

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE SALHI AHMED – NAAMA



INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :
Énergies Renouvelables
Option : Énergies Renouvelables en Électrotechnique

Intitulé :

Contribution à l'étude des propriétés structurales et
électroniques des chalcopyrites appliquée aux cellules
photovoltaïques

Présenté par :

- Derbale Zineb
- Saada Sarra
- Hadji Fatima Zohra

Soutenu le :03 /07/2022 devant le Jury :

<i>M.Mohamed BRAHIMI</i>	<i>MCB</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Président</i>
<i>M. Soufyane BELHACHI</i>	<i>MAB</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Encadreur</i>
<i>M. Khalid TOUMI</i>	<i>MAB</i>	<i>Centre Universitaire Naâma</i>	<i>Examineur</i>

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي علم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على
سيدنا محمد الذي بعث معلماً وعلى آله وصحبه الذين اتبعوه
يا حسان وبعد، نقدم لكم اليوم هذه المذكرة ونحن نأمل ونطمع
أن تنال إعجابكم جميعاً، ونتمنى من الله أن نكون قد وفقنا في

تقديمها وكتابتها

Remerciements

Nous remercions **ALLAH** de nous avoir donné toutes les capacités et qualifications pour continuer notre chemin d'étude et accomplir ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Nos plus sincères remerciements vont à notre encadrant Monsieur **BELHACHI Soufyane**, du centre universitaire de Naama pour avoir encadré ce travail. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury. M. **Mohamed BRAHIMI** et M. **Khalid TOUMI** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

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

Merci

Dédicaces

Nous dédions ce travail à nos très chères
parents qui nous aident à aller de l'avant
vers le meilleur et qui nous soutiennent
moralement et matériellement

À nos très chères frères et sœurs

À toute notre famille

À tous ceux qu'on aime

Enfin, un grand merci à tous ceux qui nous
ont aidé

Sommaire :

Sommaire	I
List des figures	IV
List de tableaux	I
Résumé	I
Introduction générale	1

Chapitre I : sur les cellules solaires

I.1 Introduction	5
I.2 Définition des énergies renouvelables	5
I.3 Histoire de la photovoltaïque	6
I.4 L'effet photovoltaïque	6
I.5 Cellule Solaire	9
I.5.1 Définition	9
I.5.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	9
I.5.3 Caractéristique courant-tension d'une cellule PV	10
I.5.3.1 Courant de court-circuit	11
I.5.3.2 Tension de circuit ouvert	11
I.5.3.3 Facteur de forme	12
I.5.3.4 Rendement de conversion énergétique	12
I.5.3.5 Réponse spectrale	13
I.5.4 Schéma électrique équivalent	16
I.5.4.1 Cas d'une cellule idéale	16
I.5.4.2 Cas d'une cellule réelle	18
I.6 Les matériaux chalcopyrites	21
I.6.1 Définition	21
I.6.2 Les chalcopyrites de type II-IV-V2	22
I.6.3 Applications des chalcopyrites II-IV-V2	22
I.7 Références	24

Chapitre II : METHODE & CONCEPTS

II.1 Introduction	27
II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II .2.1 L'équation de Schrödinger	27
II .2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	28
II .2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II -2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
II .2.3.2 Les équations de Kohn et Sham	30
II .2.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	31
II .2.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	33
II .2.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	38
II.3.1 Principe de la méthode FP-LAPW	38
II .3.2 Les énergies de linéarisation (EI)	39
II.3.3 Détermination des fonctions de base	40
II-3-3-1 Les fonctions radiales relativistes	41
II.3.3.2 Les fonctions radiales non relativistes	41
II.3.4 Détermination des coefficients Almet Blm	41
II.4 Amélioration de la méthode FP-LAPW	43
II.4.1 La méthode LAPW+lo	43
II.4.2 La méthode APW+lo	44
II .5 Le code WIEN2k	45
II.5.1 L'initialisation	45
II.5.2 Calcul auto-cohérent(ou self-consistant)	46
II.5.3 Détermination des propriétés	46
II.6 Références	48

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	52
III.2 Les matériaux chalcopyrites	52
III.2.1 Structure des matériaux chalcopyrites	53
III.3 Détail de calcul	55
III.4 Propriétés structurales $\text{Cu}(\text{Ga}/\text{Al})\text{Se}$	55
III.5 Propriétés électroniques des composés CuGaSe_2, CuAlSe_2 et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	60
III.5.1 Structure de bande	60
III.5.2 La densité d'états (DOS) pour les deux matériaux CuGaSe_2 et CuAlSe_2	63
III.5.3 La densité d'états (DOS) pour le matériau $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	65
Références.....	67
Conclusion général.....	68

Liste de figure :

Chapitre 01 :

FigI.1 : Génération de pair électron-trou.

FigI.2 : Principe de l'effet photovoltaïque

FigI .3 : Le spectre solaire de référence

FigI.4 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

FigI.5 : Caractéristique courant-tension d'une cellule PV

FigI.6 : Caractéristique réponse spectrale pour différentes cellules solaires

FigI.7 : Exemple de Rendement Quantique Externe et Interne d'une cellule solaire

FigI.8 : Schéma équivalent d'une cellule idéale

FigI.9 : Schéma électrique équivalent du modèle à une diode

FigI.10 : Influence de la résistance série R_s

FigI.11 : influence de la résistance parallèle R_{sh}

FigI.12: Structure zinc blende

FigI.13: Structure chalcopyrite

Chapitre 02 :

Fig II.1 : Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

Chapitre 03 :

Fig III.1 : Diagramme de substitution cationique

Fig III .2 La structure chalcopyrite des matériaux (a) CuGaSe_2 , (b) CuAlSe_2 , (c) $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ utilisé dans ce travail.

Fig III .3 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau CuAlSe_2

Fig III .4:La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau CuGaSe_2

Fig III .5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.

Figure III .6 : Structure de bande du composé CuAlSe_2 calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

Figure III .6 : Structure de bande du composé CuGaSe_2 calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

Figure III .7 : Structure de bande du composé CuGaSe_2 calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

Figure III .8 : Structure de bande du composé $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

Figure 0.9:Figure 0.10:Densités d'états totales et partielles du CuAlSe_2 et CuGaSe_2 relatives au sommet de la bande de valence.

Figure 0.10: Densités d'états totales et partielles du $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ relatives au sommet de la bande de valence.

Liste de Tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments concernés par le type I-III-VI₂.

Chapitre III :

Tableau III.1 Positions des atomes de Cu, Al, Ga et Se

Tableau III.2 Paramètres de maille (a, c) (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés CuGaSe₂ CuAlSe₂ et CuAl_xGa_{1-x}Se₂.

Tableau III.3 Valeurs du gap pour les composés CuGaSe₂ CuAlSe₂ et CuAl_xGa_{1-x}Se₂ et d'autres résultats

Résumé

Les chalcopyrites sont des matériaux intéressants dans des plusieurs domaines technologiques, ce travail rapporte les résultats de calcul basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées) implanté dans le code du calcul Wien2K pour calculer les propriétés physiques des matériaux ternaires chalcopyrites CuAlSe_2 et CuGaSe_2 en vue d'applications photovoltaïques. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ). Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Notons que nos valeurs de rapport (c/a) et le paramètre interne (u) sont en bon accord avec les travaux antérieurs. Nous avons calculé aussi les propriétés électroniques et un gap direct en $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ a été trouvé pour les trois matériaux. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et à des données acquises expérimentalement.

Mots clés : DFT – LDA – mBJ - Wien2K

Abstract

Chalcopyrites are interesting materials in several technological fields. This work reports the results of calculations based on the Density Functional Theory (DFT) using the Linearized Augmented Plane Wave method) adopted in the Wien2K calculation code for calculate the physical properties of the CuAlSe_2 , CuGaSe_2 and $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ chalcopyrite materials for photovoltaic applications. The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the modified Becke-Johnson approximation (mBJ). The structural properties such as the lattice parameter and the bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available experimental results. Note that our ratio values (c/a) and the internal parameter (u) are in good agreement with previous work. The results obtained are compared with other theoretical work and experimentally acquired data. We also calculated the electronic properties and a direct gap in $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ was found for the three materials. The results obtained are compared with other theoretical work and experimentally acquired data.

Keywords : DFT – LDA – mBJ - Wien2K

الملخص

تعد الكوكورات مواد مثيرة للاهتمام في العديد من المجالات التكنولوجية. العمل يتضمن نتائج الدراسة النظرية حيث اعتمدنا في ذلك الأساس على نظرية الكثافة الدالية مستخدمين طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW ذات الكمون الكلي و المدمجة في برنامج Wien2k و ذلك من أجل حساب الخصائص الفيزيائية للمواد ذات البنية الكالكوبيرتية CuGaSe_2 و CuAlSe_2 و $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ثم حساب كمون التبادل و الارتباط باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) و التقريب التدرج المععم التقريب (LDA) و التقريب المعدل لبريك جونسن (mBJ) و وجدنا قيماً متطابقة لنسبة (a/c) و المعامل الداخلية u و النتائج تم مقارنتها بدراسات أخرى. كما قمنا أيضاً بحساب الخصائص الإلكترونية و وجدنا فجوة طاقة مباشرة عند $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ بالنسبة للمركبات الثلاثة.

الكلمات المفتاحية : (mBJ) التقريب المعدل لبريك جونسن - (LDA) الكثافة المحلية -
و برنامج

Introduction générale

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 cellules photovoltaïques sont constituées de matériaux semi-conducteurs, responsables de la conversion de l'énergie lumineuse en électricité. Avant d'utiliser ces matériaux dans l'industrie, il est intéressant de comprendre leurs qualités et risques d'utilisation et leurs propriétés fondamentales dans l'industrie, ceci grâce à des méthodes informatiques. Parmi lesquelles, on cite la méthode des ondes planes augmentés linéarisés avec potentiel total (FP-LAPW). Les méthodes de calcul permettent d'obtenir des données sur la structure, les propriétés électroniques, etc. matériaux donc sachez à quoi ils servent. D'où l'intérêt principal des méthodes de calcul.

Il existe de nombreuses techniques développées au cours des dernières décennies pour calculer les propriétés structurelles et électroniques, en particulier les algorithmes *ab initio* (méthodes des premiers principes), qui sont aujourd'hui un outil essentiel pour le calcul des propriétés structurelles et électroniques. Les systèmes les plus complexes, comme les semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite. Ces techniques sont basées sur des simulations ; ces derniers ont remplacé l'expérience, parfois coûteuse, inaccessible au laboratoire.

Les matériaux chalcopyrite possèdent des propriétés importantes et variées exploitables en optique non linéaire, conversion d'énergie solaire, diodes électroluminescentes et divers dispositifs optiques non linéaires [1-4]. Parmi les chalcopyrites I-III-VI₂, nous nous sommes intéressés aux composés I = Cu, III = Al/Ga et VI = Se. Un grand nombre de composés appartenant à ce groupe ont été étudiés pour des applications des cellules photovoltaïques. Ces matériaux ont été

largement étudiés théoriquement et expérimentalement [5-9]. Une étude expérimentale a été faite par K. Rodriguez-Rosales et al. [10] dans les propriétés structurales et électroniques ont été étudiés.

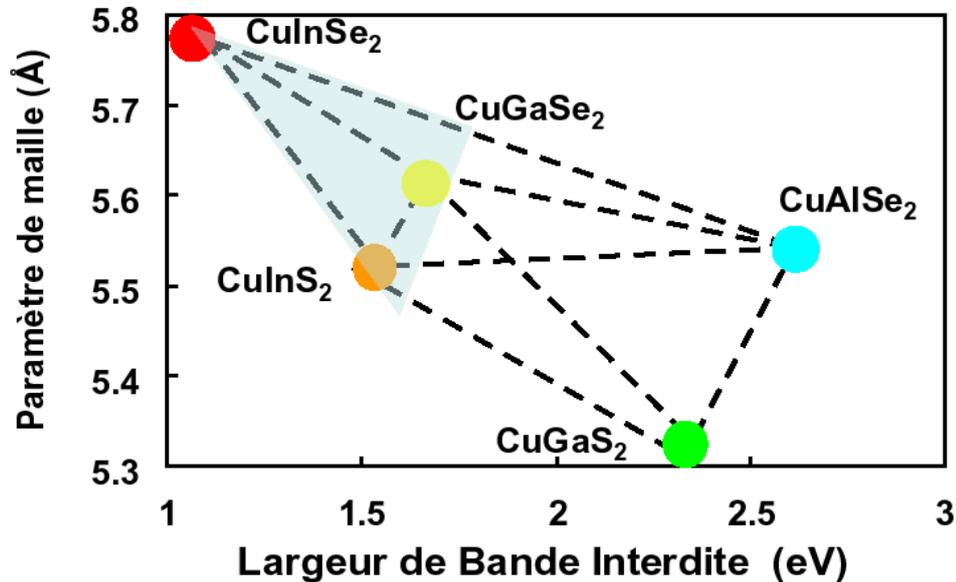


Fig I.1 Energies de bande pour différentes semi-conductrices chalcopyrites en fonction du paramètre cristallin 'a' [11].

Notre objectif est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $\text{CuGaSe}_2\text{CuAlSe}_2$ et leurs alliages $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ en utilisant le code wien2k.

Le travail consiste donc à :

Le chapitre I : représente des généralités sur les énergies renouvelables et les matériaux chalcopyrites.

Le chapitre II : Nous représentons les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la méthode FP-LAPW

Le chapitre III : Nous décrivons quelques détails sur le code Wien2k et résumons nos résultats avec des explications et des comparaisons avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

Enfin, en terminant avec une conclusion générale de ce travail

Références

1. A.S. Verma, *Philos. Mag.* 89 -183(2009).
2. C. Catella, D. Burlage, *Mater. Res. Bull.* 23 -28 (1998).
3. M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, D.E. Zelmon, A. Waxler, S.M. Hegde, J.D. Wolf, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, *J. Appl. Phys.* 86- 94(1999).
4. A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, *Phys. Scr.* 79 - 015302(2009).
5. H. J. Meadows, S. Misra, B. J. Simonds, M. Kurihara, T. Schuler, V. Reis-Adonis, A. Bhatia, M. A. Scarpulla and P. J. Dale, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5, 1336–1345.
6. J.H.J. Lopez-Garcia, C. Maffiotte, C. Guillen, I.J. Ferrer, *Mater.Res. Bull.* 47 (2012) 2518–2524.
7. J.H.J. Lopez-Garcia, C. Maffiotte, C. Guillen, *Optical and compositional analysis*, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1082–1087
8. A. Belghachi, N. Limam, *Chinese J. Phys.* 55 (2017) 1127–1134,
9. S.Y. Chae, S.J. Park, B. Koun Min, Y.J. Hwang, O.S. Joo, *Electrochim. Acta* 297 (2019) 633–640
10. K. Rodriguez-Rosales, et al. *Thin Solid Films* 713 (2020) 138351
11. A. Benaldjia, O. Guellati, W. Bounour, M. Guerioune, M. Ali-Rachedi, A. Amara, et al., *International Journal of Self-Propagating High- Temperature Synthesis*, 17 (2008) 53–56.

