellules atomiques unitaires muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitiel (I) adoptée dans la méthode.	47
Figure (II.3)	Structure de codeWien2k	56

Chapitre III:

N°	Titre	Page
Figure (III -1)	La structure cristalline du composé CdGeAs ₂	62
Figure (III -2)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les deux approximations GGA et LDA	63
Figure (III -3)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite	66
Figure (III -4)	Structure de bandes électroniques de CdGeAs ₂ obtenue par GGA et mBj-GGA.	67
Figure (III -5)	Structure de bandes électronique de CdGeAs ₂ obtenue par LDA et mBj-LDA	68

Figure (III -6)	La densité d'états totale et partielle de CdGeAs ₂ obtenue par GGA et mBJ-GGA	70
Figure (III -7)	La densité d'états totale et partielle de CdGeAs ₂ obtenue par LDA et mBJ-LDA	71
Figure (III -8)	Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe	75
Figure (III -9)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	76
Figure (III -10)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	77
Figure (III -11)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	79
Figure (III -12)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	80
Figure (III -13)	Les spectres de réflectivité avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	81
Figure (III -14)	La conductivité optique avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	82
Figure (III -15)	Le coefficient d'absorption avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	84
Figure (III -16)	Spectres de perte d'énergie avec les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA	86

المخلص:

تعتبر الكالكوبيريات من المواد الواعدة في مجال الإلكترونيات و الإلكترونيات الضوئية بسبب خصائصها الإلكترونية و البصرية الممتازة. من بين هذه المواد أشباه النواقل, هناك مواد ذات الصيغة $II-IV-V_2$, و هي تستخدم في السنوات الأخيرة في تطوير الخلايا الشمسية ذات المردود العالي. الهدف من هذا العمل دراسة الخصائص الإلكترونية و البصرية للمركب $CdGeAs_2$ و الذي يعمل كمتص في الخلايا الضوئية. بالإعتماد على الطريقة FP-LAPW التي تستند إلى نظرية DFT ضمن برنامج الحساب Wien2k و باستعمال التقريبات (mBJ, GGA, LDA) لحساب و تحليل الخصائص البنوية, الإلكترونية و البصرية للمركب $CdGeAs_2$.

الكلمات المفتاحية : الشالكوبيريات – أشباه النواقل – الخلايا الشمسية – الخصائص الإلكترونية – الخصائص البصرية – mBJ – GGA – LDA – Wien2k - FP-LAPW - DFT

Résumé:

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans les domaines d'électronique, optoélectronique, à cause de leurs excellentes propriétés optoélectronique. Parmi ces matériaux semi-conducteurs il y a la famille d' $II-IV-V_2$ qui est largement utilisée ces dernières années dans le développement des nouvelles cellules solaires avec un haut rendement. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés optoélectronique du $CdGeAs_2$ qui est utilisé comme un absorber dans les cellules photovoltaïque.

En s'appuyant sur la méthode FP-LAPW sui repose sur la théorie DFT dans le cadre du programme Wien2k, et en utilisant les approximations (LDA, GGA et mBJ) pour calculer et analyser les propriétés structurale, électronique et optique du matériau $CdGeAs_2$.

Mots clés : chalcopyrites – semi-conducteurs – cellules solaires – propriétés électronique – propriétés optique – FP-LAPW – DFT – Wien2k – LDA – GGA – mBJ.

Abstract:

The Chalcopyrites are promising materials in the electronic and optoelectronic fields, because of their excellent optoelectronic properties. Among these semiconductor materials there is the family of $II-IV-V_2$ which is widely used in recent years in the development of new solar cells with a high efficiency. The aim of this work is to study the optoelectronic properties of $CdGeAs_2$ that used as an absorber in the photovoltaic cells.

Rely on FP-LAPW method which is based on DFT theory in the context of Wien2k program. Using the approach of (LDA, GGA et mBJ) to calculate and analyze structural, optoelectronic properties of $CdGeAs_2$

Key words: Chalcopyrites – semi-conductor – solar cells – optoelectronic properties – FP-LAPW – DFT – Wien2k – LDA – GGA – mBJ.