Chapitre 1

I.1 Introduction :

Depuis de nombreuses années, les humains essaient d'utiliser l'énergie émise par le soleil. La plupart des utilisations sont directement liées à la vie quotidienne, comme dans diverses applications de séchage et de chauffage, y compris manuelles et industrielles, ou à des phénomènes de réaction chimique comme la photosynthèse. Bien qu'elle soit fortement atténuée lors de son passage dans l'atmosphère, cette énergie peut être utilisée en grande quantité sur toute la surface de la terre. Cette énergie est de l'ordre de 1000 w/m^2 dans les zones tempérées et atteint 1400 w/m^2 dans les zones où l'atmosphère est faiblement polluée en poussière ou chargée d'eau [1].

Sachant que l'intensité du flux solaire reçu au niveau du sol dépend de :

- L'orientation, la nature et de l'inclinaison de la surface terrestre.
- L'altitude, la latitude et du degré de pollution du lieu de collecte.
- La période de l'année, ainsi que de l'instant considéré dans la journée
- La nature des couches nuageuses.

Ce chapitre présente le système photovoltaïque et vise à expliquer le principe de fonctionnement du système.

I.2 Définition des énergies renouvelables :

L'énergie renouvelable est une énergie qui peut être régénérée naturellement. Il existe cinq grandes familles d'énergies renouvelables. Trier par l'importance de ses opérations en cours, ce sont :

- l'énergie solaire
- l'énergie éolienne
- l'énergie hydraulique (hydroélectricité)
- la biomasse (avec le bois de chauffage, ainsi que biogaz...)
- la géothermie.

I.3 Histoire de la photovoltaïque :

La conversion de la lumière en énergie électrique s'appelle l'effet photovoltaïque, qui a été découvert par le Français Edmond Becquerel en 1839, mais ce n'est que près d'un siècle que les scientifiques ont approfondi et utilisé ce phénomène physique. Quelques dates importantes concernant l'énergie photovoltaïque :

- 1839 : l'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Edmond Becquerel.
- 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. [2]
- 1905 : L'interprétation de l'effet photovoltaïque par Albert Einstein.
- 1954 : une cellule photovoltaïque a été fabriquée par trois chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince.
- 1958 : les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace, Une cellule avec un rendement de 9%.
- 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 L'effet photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque est obtenue en exposant à la lumière des capteurs appelés cellules solaires ou cellules solaires. Il s'agit d'un phénomène physique appelé « effet photovoltaïque ». La découverte de ce dernier est attribuée à Edmond Becquerel en 1839. Le principe est basé sur l'interaction lumière-matière dans les semi-conducteurs. En effet, lorsque le matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, des photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite sont absorbés,

généralisant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de conduction de la bande de valence.

Si ces paires électron-trou ne sont pas séparées, leur recombinaison se fait très rapidement en libérant un phonon, selon l'énergie absorbée, et un photon [3].

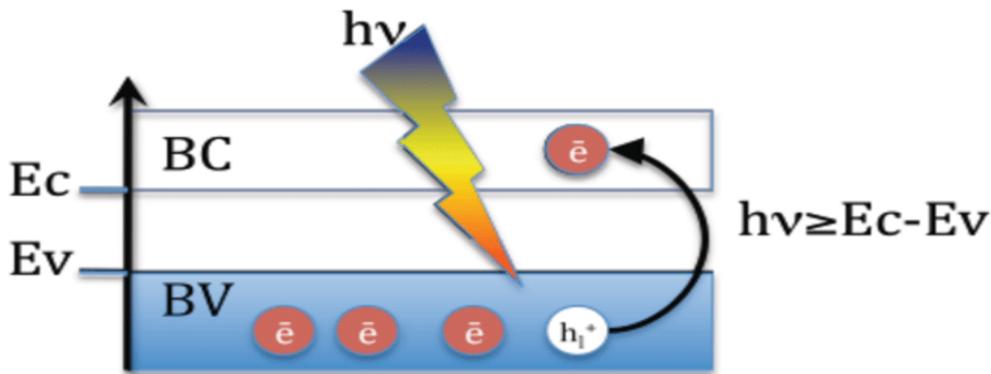


Figure I-1 : Génération de pair électron-trou.

- E_C est l'énergie du bas de la bande de conduction
- E_V , l'énergie du haut de la bande valence

La fonction principale des cellules photovoltaïques est de réduire ces recombinaisons, forçant ainsi les électrons et les trous à se déplacer vers les côtés opposés du matériau. Par conséquent, il y aura une différence de potentiel, générant ainsi un photocourant. Une solution couramment utilisée pour extraire sélectivement les électrons et les trous consiste à créer un champ électrique permanent dans le matériau à travers la jonction entre la couche semi-conductrice dopée P1 et une autre couche dopée N2 (jonction PN)) (figure I.2).

La mise en contact du semi-conducteur dopé P avec le semi-conducteur dopé N provoquera une diffusion dans la jonction. La plupart des électrons de la couche N diffusent du côté P et la plupart des trous de la couche P diffusent du côté N. A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent pour former une

zone sans porteurs mobiles, appelée région de charge d'espace (ZCE). Ensuite, il y a une différence de potentiel, donc le champ électrique se déplace de la zone N à P.

Lorsque le nœud est éclairé, des photons d'énergie ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite matérielle (E_g) sont absorbés. Ensuite, des paires électron-trou sont générées par le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne généré dans le ZCE séparera spatialement la photo porteuse générée :

Les électrons pointent vers la couche N et les trous pointent vers la couche P.

1. Une couche dopée P est une couche possédant un excès de trous.
2. Une couche dopée N est une couche possédant un excès d'électrons.

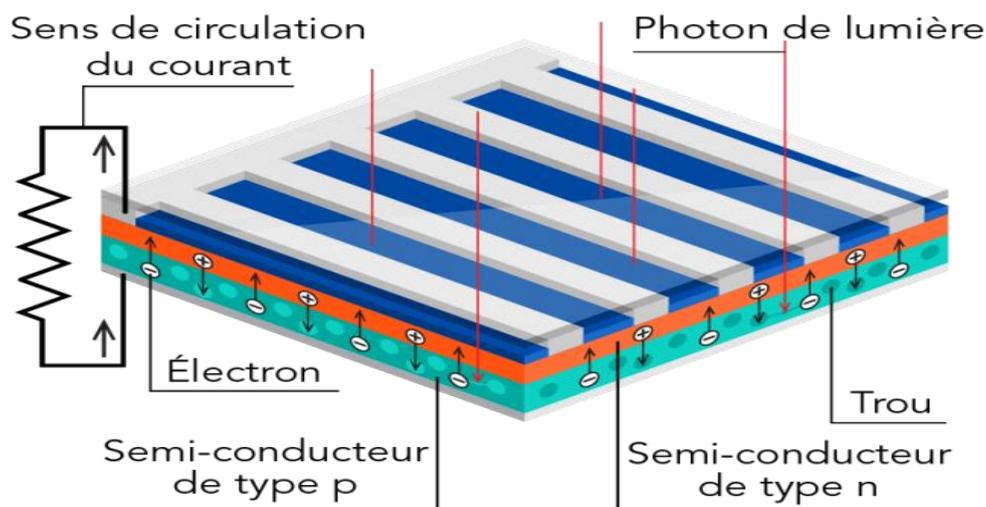


Figure I-2 : Principe de l'effet photovoltaïque

Créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposés départ et d'autre de la structure (Figure I.2)

I.5 Cellule Solaire :

I.5.1 Définition :

Une cellule solaire (figure. I.3) est un élément semi-conducteur qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique. Il se compose d'un substrat de silicium dopé de type P recouvert d'une couche mince de type N et d'une grille métallique au-dessus de la couche mince de type N, qui forme l'électrode de sortie de la batterie avec le substrat arrière. Lorsque la batterie est irradiée par un rayonnement lumineux d'énergie " $h\nu$ " supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur E_g , des paires électron-trou seront générées :

C'est l'effet photovoltaïque. Ces charges sont refoulées par le champ électrique interne de la jonction PN vers ses extrémités, ce qui va créer une différence de potentiel appelée tension photovoltaïque. Si une charge est appliquée aux bornes de la cellule, cette tension génère un courant I_{ph} appelé courant photovoltaïque [4, 5].

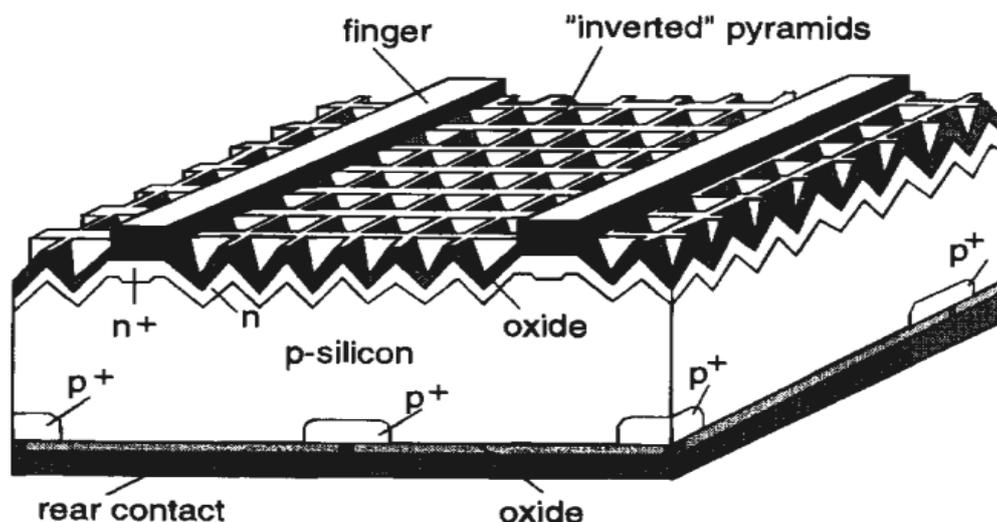


Figure I.3 : Le spectre solaire de référence (AM 1.5) [6].

I.5.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule solaire est un élément semi-conducteur qui convertit la lumière incidente en énergie électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, comprend l'apparition d'une différence de potentiel provoquée par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage de la jonction. La cellule solaire est une jonction P_n, et son travail est basé sur l'absorption du flux solaire.

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires est de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons du soleil en énergie électrique par la génération et la transmission de charges positives et négatives dans le matériau semi-conducteur sous l'action de la lumière.

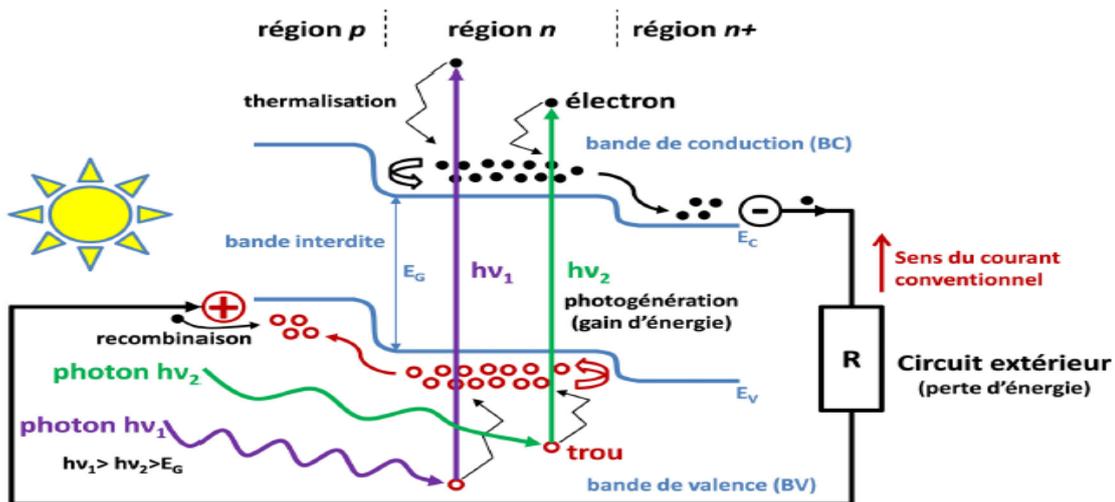


Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

1. Les « particules légères » - les photons - frappent la surface des matériaux photovoltaïques disposés en cellules ou en couches minces.
2. Ils transfèrent de l'énergie aux électrons de la matière, puis les électrons commencent à se déplacer dans une direction spécifique
3. Le courant continu généré est ensuite collecté par des fils métalliques très minces interconnectés et transmis à la batterie suivante

I.5.3 Caractéristique courant-tension d'une cellule PV :

La cellule photovoltaïque possède une caractéristique non linéaire [6]. La caractéristique courant tension (J-V) d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et de photo généré [7].

La mesure de la caractéristique courant – tension (J-V) à l’obscurité est également utile pour analyser le fonctionnement d’une cellule solaire, cette caractéristique à l’obscurité est identique à celle d’une diode [8]. La caractéristique (J-V) d’une cellule solaire sous éclairage ou à l’obscurité est présentée dans (la figure. I.5) :

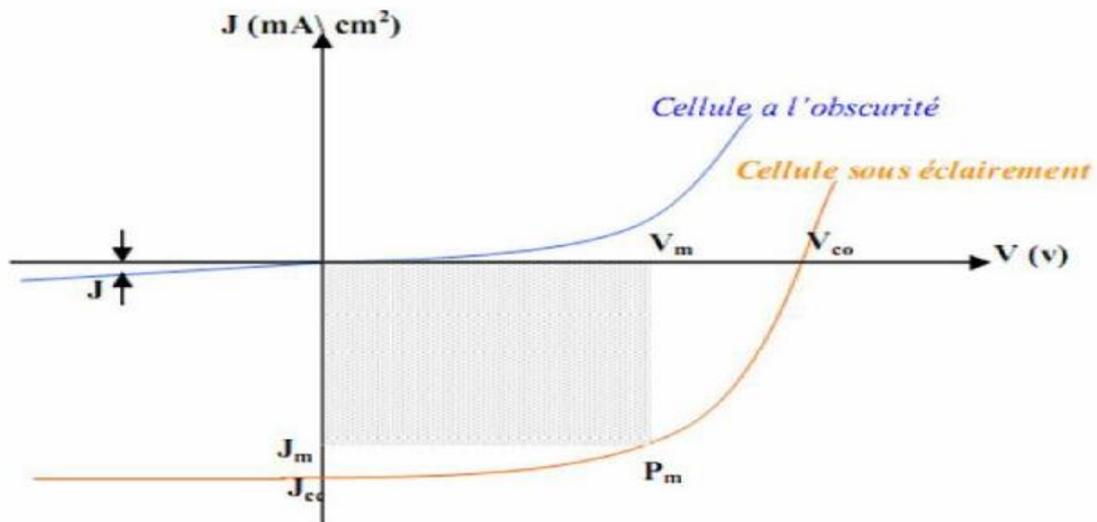


Figure I-5 : Caractéristique courant-tension d’une cellule PV [7].

I.5.3.1 Courant de court-circuit :

Le courant de court-circuit I_{SC} est le courant qui traverse la jonction lorsqu’aucune tension n’est appliquée sous la lumière. Il s’accroît avec l’intensité d’illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d’onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [8].

I.5.3.2 Tension de circuit ouvert :

La tension en circuit ouvert V_{oc} est obtenue lorsque le courant traversant la cellule est nul. Dépend de la barrière énergétique, avec une température décroissante, peu de changement avec l’intensité lumineuse. La tension en circuit ouvert peut être calculée comme:

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

I.5.3.3 Facteur de forme :

Le facteur de forme (FF) représente l'efficacité de la batterie et peut également nous indiquer l'état de vieillissement de la batterie. C'est le rapport entre la puissance maximale débitée ($V_{max} \cdot I_{max}$) et la puissance idéale ($V_{oc} \cdot I_{sc}$) [8] :

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (I-2)$$

I.5.3.4 Rendement de conversion énergétique :

Le rendement de conversion énergétique est le rapport entre la puissance générée et la puissance de rayonnement solaire P_0 . On appelle rendement maximal, le rapport entre la puissance maximale et la puissance P_0 [8] :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_0} = FF \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_0} \quad (I-3)$$

L'énergie du rayonnement solaire n'est pas complètement convertie en énergie électrique. La majeure partie du rayonnement n'est réfléchi que par la surface de la cellule. L'autre partie de l'énergie fournie par la lumière est complètement pénétrée, mais elle n'est utilisée que pour augmenter l'agitation thermique (chauffage), augmentant ainsi la température de la batterie.

Les grilles et tiges métalliques déposées sur la surface supérieure de la batterie constituent une perte d'efficacité car elles réduisent la surface de la batterie exposée au soleil.

La partie importante est la partie qui aide à générer des paires électron-trou dans la jonction ; dans les meilleures conditions de laboratoire, cette proportion est de 23%, donc seulement un quart de l'énergie lumineuse est convertie en énergie électrique.

I.5.3.5 Réponse spectrale :

La réponse spectrale (RS) permet d'évaluer le rendement quantique d'une cellule solaire en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La mesure consiste à éclairer la cellule solaire avec une tache lumineuse monochromatique (entre 350 et 1150 nm pour le silicium cristallin) qui varie dans la gamme d'absorption du matériau. La mesure du courant débité par la cellule en fonction de la longueur d'onde permet alors de connaître la réponse spectrale de la cellule à l'aide de la relation suivante [8]

$$RS(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} = \frac{I(\lambda)}{\phi(\lambda) \cdot S} \quad (I-4)$$

$I(\lambda)$: L'intensité générée.

$P_{inc}(\lambda)$: La puissance incidente.

$\phi(\lambda)$: Le flux lumineux incident ($W \cdot m^{-2}$).

S : La surface de la cellule (m^2).

Le taux de recombinaison a un effet important sur la réponse spectrale, en particulier aux courtes longueurs d'onde. En général, pour augmenter la réponse spectrale, il est nécessaire d'augmenter les longueurs de diffusion des électrons et des trous L_n et L_p , respectivement, et de diminuer les vitesses de recombinaison de surface des électrons et des trous S_{net} et S_p , respectivement.

Les cellules solaires absorbent différentes longueurs d'onde en fonction de leur composition. Dans la Figure (I.6), les caractéristiques de réponse spectrale de différentes cellules solaires sont représentées ; cette caractéristique indique la plage du spectre solaire que la cellule peut absorber, déterminant ainsi ses caractéristiques. Les cellules constituées de semi-conducteurs composés, c'est-à-dire de longueurs d'onde dans la plage d'absorption $GaAs$, $CdTe$ et CIS (500 nm - 900 nm), sont appelées cellules solaires à haut rendement.

Les cellules solaires a-Si : H et c-Si présentent une excellente absorption aux longueurs d'onde courtes et longues, respectivement. Les cellules solaires composées de ces combinaisons sont capables d'atteindre des rendements plus élevés [8].

La mesure de la réponse spectrale est très sensible aux conditions d'analyse et le résultat est fonction du point de mesure. La comparaison de deux courbes nécessite de cibler exactement la même zone [8].

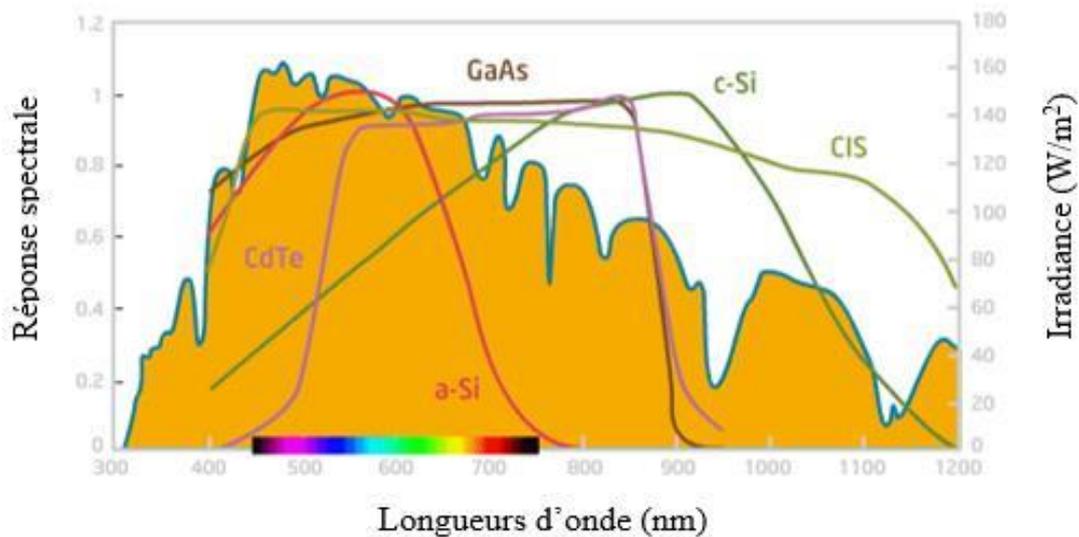


Figure I-6 : Caractéristique réponse spectrale pour différentes cellules solaires [8].

Selon la longueur d'onde du rayonnement incident, le courant mesuré sera supérieur ou inférieur, en fonction de l'efficacité quantique externe (RQE) de la cellule. Pour trouver cela, multipliez RS par un facteur :

$$RQE(\lambda) = RS(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

$RQE(\lambda)$: Rendement Quantique Externe (%)

$RS(\lambda)$: Réponse spectrale ($A.W^{-1}$)

h : Constante de Planck ($kg.m^2.S^{-1}$)

c : Vitesse de la lumière dans le vide ($m.S^{-1}$)

q : Charge élémentaire (C)

λ : Longueur d'onde (m)

Pour étudier le mécanisme interne de la batterie, il faut considérer uniquement les photons absorbés dans l'appareil. Les photons réfléchis ou transmis sont alors séparés des calculs de rendement quantique, ainsi que ceux absorbés dans les couches non actives telles que les couches anti-reflet. Ainsi, le rendement quantique interne (RQI) donne le pourcentage d'électrons participant à la photo courante sur le nombre de photons effectivement absorbés par la cellule :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1-R(\lambda)-A(\lambda)-T(\lambda)} \quad (I-6)$$

Avec :

$RQI(\lambda)$: Rendement Quantique Interne (%)

$RQE(\lambda)$: Rendement Quantique Externe (%)

$R(\lambda)$: Réflectivité de la cellule (%)

$A(\lambda)$: Absorption dans les couches non actives (%)

$T(\lambda)$: Fraction du rayonnement transmis à travers la cellule (%)

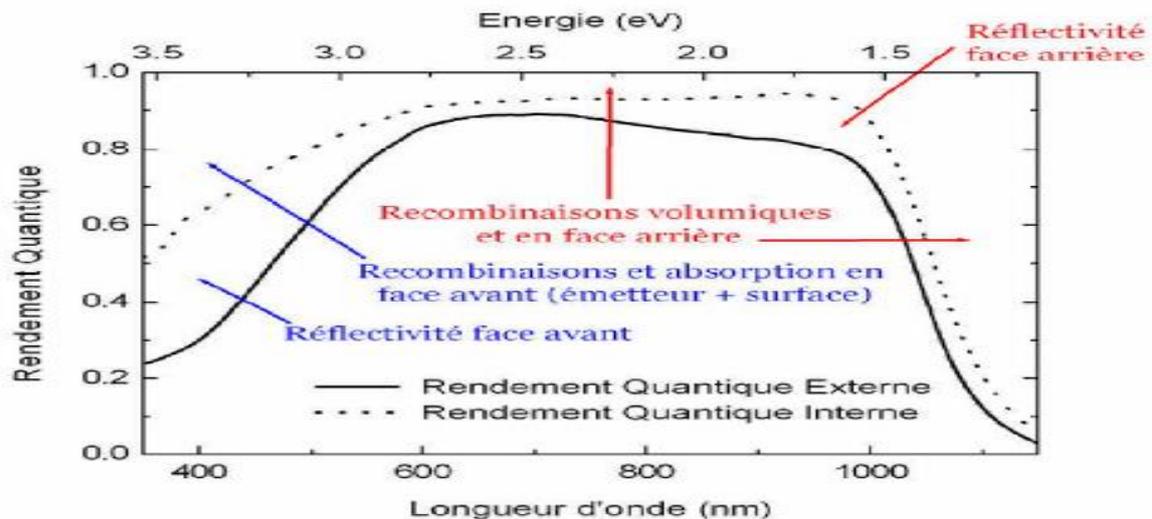


Figure I-7 : Exemple de Rendement Quantique Externe et Interne d'une cellule solaire [8].

On pense généralement que les courtes longueurs d'onde (Ultra-violet) sont principalement absorbées au niveau de la première couche de la cellule, tandis que les longues longueurs d'onde (Infrarouge) peuvent être absorbées au niveau de la face arrière. Ainsi, l'étude des courtes longueurs d'onde *RQE* montre la qualité de la face avant, tandis que l'étude des grandes longueurs d'onde s'intéresse davantage à la face arrière (voir la figure I.7) [8].

I.5.4 Schéma électrique équivalent :

I.5.4.1 Cas d'une cellule idéale :

Dans le cas idéal, la cellule de jonction PN illuminée photovoltaïque est connectée à la charge, ce qui peut être illustré schématiquement par un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec la diode comme illustré à la Figure (I.8), qui représente le circuit équivalent d'un circuit idéal cellule solaire [9].

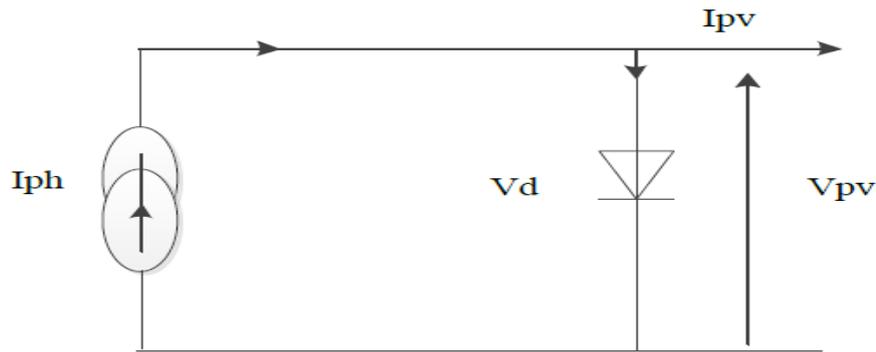


Figure I-8 : Schéma équivalent d'une cellule idéale [9].

Les équations retenues de ce modèle sont :

$$I_{pv} = I_{ph} - I_d \quad (\text{I-7})$$

Le courant I_{ph} est assimilé au courant I_{sc} avec $V_{pv} = 0$, courant de court-circuit obtenu en court circuitant la charge.

$$I_{ph} = I_{sc} = \frac{E}{E_{réf}} \quad (\text{I-8})$$

E : L'éclairement absorbé par la cellule ;

$E_{réf}$: L'éclairement de référence (1000 w/m_2) ;

$$I_d = I_0 \left(e^{\frac{V_d}{V_t}} - 1 \right) \quad (\text{I-9})$$

I_0 : Courant de saturation inverse de la diode ;

$$V_t = \frac{NKT}{q} \quad (\text{I-10})$$

V_t : Tension thermique.

N : Facteur d'idéalité de la photopile ;

K : Constant de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) ;

q : Charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

I.5.4.2 Cas d'une cellule réelle :

Un module photovoltaïque est caractérisé par son schéma électrique équivalent (Figure I.9) composé d'une source de courant simulant la conversion du flux lumineux en énergie électrique, d'une résistance shunt R_{sh} à la surface de la cellule et d'une résistance série R_s , d'un diode parallèle qui simule une jonction PN [10].

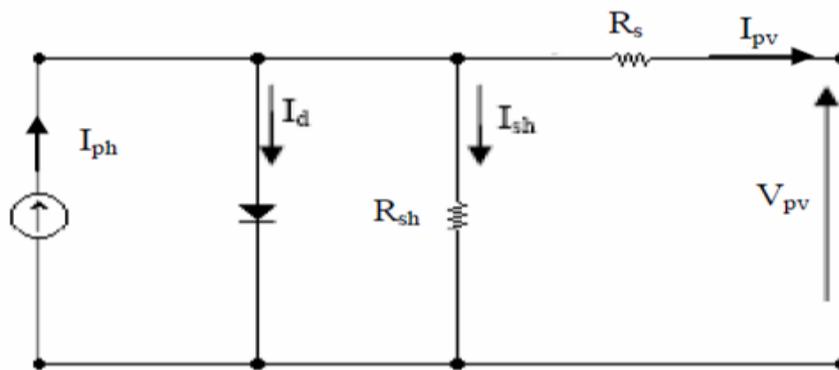


Figure I-9 : Schéma électrique équivalent du modèle à une diode [10].

Le courant généré par le module est donné par la loi de Kirchhoff :

$$I_{pv} = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (\text{I-11})$$

Avec:

$$I_{ph} = P_1 G [1 + P_2 (G - G_{ref}) + P_3 (T_j - T_{jref})] \quad (I-12)$$

$$I_d = I_0 \left[\exp^{\frac{q(V_{pv} + I_{pv} R_s)}{A n s k T_j}} - 1 \right] \quad (I-13)$$

$$I_{sh} = \frac{V_{pv} + R_s I_{pv}}{R_{sh}} \quad (I-14)$$

La température du module peut être calculée à partir de la température ambiante et celle d'irradiation comme suit :

$$T_j = T + G \left(\frac{N_{oct} - 20}{800} \right) \quad (I-15)$$

Avec :

G_{ref}, T_{jref} : L'éclairement et la température de jonction sous conditions *STC*.

G, T_j : L'éclairement et la température de jonction dans les conditions de fonctionnement.

P_1, P_2, P_3 : Paramètres constants.

NOCT: Température nominale de fonctionnement du module, donnée par le constructeur.

A : Facteur d'idéalité de la jonction.

n_s : Nombre de cellule en série dans un module.

K : Constant de Boltzmann.

I_0 : Le courant de saturation il est fortement dépendant de la température ; il est donné par :

$$I_0 = P_4 \cdot T^3 j \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{K.T_j}\right) \quad (\text{I-16})$$

Avec :

E_g : Energie de gap pour le silicium cristalline 1.12eV .

A. Influence de la résistance série R_s :

La résistance série caractérise l'effet Joule de la résistance propre du semi-conducteur ainsi que les pertes par mauvais contact ohmique entre la grille de collecteur et la cellule, les électrodes de contact du semi-conducteur à haute résistance réduisent considérablement la tension et le courant de sortie, ce qui limitera le rendement de conversion [11].

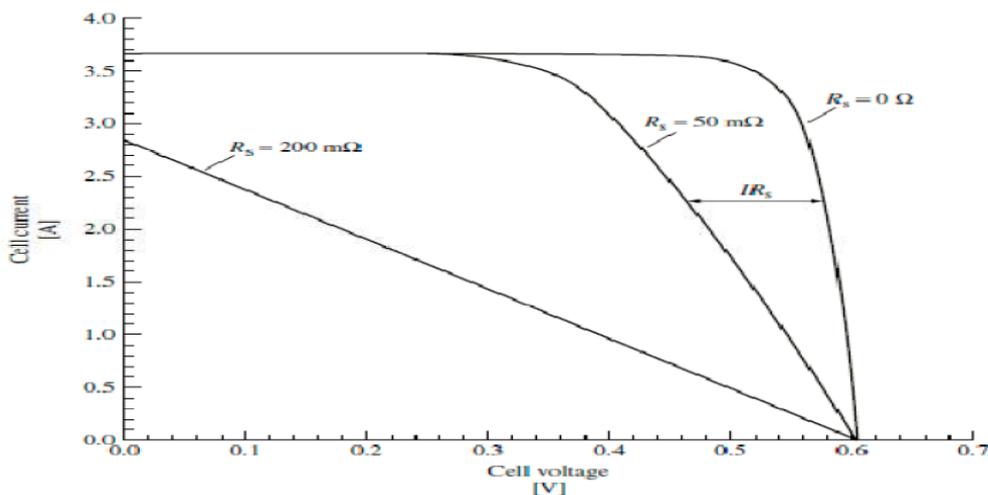


Figure I-10 : Influence de la résistance série R_s [11,12]

B. Influence de la résistance parallèle (ou shunt)

Caractériser la perte de recombinaison des porteurs due à des défauts structurels dans l'épaisseur du matériau des régions N et P ainsi que dans les régions de charge et d'espace. La présence de fissures et de défauts dans des structures complexes devient la source d'un phénomène physique qui peut également être assimilé à une résistance parallèle R_{sh} . L'ordre de grandeur de la résistance parallèle des cellules au silicium : R_{sh} 10^2 à Ω R_{sh} augmente avec les réseaux de cellules solaires en série et diminue avec les connexions en parallèle [11,12].

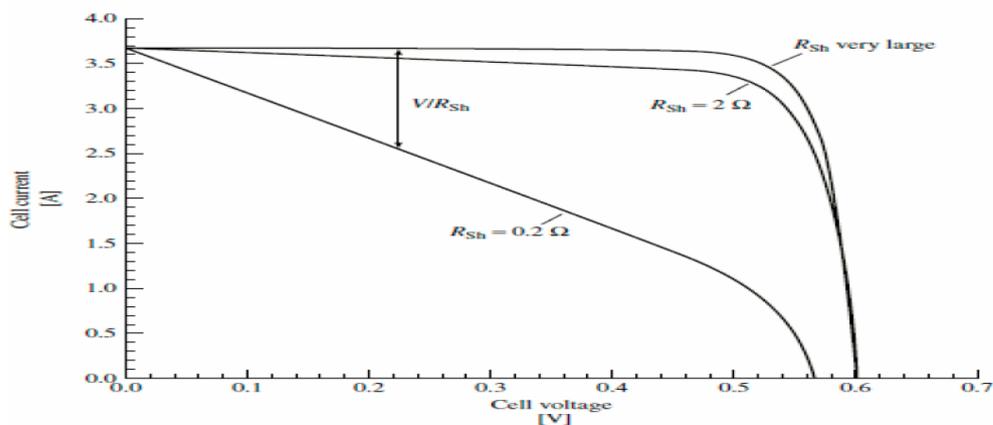


Figure I-11 : influence de la résistance parallèle R_{sh} [11]

I.6 Les matériaux chalcopyrites :

I.6.1 Définition :

Le terme "chalcopyrite" ou "laiton" était à l'origine dérivé d'espèces et de minéraux opaques, l'exemple de formule $\{CuFeS_2$ - sulfures de cuivre et de fer} (la structure de la chalcopyrite illustrée à la figure I.12) consiste en une double composition de sulfure, cuivre et fer, décrit par Henckel en 1725 [13-14]. Le nom de chalcopyrite est inspiré du grec (chalkos) pour le cuivre et la pyrite [15, 16].

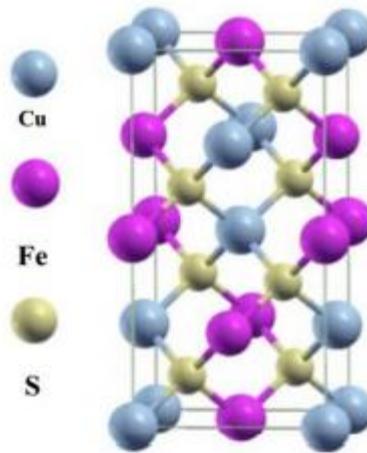


Figure I-12 : La structure chalcopyrite

I.6.2 Les chalcopyrites de type II-IV-V₂:

Récemment, des études sur les propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de formule chimique $AN-1BN+1C2 8-N$ ($N = 3,2$) ont attiré beaucoup d'attention. En théorie, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est un prolongement logique de l'étude de leurs analogues les plus proches, le semi-conducteur hybride de type zinc : $BNC 8-N$ ($N = 3,2$). Les composés $AN-1BN+1C2 8-N$ possèdent de nombreuses propriétés physiques intéressantes et sont prometteurs pour les applications de la technologie des semi-conducteurs [17].

I.6.3 Applications des chalcopyrites II-IV-V₂ :

Actuellement, des recherches sont menées dans plusieurs domaines d'application, comme la technologie des semi-conducteurs : applications optiques de la conversion de fréquence dans le domaine des lasers et de l'optoélectronique (cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs...). Les cellules solaires à couches minces basées sur l'utilisation de matériaux ternaires II-IV-V₂ cristallisés dans la structure chalcopyrite (II-IV-VI₂) sont actuellement considérées comme des cellules photovoltaïques de nouvelle génération. Les cellules solaires fabriquées à partir de ces matériaux ont un faible écart énergétique, une stabilité élevée et un coefficient d'absorption de la lumière élevé.

I	III	VI
	10.81^5B	15.99^8O
	$23.98^{13}Al$	$32.065^{16}S$
$63.546^{29}Cu$	$69.74^{31}Ga$	$78.96^{34}Se$
	$114.82^{49}In$	$127.60^{5}Te$

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments concernés par le type I-III-VI₂.

Références

1. A. Sahli, « Filtrage actif et contrôle de puissances : application aux systèmes Photovoltaïques interconnectés au réseau », Mémoire de Magistère, Université de Sétif 2012.
2. S. Brigand, Les principes de l'énergie solaire photovoltaïque. Complément technique, Techniques de construction. (2008).
3. CHAOUA Makhoulouf Effet des couches conductrices et transparentes sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂ (2014).
4. Peter Würfel, Physics of Solar Cells, From Principles to New Concepts, (livre), Wiley-VCH, (2005).
5. Anne Labouret et Michel Viloz, "Energie solaire photovoltaïque", (Livre), 2eme édition, DUNOD, (2005).
6. HELALI Kamelia, « Modélisation d'une cellule Photovoltaïque : Etude comparative », Mémoire de magistère, Université MOULOUD MAMMARI Tizi ousou ,2012.
7. OUSSIDHOUM Samira, « Etude comparative des performances des cellules solaire à jonctions simple et multiple », Mémoire de magistère, Université MOULOUD MAMMARI Tizi ousou ,2015.
8. BALI AMINA, Etude comparative entre les cellules solaire de type p+-AlGaAs/ p-GaAs /nGaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra,
9. M. SLAMA Fateh, « Modélisation d'un système multi générateurs photovoltaïques interconnectés au réseau électrique », Mémoire de Magister , UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF-UFAS (ALGERIE), Faculté de Technologie 2011
10. Dr. BELAID LALOUNI Sofia, Cours Energie Solaire Photovoltaïque, Université A.MIRA de BEJAIA, Faculté de Technologie, 2015.

11. R. Maouedj, « Application de l'énergie photovoltaïque au pompage hydraulique sur les sites de Tlemcen et de Bouzareah », mémoire de magister décembre 2005.
12. LASLADJ Meriem, "Simulation numérique des cellules solaires de troisième génération pour des applications spatiales", Mémoire de Magister en Electronique, Université FERHAT Abbas de Setif-1, (Algérie), 2014.
13. D. Laplaze, I. Youm, Modélisation d'une cellule photovoltaïque I: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension sous éclairage. *Solarcells*, 14(2), 167-177. (1985).
14. 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).
15. D.L. Jones, "The Leaching of Chalcopyrite", thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
16. 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).
17. 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.

Chapitre 2

II.1 Introduction :

Comprendre les différentes propriétés physiques des matériaux implique d'étudier les interactions électroniques ainsi que les systèmes qui interagissent avec les ions. Le calcul des propriétés de l'état fondamental des systèmes à N électrons dans les cristaux est très difficile car chaque particule interagit avec chaque autre particule. Ainsi, l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble. Pour surmonter cette situation difficile, plusieurs approximations ont été faites. L'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace pour calculer la structure de bande des solides, nous l'utiliserons donc dans cette étude.

II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II .2.1 L'équation de Schrödinger :

Dans le cas général, l'énergie totale d'un système constitué d'ions et d'électrons en interaction est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger en régime permanent :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II-2})$$

Où T est l'énergie cinétique des électrons, T_N est l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} est l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} est l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et les noyaux, et V_{NN} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux. Alors on peut écrire :

:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_a} \sum_a \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,a} \frac{e^2 Z_a}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{a,\beta} \frac{e^2 Z_a Z_\beta}{|R_a - R_\beta|} \quad (\text{II-3})$$

m_i La masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

II .2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La résolution précise de l'équation de Schrödinger (II -1) n'est disponible que pour les systèmes de type hydrogène. Dans tous les autres cas (systèmes multi-électrons) il faut recourir à des approximations, notamment l'approximation de Born-Oppenheimer.

D'après Born et Oppenheimer [2], le noyau étant plus lourd que l'électron et donc plus lent, on ignore d'abord le mouvement du noyau par rapport à l'électron, et on ne considère que le mouvement de l'électron. Réseau rigide périodique du potentiel nucléaire. Par conséquent, l'énergie cinétique du noyau est ignorée et l'énergie potentielle noyau-nucléaire devient constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,a} \frac{e^2 Z_a}{|r_i - R_a|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

A ce niveau, il existe plusieurs manières de résoudre l'équation (II-5), dont la première est basée sur l'hypothèse d'électrons libres (uniques) interagissant avec le noyau, d'autres dans Hartree [3] et Hartree-Fock [4] systèmes électroniques. Ces méthodes sont davantage utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

II .2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les propriétés de l'état fondamental des systèmes de particules en interaction sont exprimées en fonction de la densité électronique. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Historiquement, la première idée de la théorie fonctionnelle de la densité a été introduite en 1927 dans les écrits de Thomas [5] et Fermi [6]. Notons cependant que la DFT s'est réellement établie en 1964 avec l'avènement du théorème fondamental exact d'Hohenberg et Kohn [1] reliant l'énergie de l'état fondamental à sa densité d'une manière unique.

Le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs montrent qu'en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$, l'énergie totale E d'un système à N électrons dans l'état fondamental ne peut être déterminée que par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut s'écrire sous la forme :

II -2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs montrent qu'en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$, l'énergie totale E d'un système à N électrons dans l'état fondamental ne peut être déterminée que par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut s'écrire sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{EXT}(r)d^3 r \quad (\text{II-6})$$

Ou

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e} [(\rho)] \quad (\text{II-7})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans la seconde, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que la densité qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et que toutes les autres propriétés sont également fonction de cette densité.

$$E_{(\rho_0)} = \min E_{(\rho)} \quad (\text{II-8})$$

ρ_0 Est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II .2.3.2 Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham (KS) [7] ont proposé une méthode pratique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre les systèmes électroniques interagissant au potentiel externe ($V(r)$) et les systèmes électroniques n'interagissant pas au potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II-9})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique vraie et les électrons non interagissants et la différence entre l'énergie d'interaction vraie et Hartree sont considérées dans l'énergie de corrélation d'échange $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-10})$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)]V_{xc}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (\text{II-11})$$

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ Est le potentiel de Hartree des électrons

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ Est le potentiel d'échange et de corrélation.

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (II-12)$$

Pour résoudre le système d'équations (II -10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II .2.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Résoudre les équations de Kohn et Sham se fait uniquement en donnant la forme analytique de l'échange et les énergies de corrélation seulement possibles. Les approximations les plus couramment utilisées sont :

L'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de densité locale (LDA) [8-11] consiste à traiter un système non homogène comme localement homogène (un gaz homogène d'électrons en interaction, où ρ est une constante) ; ainsi, l'échange et les énergies associées ne dépendent que des électrons à point r Densité, en ignorant les effets des inhomogénéités du système (pensez que la densité change très lentement). Elle est exprimée en fonction de l'échange et de l'énergie associée de chaque particule. ϵ_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (II-13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de xc ϵ est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (II-14)$$

Où ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une approximation généralisée du gradient est introduite pour améliorer la précision des résultats LDA. Il s'agit d'écrire les énergies d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour tenir compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-15})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [17,18].

c) L'approximation (MBJ)

L'approximation de Tran et Blaha notée mbj [19] est une version modifiée de l'approximation de Becke et Johnson. Comparée aux méthodes de calcul les plus couramment utilisées telles que LDA, GGA-PBE, etc., cette dernière prouve rapidement son efficacité. Tran et Blaha proposent une version modifiée de l'approximation de Becke et Johnson dans leur article au format :

Est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [20], qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par les pores d'échange. Le terme x_{σ} dans l'équation (I.4) est déterminé par $\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma}, \nabla^2\rho_{\sigma}, t_{\sigma}$; ; exposant σ signe de spin. En calculant des termes en utilisant la relation suivante

$$v_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \frac{\sqrt{2t_{\sigma}(r)}}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-16})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II-17})$$

$\rho_{\sigma}(r)$ Représente la densité des électrons.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2}$ Représente la densité de l'énergie cinétique avec :

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II-18})$$

$$v_{x,\sigma}^{BR} = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II-19})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}$ Est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [20], qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par les pores d'échange. Le terme x_{σ} dans l'équation (I.4) est déterminé par $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r), \text{et } t_{\sigma}(r)$; exposant σ signe de spin. En calculant des termes en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-20})$$

Dans l'équation (I.1), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$ [19] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-21})$$

La principale modification est le niveau auquel le paramètre " c " apparaît dans la formule fonctionnelle. Notez que si nous prenons " $c=1$ ", nous utilisons l'approximation de Becke et Johnson.

II.2.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn et Sham. La représentation est choisie pour minimiser le coût de calcul tout en conservant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (\text{II-22})$$

Où :

$\phi_{\alpha}(r)$ Sont les fonctions de base

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

Résoudre les équations de Kohn et Sham revient à déterminer le coefficient $C_{i\alpha}$ de l'orbite occupée qui minimise l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin simplifie grandement le calcul. Elle est effectuée de manière itérative à l'aide d'une boucle itérative auto-cohérente (Figure II-1).

Ceci est réalisé en injectant une densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation à long terme :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II -23})$$

Où :

H Représente-la matrice hamiltonienne

S La matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est alors construite avec les vecteurs propres de cette équation banale, en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue en sommant sur toutes les orbitales occupées (I-12).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II -24})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur l'association linéaire des orbitales atomiques (LCAO) [21,22], par exemple, peuvent être utilisées pour la bande "d" des métaux de transition.
- Approches dérivées des Ondes Planes Orthogonales (OPW) [22,23], plus adaptées à la bande de conduction "s-p" des métaux simples.

- L'approche cellulaire du type d'onde plane améliorée (APW) [24] et l'approche de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [25,26] sont applicables à une plus large gamme de matériaux.

- - Méthodes de linéarisation développées par Andersen [27] : Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) et Linearized "Muffin-Tin" Orbitals (LMTO), économisant des ordres de grandeur en temps de calcul.

II .2.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

- En 1937, Slater [28] a développé la méthode APW (Enhanced Plane Wave) pour résoudre l'équation à un électron, qui correspond aujourd'hui à l'équation de Kohn-Sham, en introduisant une onde plane améliorée comme fonction de base. Il a noté :
- • D'une part, au voisinage du noyau, le potentiel électrique et la fonction d'onde sont sous forme de « Muffin-Tin » (MT), semblables à des atomes. Leur symétrie est sphérique dans toute sphère MT de rayon R .
- • D'autre part, dans l'espace entre les atomes (région interstitielle), le potentiel électrique et la fonction d'onde peuvent être considérés comme lisses. Selon cette approximation, la fonction d'onde des électrons dans le cristal se déploie alors sur des bases différentes selon la région considérée : la solution radiale de l'équation de Schrödinger dans la sphère MT et l'onde plane dans la région du gap (Figure II.1).

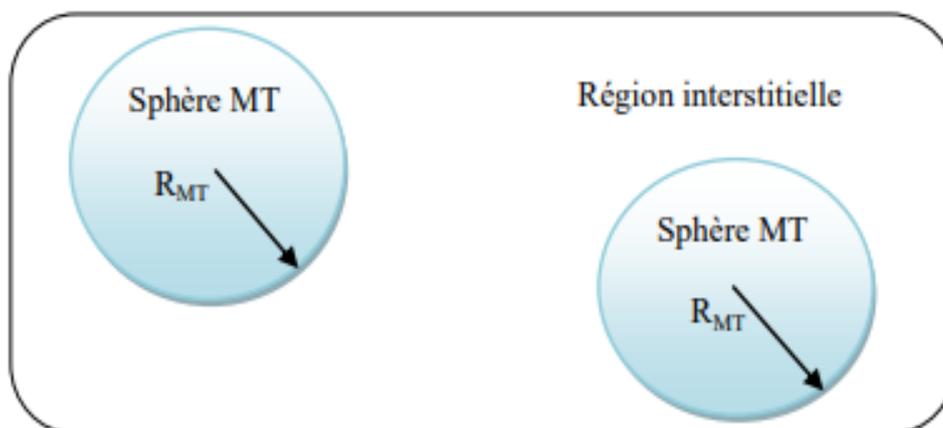


Figure II-1: Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

D'après l'approximation muffin-tin, la fonction d'onde (\mathbf{r}) est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{l,m}(\mathbf{r}) \quad r < R_{MT} \\ \varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{II-25})$$

Où $\varphi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire.

$A_{l,m}$ et C_G : les coefficients de developpement.

$Y_{l,m}(r)$: les harmonique sphériques.

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

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-26})$$

$V(r)$ Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin).

E_l Est l'énergie de linéarisation.

La fonction radiale définie par cette équation est orthogonale à tout état propre du noyau sphérique. Cette orthogonalité s'annule à la limite de la sphère [29], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-27})$$

Où 1 et 2 sont les solutions radiales pour les énergies 1 et 2. La superposition consiste en des intégrales partielles de cette équation. Slater justifie ce choix en considérant que

l'onde plane est une solution de l'équation de Schrödinger, lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région du gap, et dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque El correspond à une valeur propre, la fonction radiale $U_l(r)$ est dénotée.

Pour garantir la continuité de la fonction de surface sphérique MT, les coefficients doivent être formulés en fonction des coefficients de l'onde plane dans la région du gap. L'expression des coefficients est donc :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r)} \sum_G C_{Gj_l} (|K + g|R) Y_{l,m}^*(K + G) \quad (\text{II-28})$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon RMT, les coefficients sont donc déterminés par les coefficients d'onde plane CG. Le paramètre énergétique El est appelé coefficient de variation de la méthode APW. Par conséquent, la fonction notée G est compatible avec la fonction radiale dans la sphère, nous obtenons donc l'onde plane améliorée APW. La fonction APW n'est qu'une solution de l'équation de Schrödinger à l'énergie El . Par conséquent, l'énergie El doit être égale à la bande d'énergie de l'indice G , ce qui signifie que (pour le point k) ne peut pas être obtenu par simple diagonalisation, et il faut traiter le déterminant de long terme comme une énergie.

La méthode APW représente un problème avec le dénominateur de la fonction $U_l(RMT)$, c'est-à-dire que le paramètre El peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications de la méthode APW ont été apportées, le plus souvent celles de Koelling [30] et Andersen [31], qui ont été modifiées par Andersen, notamment la représentation linéaire de la fonction d'onde dans la sphère et la fonction radiale $U_l(r)$ et la combinaison de ses dérivées par rapport à l'énergie El , soit :

$$\dot{U}_L(r) = \frac{dU_l}{dE_l} \text{ qui est l'origine de la méthode LAPW.}$$

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

II.3.1 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, la fonction de base dans la sphère MT est une combinaison linéaire de la fonction radiale $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. La fonction U_l est définie dans la méthode APW (II.3), et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire aux conditions suivantes :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l r \dot{U}_l(r, E_l) = U_l(r, E_l) \quad (\text{II-29})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent une continuité avec l'onde plane venue de l'extérieur à la surface de la sphère MT. Ensuite, la fonction d'onde ainsi améliorée devient la fonction de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_g C_G e^{i(G+K)r} \quad r > R_a \quad (\text{II-30})$$

$$\sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_{l,m}(r) \quad r < R_a$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à des fonctions et ont les mêmes propriétés que les coefficients A_{lm} . La fonction LAPW est une onde plane uniquement dans la région de l'écart, comme dans la méthode APW. Dans la sphère, la fonction LAPW s'intègre mieux que la fonction APW. En effet, si E_l est légèrement différente de l'énergie de bande E , la combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que la fonction APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être étendue en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de son énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0[(E - E_l)^2] \quad (\text{II-31})$$

Où :

$0[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique

Par conséquent, la méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde de surface sphérique MT. Cependant, le calcul utilisant cette procédure perd en précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit très correctement la fonction d'onde, alors que la méthode FP-LAPW donne $(E-E_l)^2$ et une autre énergie de l'ordre de $(E-E_l)^4$ apportent. Malgré ce mauvais ordre, la fonction LAPWs forme une bonne base, qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans la région de grande énergie en utilisant un seul E_l . Lorsque cela n'est pas possible, il est souvent possible de scinder la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport aux méthodes APW. En général, si U_l est égal à 0 à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l ne sera pas nulle. Par conséquent, le problème de continuité de la surface sphérique MT ne se pose pas dans la méthode FPLAPW.

Takeda et Kubler [32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW, où N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale a son propre paramètre E_l , évitant ainsi les erreurs liées à la linéarisation. Nous constatons que la méthode FP-LAPW standard est proche pour N=2, tandis que l'erreur peut être réduite pour N>2. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre supérieur pour assurer la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que les méthodes FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette méthode en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure de l'onde plane.

II .3.2 Les énergies de linéarisation (E_l) :

Pour de meilleurs résultats, le choix du paramètre d'énergie E_l doit être au centre de la bande d'énergie, car comme nous l'avons vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi que dans la bande d'énergie sont $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ ordre. On remarquera rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε , on est dans la méthode Enhanced Plane Wave (APW).

En calculant l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre énergétique E_l et en triant ces valeurs par ordre décroissant, notre choix de paramètre E_l peut être optimisé en choisissant la valeur énergétique la plus faible.

Conditions d'orthogonalité pour les fonctions $[U(r)Y_{l,m}(r)]$ et $[\tilde{U}(r)Y_{l,m}(r)]$

Lorsque ces états n'ont pas le même moment cinétique l , l'état du cœur n'est pas satisfait, donc la méthode LAPW (Linear Augmented Plane Wave) a beaucoup à voir avec le choix de E_l .

Le chevauchement entre l'état cardiaque et les bases LAPW conduit à la création d'un état cardiaque incorrect, connu sous le nom de bande fantôme. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

II.3.3 Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise la fonction radiale fondamentale et sa dérivée dans la sphère MT avec le paramètre d'énergie E_l et l'onde plane dans la région de gap. La construction de la fonctionnalité de base de la méthode se fait en deux étapes fondamentales :

1- Déterminer les fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\tilde{U}_{lm}(r)$.

2- Détermination du coefficient A_{lm} et B_{lm} .

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

II-3-3-1 Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte dans la boule de muffin-tin et ignorés dans la région interstitielle, car les corrections relativistes n'ont d'importance que lorsque la vitesse des électrons est du même ordre de grandeur que la lumière, et dans la région interstitielle. Région, La vitesse des électrons est limitée par une coupure dans l'espace k . Ainsi, la modification n'est introduite que dans la boule de moule à muffins, de sorte que la fonction radiale est une composante de l'hamiltonien correspondant.

Les modifications relativistes incluent l'équation de substitution (II-6) et l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie.

Koellin et Harmon [34], Rosicky [35], Wood and Boring [36], Takeda [37], Macdonald et al. [38] proposent une technique pour résoudre ces équations de Dirac sous forme sphérique, où le spin - Orbital les effets sont initialement ignorés, mais peuvent être insérés ultérieurement

II.3.3.2 Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, la fonction radiale $U_l(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation E_l . Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel électrique dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ a été appliquée.

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

U : est la solution homogène de l'équation inhomogène, cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW, par ce choix, la norme de $U_l(r)$, $\|U\|$ soit représenté l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, selon Andersen, l'erreur de linéarisation de l'énergie est acceptable lorsque : $\|U_l\| |E_l - E|$ Si une telle option n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

✓ Diviser le domaine énergétique en plusieurs fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec l'énergie E_l . Appartenant à chaque état.

✓ Dépliage par forme orbitale locale (méthode quadratique).

✓ Réduire la taille de la sphère, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$. Les deux premières options sont les plus couramment utilisées et seront expliquées ci-dessous. Ce dernier n'est pas disponible dans tous les programmes et, à notre connaissance, n'est appliqué que par Goedecker [39].

II.3.4 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde et chaque atome sont déterminés en exigeant que les fonctions de base et leurs premières dérivées soient continues aux frontières de la sphère MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région de l'écart

$$\phi(K_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp iK_n \cdot r \text{ avec } k_n = k + K_n \quad (\text{II-32})$$

Et écrit comme une combinaison linéaire de solutions sphériques dans la sphère MT

$$\phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-33})$$

Dans l'équation ((II-8)), Ω est le volume de la cellule, k est le vecteur d'onde et k_n est le vecteur du réseau réciproque, contrairement à la forme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW Différentes valeurs du paramètre E_l peuvent être choisies en fonction de la valeur du moment cinétique

Les conditions aux limites à la surface de la sphère MT permettent d'utiliser le développement en onde plane de Rayleigh.

$$\phi(K_n, R_a) = 4\pi\Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_a) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_a) \quad (\text{II-34})$$

En considérant la continuité du moment cinétique, on obtient

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_a^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/d_r) j_l(k_n R_a) - (d\dot{U}_l/d_r) j_l(k_n R_a)}{R_a^2 [(dU_l/d_r) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/d_r)]} \quad (\text{II-35})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_a^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/d_r) j_l(k_n R_a) - U_l (d/d_r) j_l(k_n R_a)}{R_a^2 [(dU_l/d_r) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/d_r)]}$$

Et l'équation (II-11) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_a^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}'_{lj'_l}(n) - \dot{U}'_{lj_l}(n)]$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_a^2 \Omega^{-1} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-36})$$

$$b_l(k_n) = [U'_{lj'_l}(n) - U_{lj'_l}(n)]$$

Où $j_l(K_a R_a)$ est remplacé par $i_l(n)$. Par conséquent, ce processus dans la méthode FP-LAPW élimine le problème asymptotique qui se produit dans la méthode APW

II.4 Amélioration de la méthode FP-LAPW :

II.4.1 La méthode LAPW+lo :

L'obtention d'énergies de bande précises autour de l'énergie de linéarisation E_l est l'objectif principal de la méthode LAPW. Pour la plupart des matériaux, ces énergies sont choisies près du centre de la bande. Mais il existe des matériaux où le choix d'une seule valeur n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes, comme c'est le cas pour les matériaux avec des orbitales 4f [41,42] et les métaux de transition [43,44]. Pour résoudre ce problème, nous devons utiliser une extension de l'orbite locale [45].

La méthode LAPW+lo consiste à éviter l'utilisation de fenêtres multiples en utilisant un troisième type de fonctions de base et en modifiant l'orbitale de la base LAPW. Le principe est de traiter toutes les bandes à partir d'une seule fenêtre énergétique.

L'orbitale locale est exprimée par Singh [40] comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, et la dérivée de l'énergie par rapport à l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = [A_{l,m} U_l(r, E_{l,1}) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{l,m} U_l(r, E_{l,2})] Y_{l,m}(r) \quad r < R_{MT} \quad (\text{II-37})$$

$$\phi(r) = 0 \quad r > R_{MT}$$

Faire en sorte que les coefficients aient les mêmes propriétés que les coefficients précédemment définis. Les orbitales locales sont définies pour un l et m donnés et pour un atome donné, sachant que dans la cellule unitaire tous les atomes doivent être

considérés, pas seulement les atomes inégaux, on l'appelle une orbitale locale car hormis l'orbitale locale de la boule de muffin It peut également être utilisé pour traiter des méthodes autres que les états de semi-cœur pour améliorer la base de la bande de conduction. La racine du succès de la méthode de linéarisation est qu'elle a subi cette amélioration majeure en permettant à la méthode d'être étendue à une classe plus large de composés.

II.4.2 La méthode APW+lo :

La dépendance en énergie de l'ensemble de fonctions de base est un problème dans la méthode de fichier APW. La méthode LAPW + lo a résolu ce problème, mais laisse l'inconvénient d'utiliser une grande taille de cardinalité, de sorte que les méthodes APW et LAPW + lo ont des limitations considérables.

Sjösted, Nordström et Singh [46] ont proposé l'utilisation d'une base combinant les avantages de la méthode APW et de la méthode LAPW+lo. Cette méthode est appelée méthode onde plane améliorée + orbite locale APW + lo, qui correspond à une base d'énergie indépendante et est presque de la même taille que la méthode APW.

Elle combine les avantages de la méthode APW (considérant l'énergie fixe E_l , tout en conservant les avantages apportés par la linéarisation du problème aux valeurs propres) avec les avantages de la méthode APW+lo (sachant qu'en utilisant la base d'énergie fixe, on n'est pas bien décrit, nous ajoutons donc des orbitales locales pour assurer une flexibilité variation elle au niveau de la fonction de base radiale.

La base de la méthode APW+lo est définie par l'association des deux fonctions d'onde suivantes :

- Onde plane APW avec un ensemble d'énergies fixes E_l

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r)] + [B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_{l,m}(r) \quad r < R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{II-38})$$

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \quad r > R_{MT}$$

- Une orbitale locale autre que la méthode LAPW+lo, définie comme suit

$$\phi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_{l,1})] + [B_{l,m} \tilde{U}_l(r, E_{l,1})] Y_{l,m}(r) \quad r < R_{MT} \quad (\text{II-39})$$

$$\phi(r) = 0 \quad r > R_{MT}$$

L'utilisation des bases mixtes LAPW et APW+lo dans les calculs peut s'appliquer à différentes valeurs du nombre l ainsi qu'à différents atomes. En général, en utilisant la base APW+1, on peut décrire des orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre d'ondes planes, comme les états 3d des métaux de transition, ou utiliser la base APW+ pour décrire des atomes avec de petites dimensions sphériques haha. Le reste peut être décrit avec la base de données LAPW [47].

II .5 Le code WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de procédures développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [48]. Le code a abordé avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température [49], les minéraux [50], les métaux de transition de surface [51], les oxydes non ferromagnétiques [52], les molécules et les gradients de champ électrique [53].

Il existe plusieurs versions du code WIEN, dont WIEN97 [54], qui a ensuite été amélioré en WIEN2K [55]. Son organigramme est illustré à la Figure II.5. Les différents programmes indépendants contenus dans le code WIEN sont liés par C-SHELL SCRIP. Ils peuvent être exécutés à l'aide de schémas ou en parallèle. Le processus de calcul passe par trois étapes :

II.5.1 L'initialisation :

Cela comprend la construction de la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires pour intégrer dans la région irréductible, etc. Tout cela est effectué via une série de programmes d'assistance qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qu'il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer 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 le nombre de point k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques génères dans LSTART.

II.5.2 Calcul auto-cohérent(ou self-consistant) :

Dans cette étape, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon les critères de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcul les densités de valence pour les valeurs propres.

LOCORE : il calcul les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.5.3 Détermination des propriétés :

L'étape la plus importante du calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne de bons résultats nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times K_{max}$,

G_{max} et N_{kpt}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul, notamment en termes de précision et de temps de calcul.

$R_{mt} \times K_{max}$ La coupure de la fonction d'onde, qui limite le nombre de vecteurs qui entrent dans le réseau réciproque de la fonction d'onde de Kohn-Sham déroulée sur la base LAPW, donc elle limite la taille de la matrice hamiltonienne.

Identique à $(K_{max})^3$ Le temps nécessaire pour résoudre l'équation banale est proportionnel à $(K_{max})^9$.

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

l_{max} : Limite le nombre d'harmoniques de réseau utilisés pour développer la densité de charge et le potentiel dans les boules de muffins.

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

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

E_l : L'énergie de linéarisation.

Une fois l'auto-cohérence atteinte, différentes propriétés du solide peuvent être calculées, telles que la densité totale d'états (DOS), la densité partielle ou projetée d'états (par type atomique et orbital), la structure de bande électronique, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

Référence

1. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
2. M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
3. D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
4. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
5. L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
6. E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
7. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
8. K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
9. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
10. J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
11. R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
12. E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
13. D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
14. J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
15. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
16. J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
17. J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
18. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
19. Tran, F. and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Physical Review Letters, 2009. 102 (22): p. 226401.
20. Becke, A.D. and M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. Physical Review A, 1989. 39(8): p. 3761-3767.
21. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
22. J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
23. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

24. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
25. J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
26. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
27. O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
28. J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
29. J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
30. D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
31. O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
32. S.Bendaif, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$, Université d'Annaba
33. D.Singh, Phys.Rev .B 43, 6388(1991).
34. D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10,3107 (1977).
35. F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
36. J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
37. T. Takeda, J. Phys. F 9, 81 5 (1979).
38. A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13,2675 (1980).
39. S. Goedecker, Phys. Rev. B 47,9881 (1993).
40. D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
41. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
42. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
43. D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
44. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
45. S. Reguieg, Mémoire de Magister, Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Université de Tlemcen (2012).
46. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15
47. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134.
48. P.Blaha, K.Schwarz , R.Augustyn, Computer CodeWIEN93, Technical University

-
49. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO", *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
 50. B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric field gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
 51. B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, "Frustrated Hund-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett*, 74, 1387 (1995).
 52. X.G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett*, 81, 1038 (1998).
 53. P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", *Phys. Rev. Lett*, 75, 3545 (1995).
 54. P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, 1997
 55. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Chapitre 3

III.1. Introduction:

En raison de son large éventail d'applications technologiques (cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs [1]), les matériaux chalcopyrites ces composés ont attiré l'attention des physiciens. Actuellement, il existe plusieurs études visant l'utilisation des matériaux chalcopyrites ternaires (I-III-VI₂) (I-III-VI), qui cristallisent dans la structure chalcopyrite. Des recherches ont été menées dans plusieurs domaines d'application, tels que la technologie des semi-conducteurs: optique non linéaire [2], et la conversion de fréquence pour des applications optiques dans le domaine des lasers [3] Cellules solaires à couches minces basées sur l'utilisation de matériaux chalcopyrite (Cu-III-VI₂) Il est actuellement considéré comme une nouvelle génération de cellules photovoltaïques. Les cellules solaires basées sur ces matériaux ont une faible bande interdite, une grande stabilité. Parmi ces matériaux CuInS₂, CuGaSe₂, CuAlSe₂ et CuInTe₂, ceux-ci sont utilisés comme substrats pour les cellules solaires.

III.2. Les matériaux chalcopyrites :

Les composés I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, Au, III = In, Ga, Al, VI = Se, S, Te) CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGaTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂ à température ambiante, CuAlTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂, AgAlS₂, AgAlSe₂, AgAlTe₂... cristallisent dans la phase chalcopyrite. Dans certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisé ces matériaux de structure sphalérite (également appelée sphalérite). Ces composés sont homologues aux éléments de la colonne VI et cristallisent en une structure en diamant. La chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation atomique. Cette relation peut être représentée par le schéma suivant :

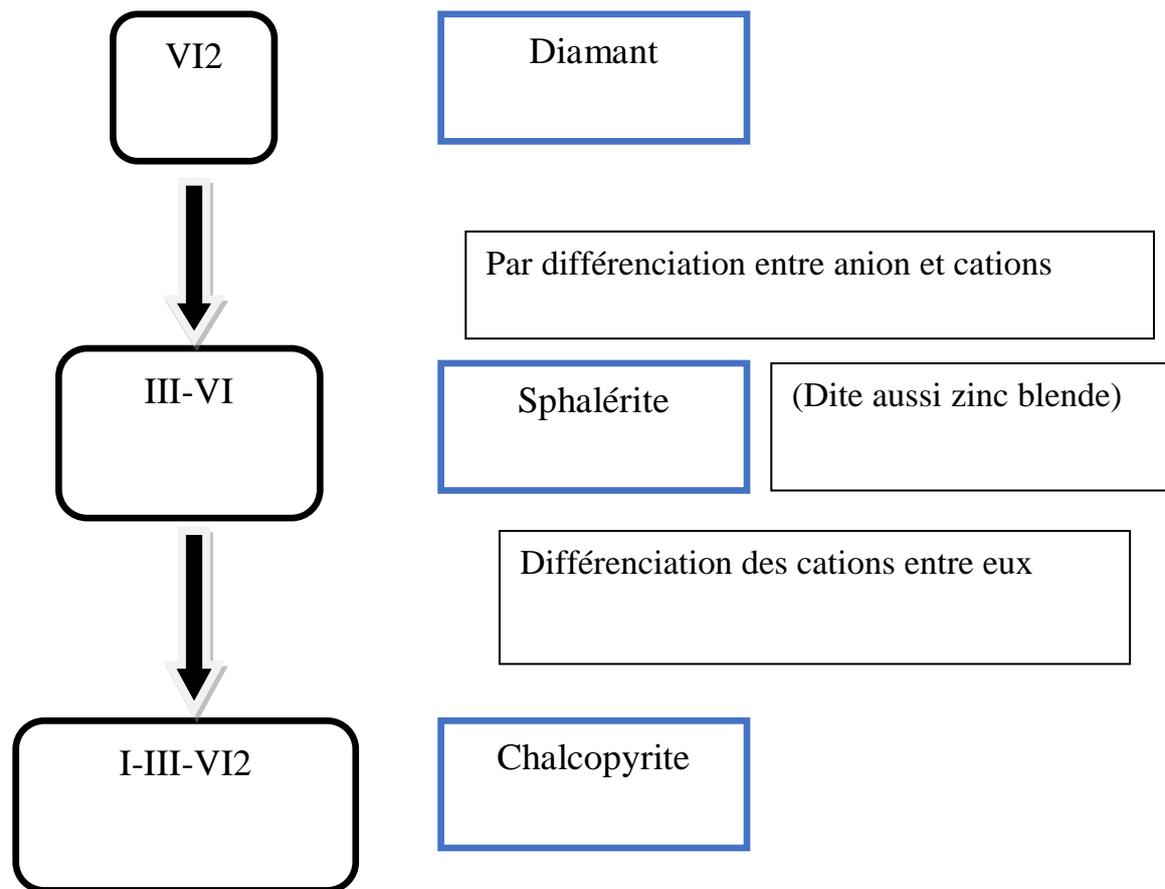


Figure III.1 Diagramme de substitution cationique

III. 2.1 Structure des matériaux chalcopyrites:

Les semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite (I-III-VI₂) cristallisent dans le système cristallin tétragonal avec le groupe d'espace I4₂d. Ils sont composés de trois éléments : les métaux de transition (cuivre, aluminium, etc.) et un troisième élément de colonne comme l'indium ou le gallium. Et une caloric, sélénium ou soufre... habituellement

A. Lematériau chalcopyrite Cu(Ga/Al)Se₂:

Chaque atome de cuivre ou de gallium (ou d'aluminium) est entouré de quatre atomes de sélénium, et chaque atome de sélénium à deux voisins de cuivre et deux voisins de gallium. La cellule unitaire contient huit atomes de sélénium, quatre atomes de cuivre et quatre atomes de gallium) Figure III-2. Le groupe spatial associé à cette structure est I 42d.

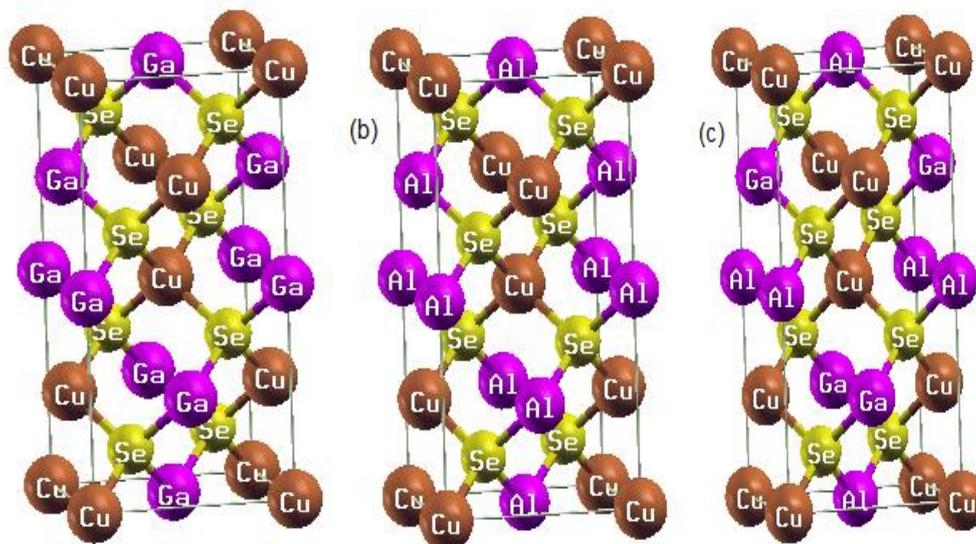


Figure III .2 Lastructure chalcopyrite des matériaux (a) CuGaSe₂, (b) CuAlSe₂, (c) CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂utilisé dans ce travail.

Cu	(0, 0,0) ;(1/2,0, 3/4)
Al/Ga	(0, 0, 1/2), (1/2, 0, 1/4)
Se	(u, 1/4,1/8) (-1/4, u,-1/8), (u,-1/4,1/8) (1/4,-u,-1/8)

Tableau III.1 Positions des atomes Cu, Al, Ga et Se

III.3. Détail de calcul:

Pour les calculs, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [4] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenter dans le code Wien2k [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé à l'aide des deux approximations LDA (l'effet de spin-orbite est négligé) et l'approche modifiée de Becke-Johnson mBJ (modifie Becke-Johnson) [6]. On a utilisé aussi un rayon R_{mt} pour le cuivre, le galium et le sélénium égal à 2.3 ua, 2.05 ua, 1.9 ua respectivement. On a pris le paramètre R_{mt} , k_{max} (RMT : le rayon minimum de la sphère atomique et K_{max} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) qui contrôle la taille des bases égale à 7. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [7, 8].

III.4. Propriétés structurales Cu(Ga/Al)Se₂:

Dans cette partie, on a étudié les propriétés structurales des composés CuGaSe₂, CuAlSe₂ et CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂. Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres du réseau des trois matériaux à savoir les paramètres de maille a_0 , valeurs de c/a , le paramètre interne u , le module de compression B (Bulkmodulus) et sa dérivée B' . Les valeurs de l'énergie, ainsi obtenues, ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [9] qui est donnée par l'expression suivante :

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume (V_0)

V_0 : le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la Courbe $E_{tot}(V)$

B : Le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

B' : La dérivée du module de compressibilité B :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

On a optimisé la valeur de c/a et le paramètre interne u , après cela on a aussi optimisé le paramètre de maille a (Figure III .3, III .4 et III .5) on a trouvé les valeurs de nos paramètres qui sont indiqués dans le tableau III-2.

		a (Å)	c (Å)	U	B (Gpa)	B'
CuGaSe₂	Nos calc.	5.555	10.973	0.241	81.006	3.99
	Autres calc.	5.5 ¹⁰	10.946 ¹⁰	0.241 ¹⁰	76.54 ¹⁰	4.941 ¹⁰
	Exp	5.61 ¹¹	11.00 ¹¹	0.247 ¹¹	-	-
CuAlSe₂	Nos calc.	5.509	10.757	0.246	82.588	4.224
	Autres calc.	5.47 ¹²	10.90 ¹²	0.24 ¹²	76.03 ¹²	3.96 ¹²
	Exp	5.606 ¹³	10.90 ¹³	0.26 ¹³	-	-
CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂		5.5243	10.907	0.25	81.60	4.10

Tableau III.2 Paramètres de maille (a , c) (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' des composés CuGaSe₂ CuAlSe₂ et CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂.

D'après le tableau III-2, nous constatons que les valeurs des paramètres de maille des composés CuGaSe₂ et CuAlSe₂ sont proches à celles mesurées expérimentalement et calculées théoriquement. Pour le composé CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂, On note l'absence de données expérimentales et théoriques. Donc, les valeurs obtenues sont des prédictions et peuvent servir de référence de travaux futurs sur ce matériau.

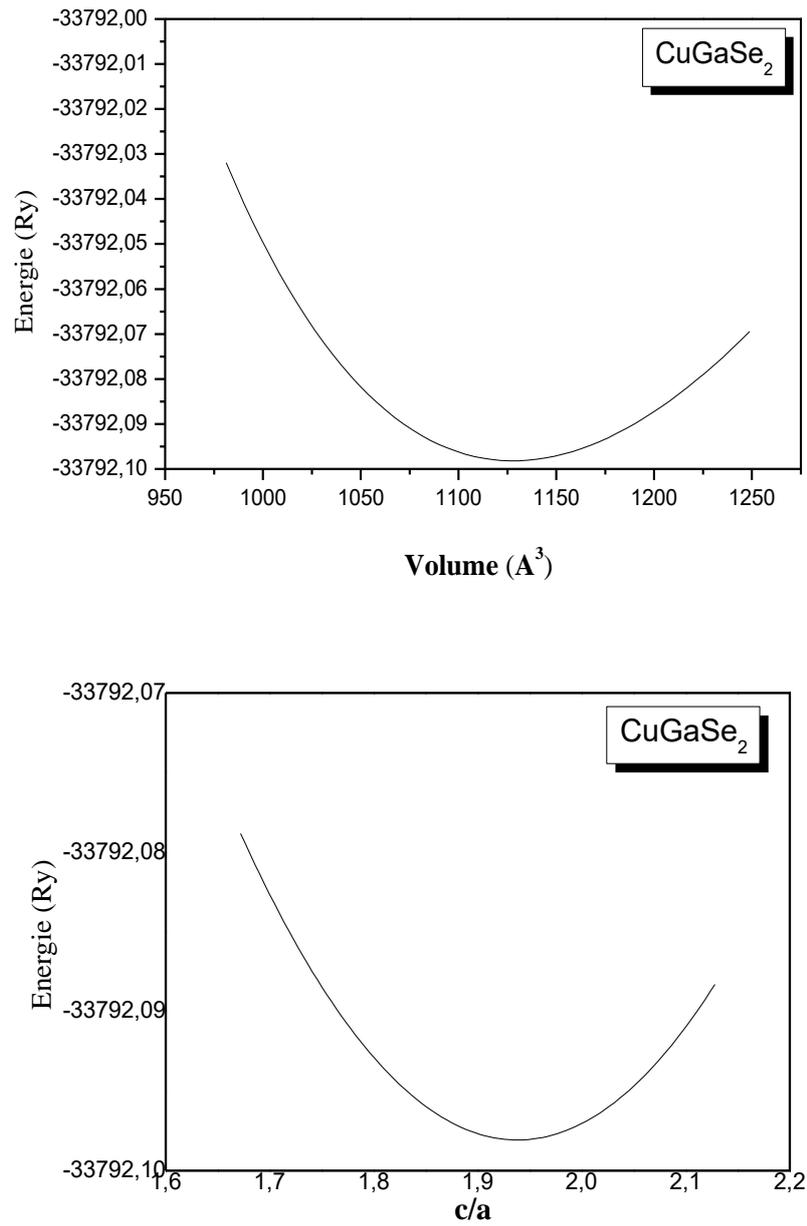


Figure III .3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau CuGaSe₂

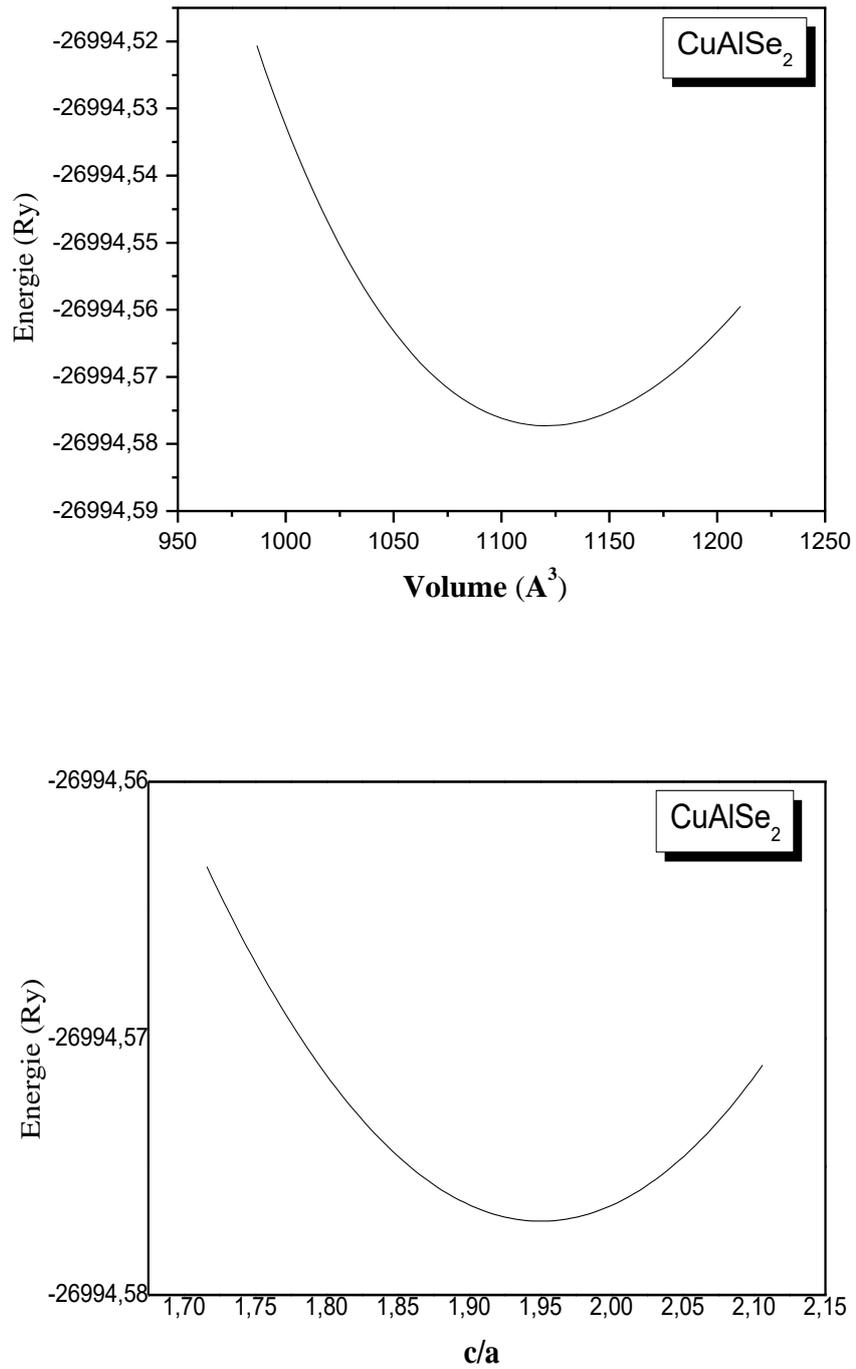


Figure III .4:La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau CuAlSe₂

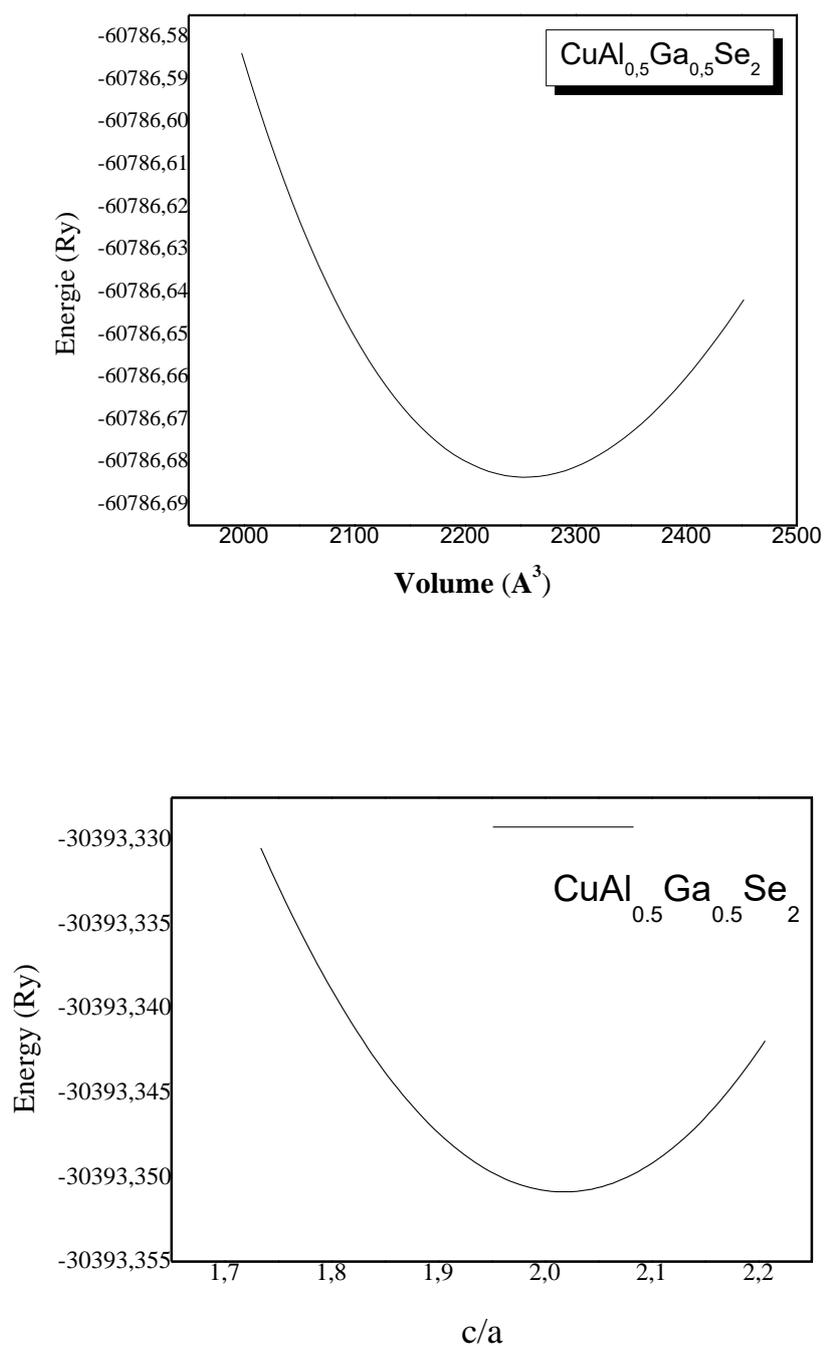


Figure III .5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$.

III.5 Propriétés électroniques des composés CuGaSe_2 , CuAlSe_2 et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$:

III.5.1 Structure de bande:

Pour mieux comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau, on a calculé les propriétés électroniques comprenant les structures de bandes et les densités d'états. Comme il est indiqué dans les figures III.6, III.7 et III.8, et pour les trois composés, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de symétrie Γ de la première zone de Brillouin, ça veut dire que ces composés sont des semi-conducteurs à gaps directs Γ - Γ estimé à 1.132 eV, 2.166 eV et 1.701 eV pour CuGaSe_2 , CuAlSe_2 et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ respectivement. Les valeurs numériques des gaps calculées par mBJ-LDA pour les composés considérés sont rassemblées dans le tableau (III.3) avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les confronter aux nôtres.

En se basant sur ces calculs, nous montrons que l'approche mBJ-LDA donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT.

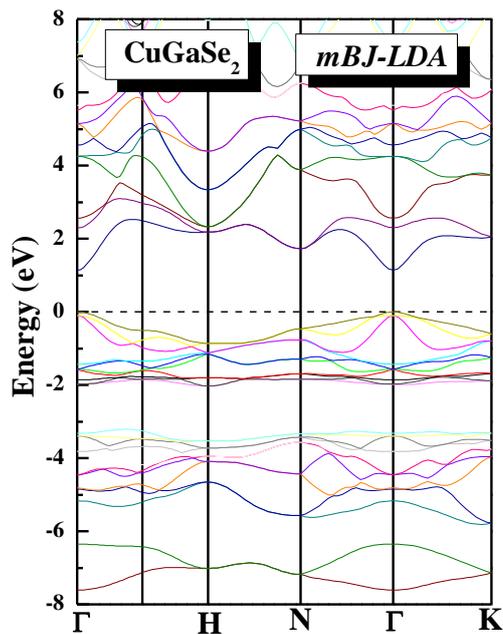


Figure III .6 : Structure de bande du composé CuGaSe₂ calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

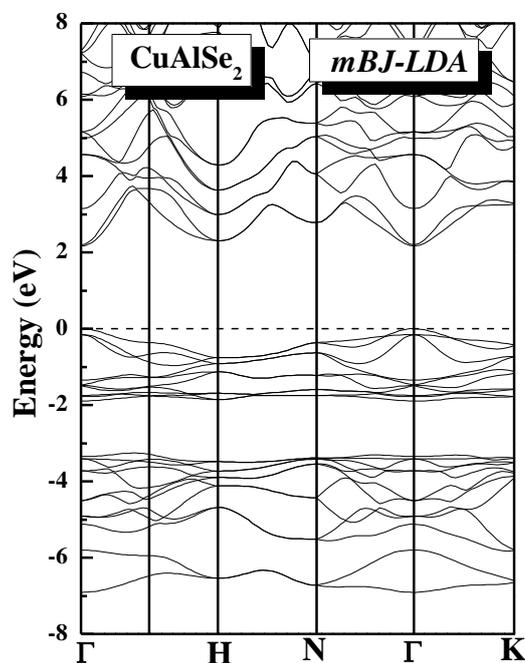


Figure III-7 : Structure de bande du composé CuAlSe₂ calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

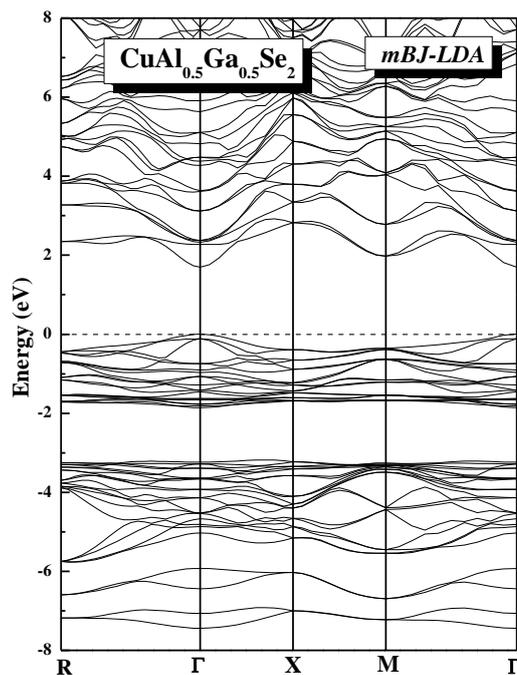


Figure III-8 : Structure de bande du composé $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ calculé le long des lignes de hautes symétries en utilisant mBJ-LDA

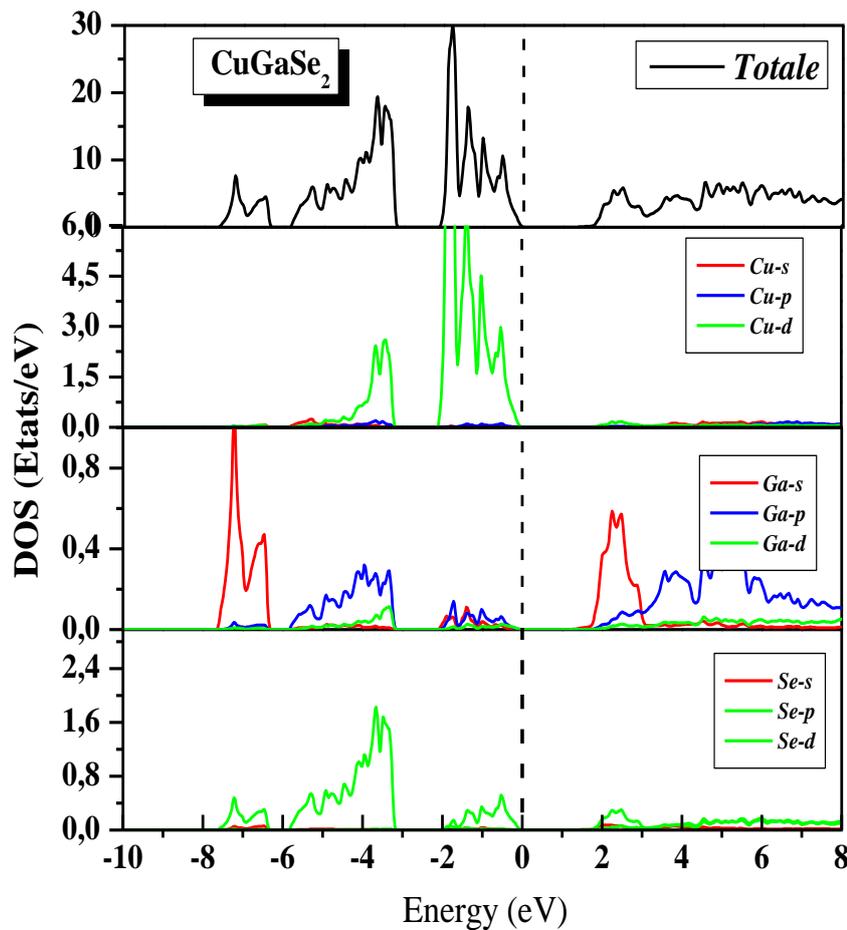
Composé	Nos calculs (mBJ)	Expérimentale	Autre calculs
CuGaSe_2	1.132	1.68[16]	1.23[17](mBJ)
CuAlSe_2	2.166	2.67[13]	1.63[15]
$\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$	1.701	-	-

Tableau III-3 Valeurs du gap pour le composé CuGaSe_2 et d'autres résultats

Nos résultats concernant la valeur du gap pour le composé CuGaSe_2 et CuAlSe_2 sont en bon accord avec les résultats théoriques et sous-estimés par rapport au résultat expérimental.

III.5.2 La densité d'états (DOS) pour les deux matériaux CuGaSe₂ et CuAlSe₂:

Comme il est indiqué dans la figure III.9, nous avons calculé aussi la densité d'état totale (DOS) et partielles (PDOS) Les densités d'états partielles sont reportées dans la figure (V-7) pour les états Cu-s, Cu-p, et Cu-d Ga-s, Ga-p, Ga-d Se-s et Se-p. Pour les matériaux CuGaSe₂ et CuAlSe₂, la première région est située entre -6.86 eV et -5.91 eV (entre -6.86 eV et -5.91 eV pour CuAlSe₂) cette région est composée entièrement des états Se-s, Se-p et Al-s. La deuxième région est située entre -5.83 eV et -3.22 eV pour CuGaSe₂, (entre -5.83 eV et -3.22 eV pour CuAlSe₂) elle est composé des états (Se-p, Al-p, Cu-d pour CuAlSe₂). La troisième région est située entre -1.96 eV et le sommet de la bande de valence pour CuGaSe₂, (entre -1.96 eV et le sommet de la bande de valence pour CuAlSe₂) elle est composé des états (Se-p, Al-p, Cu-d pour CuAlSe₂).



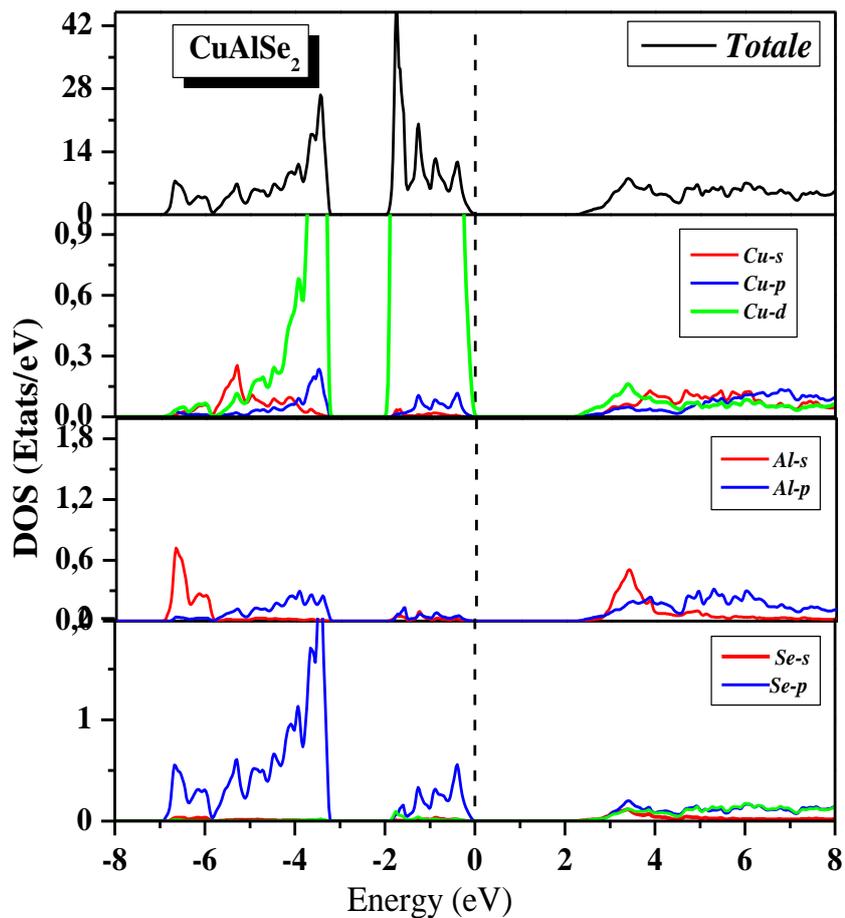


Figure 0.10: Densités d'états totales et partielles du CuAlSe₂ et CuGaSe₂ relatives au sommet de la bande de valence.

III.5.3 La densité d'états (DOS) pour le matériau $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$:

D'après les figures III.10 on voit clairement que :

- ✓ La première région est située entre -7.36 eV et -6.90 eV. Cette région est dominée par les états **s** de (Ga), avec une très faible contribution de l'orbitale **p** de (Al) et (Se).
- ✓ La deuxième région est située entre -6.63 eV et -5.89 eV. Cette région est dominée par l'orbitale **p** de (Al) et (Se).
- ✓ La troisième région est située entre -5.70 eV et -3.14 eV. Cette région est dominée par les états **d** de (Cu) et **p** de (Se) avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Al) et **p** de (Ga).
- ✓ La quatrième région est entre -1.89 eV et 0.00 eV. Cette région est dominée par les états **d** de (Cu) et **s** de (Se), avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Al) et **p** de (Ga).
- ✓ La cinquième région est entre 2.10 eV et 8.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Al) et la deuxième est celle des deux orbitales **s** et **p** de (Ga) avec une très faible contribution de l'orbitale **d** de (Ga) et (Se).

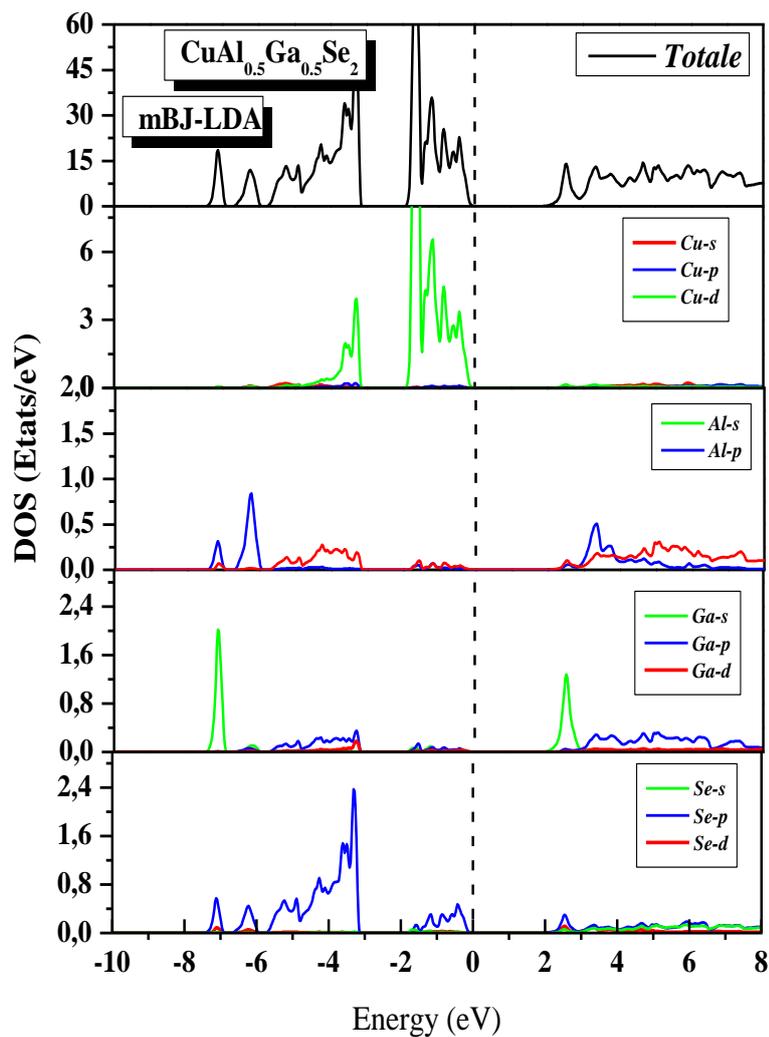


Figure 0.7: Densités d'états totales et partielles du $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ relatives au sommet de la bande de valence.

Références

1. L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento*, D2, 2013 (1983).
2. B. F. Levine, *Phys. Rev. B* 7, 2600 (1973) and references therein.
3. F. K. Hopkuis, *Laser Focus World* 31, 87 (1995).
4. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
5. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
6. A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101. (2006).
7. J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
8. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
9. F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994).
10. Yassine Bouaichaoui, Etude des propriétés fondamentales des matériaux chalcopyrites. Application à la conversion photovoltaïque, Mémoire de Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA (2017).
11. Landolt-Bornstein, in *Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rossler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
12. A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, *J. Alloys and Compd.* 2009 487, 206.
13. J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 1983, 28, 5822.
14. S. Shirakata, S. Chichibu, and S. Isomura, *Jpn J Appl Phys* 1 36 (12A), 7160–7161 (1997).
15. V. Jayalakshmi, S. Davapriya, R. Murugan and B. Palanivel, “Electronic structure and structural phase stability of CuAlX_2 (X = S, Se, Te) under pressure,” *J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 67, pp. 669-674, Apr. 2006.
16. *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed., edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 2004).
17. P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, A. S. Verma, “Simulated solar cell device of CuGaSe_2 by using CdS, ZnS and ZnSe buffer layers”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 288–302.

Notre travail consiste à étudier les propriétés structurales et électroniques des matériaux chalcopyrites CuGaSe_2 , CuAlSe_2 et $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéaires (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implantée dans le code Wien2k. Pour déterminer les potentiels d'échange et de corrélation, plusieurs approximations sont utilisées, à savoir l'approximation LDA pour calculer l'énergie totale et l'approximation mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

Nos résultats sont comme suit :

- Nous notons que les valeurs des paramètres de réseau pour les composés CuGaSe_2 et CuAlSe_2 sont proches des valeurs mesurées expérimentalement et théoriquement calculées. Pour le composé $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, les données expérimentales et théoriques manquent. Par conséquent, les valeurs obtenues sont des valeurs prédites et peuvent être utilisées comme référence pour des travaux futurs sur ce matériau.
- nous montrons que l'approche mBJ-LDA donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT.
- Nos résultats concernant la valeur du gap pour le composé CuGaSe_2 et CuAlSe_2 sont en bon accord avec les résultats théoriques et meilleur par rapport au résultat expérimental.
- En conclu que le matériau $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ peut être utilisé dans une cellule solaire.

