

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou
Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Licence

Filière : physique
Option : physique des matériaux

THÈME :

Propriétés structurales et électroniques des
Matériaux photovoltaïques: Le Silicium

Préparé par :
DJABOU Rihab El Houda

Encadré par :
Mme. SALIK Lobna

BEZTOUT Rima

Soutenu le : 10/06/2015

Année universitaire 2014-2015

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au Département des Science et de la Matière, Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj sous la direction du Mme. SALIK Lobna. Nous tenons à remercier mon encadreur Mme. SALIK Lobna pour ces précieux conseils et sa grande disponibilité et à tous nos enseignants durant ce parcours de **Licence de physique des Matériaux**. Mes remerciements s'adressent également un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin en particulièrement nos parents, sœurs et frères, à tous les collègues du Département des Science et de la Matière.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralités sur matériaux et cellules photovoltaïques	4
I.1.Introduction	5
I.2. Matériaux photovoltaïques.....	5
I.2.1. L'effet photovoltaïque.....	5
I.2.2. Définition d'une cellule photovoltaïque.....	6
I.2.3.Modules photovoltaïques.....	7
I.3.Classification des matériaux.....	7
CHAPITRE II : Propriétés structurales et électroniques du Silicium	9
II.1. Introduction.....	10
II.2.Différentes structures du Silicium.....	10
II.2.1. Le silicium monocristallin.....	10
II.2.2.Le silicium polycristallin.....	10
II.2.3. Le silicium amorphe.....	10
II.3. Propriétés structurales du Silicium.....	11
II.4. Propriétés électroniques du Silicium.....	12
CHAPITREIII: Méthodes de calculs et discussion des résultats	13
III.1. Introduction.....	14
III.2. Approches ab-initio.....	14
III.2.1. Equation de Schrödinger.....	14
III.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
III.3. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....	17
III.4. Approche pseudo-potentielle.....	19
III.5. Résultats et discussions.....	19

Table des matières

Liste des figures

Fig.1. Représentant de l'effet photovoltaïque (source: Hespul).....	6
Fig.2. Cellule photovoltaïque.....	6
Fig.3. Bandes d'énergie pour un conducteur, isolant et semi-conducteur [5].....	8
Fig.4. Maille conventionnelle(a) et la maille élémentaire (b) du Silicium [5].....	11
Fig.5. Représentation de la structure des bandes et gap direct et indirect [15].....	12
Fig.6. Structure des bandes énergétiques du matériau Si en (LDA) et (GGA).....	21

Liste des tableaux

Tableau II.1	11
Tableau III.1.....	21

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les semi-conducteurs constituent aujourd'hui, les matériaux de base pour fabriquer les émetteurs et les récepteurs dans la communication cellulaire, satellite et des fibres de verre. Ils ont des applications largement répandues dans l'industrie. Les matériaux de base de Si ont attiré beaucoup d'attention dans les années récentes à cause de leurs grands potentiels pour des applications technologiques, en particulièrement dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en électrique ce qu'est appelée par l'énergie photovoltaïque.

La conversion photovoltaïque utilise le principe de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électrique, les cellules solaires sont capables d'effectuer cette transformation. La cellule photovoltaïque constitue le cœur des panneaux solaire, afin d'élever le rendement de la cellule, il fallait choisir le matériau photovoltaïque convenable qui donne la conversion optimale en énergie électrique. Le matériau qu'on a choisi pour cette contribution c'est le silicium de symbole chimique **Si**.

Il est connu que la première cellule solaire à homo-jonction en silicium a été fabriquée en 1954 aux Laboratoires BELL avec un rendement voisin de 6%. En 1960, ce rendement a été porté à une valeur supérieure à 10% pour les cellules solaires à base silicium monocristallin. De nombreux travaux de recherche sur l'amélioration du rendement de conversion ont été publiés. Jusqu'à 1972, les applications des cellules solaires étaient réservées au seul usage à cause de leurs prix de revient très élevé et leurs faibles rendements.

Le silicium est un important matériau utilisé dans la microélectronique et dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été faits durant ces dernières années. Nous avons essayé de contribuer à travers ce travail par une simulation de paramètre de maille et la structure des bandes, ces propriétés sont très importantes pour comprendre la transition des électrons entre la bande valence et celle de la conduction, le paramètre significatif de cette transition est la largeur de la bande interdite ce qu'on appelle le gap. Les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui nous permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique en explorant les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, les métaux et les céramiques.

INTRODUCTION

Le but principal est l'augmentation rendement. Pour cette raison, il est indispensable de trouver un matériau ayant des nouvelles fonctionnalités pour avoir des applications dans le domaine photovoltaïque, les méthodes de modélisation et de simulation donnent un appui fort et solide pour un bon choix d'un matériau convenable. Dans cet objectif, ce travail est abordé selon les chapitres suivants :

- ✓ Dans un premier chapitre, nous rappelons quelques notions fondamentales nécessaires de l'effet photovoltaïque, la cellule et les matériaux, ou nous avons pris le Silicium comme exemple.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques du Silicium.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons les méthodes de calculs et discussion des résultats, puis nous avons fini par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités sur matériaux et cellules photovoltaïques

I.1.Introduction

Aujourd'hui, les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium comme matériau semi-conducteur de base. Le silicium étant un matériau semi-conducteur de largeur de bande interdite moyenne s'adapte bien aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C. La performance des technologies sur le silicium se dégrade progressivement. Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. C'est, après le carbone, l'élément le plus abondant de la terre, la répartition étant de 277.000 ppm. On le trouve généralement sous forme de silicate dans de nombreuses roches, argiles et terres. Le silicium est obtenu en réduisant la silice (le sable, SiO₂) par le carbone. Une fusion en zone subséquente donne un élément plus pur pour des applications nécessitant un silicium de haute pureté [1].

Le silicium possède 4 électrons sur sa couche périphérique car il appartient à la 4^{ème} colonne de la classification périodique des éléments. Il est possible de les produire avec un haut degré de pureté (moins de 1 atome étranger pour 10¹¹ atomes de semi-conducteur): on parle alors de S.C. intrinsèque [2].

I.2. Matériaux photovoltaïques

I.2.1. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique propre à certain matériaux appelés semi-conducteurs qui produisent de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Le plus connu d'entre eux est le Silicium cristallin qui utilisé aujourd'hui par 90% des panneaux solaires produit dans le monde, il existe de nombreuses autres technologies déjà industrialisées comme les couches minces ou en phase de recherche.

Lorsque nous exposons la surface d'une couche mince au soleil, les grains de la lumière « les photons » heurtent la surface des matériaux photovoltaïques disposés en cellules ou en couches minces, ils transfèrent leur énergie aux électrons qui gravitent autour des atomes dont est formé le matériau. C'est l'effet photovoltaïque. Les électrons des atomes exposés, appelés aussi électrons de valence ont tendance à être arraché. Dans les cellules photovoltaïques, une partie des électrons ne revient pas à son état initial et les électrons mobiles provoquent une tension électrique continue et faible. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante. Le courant s'additionne en en passant

d'une cellule à l'autre jusqu'au bornes de connexion du panneau, et il peut ensuite s'additionner à celui des autres panneaux raccordés.

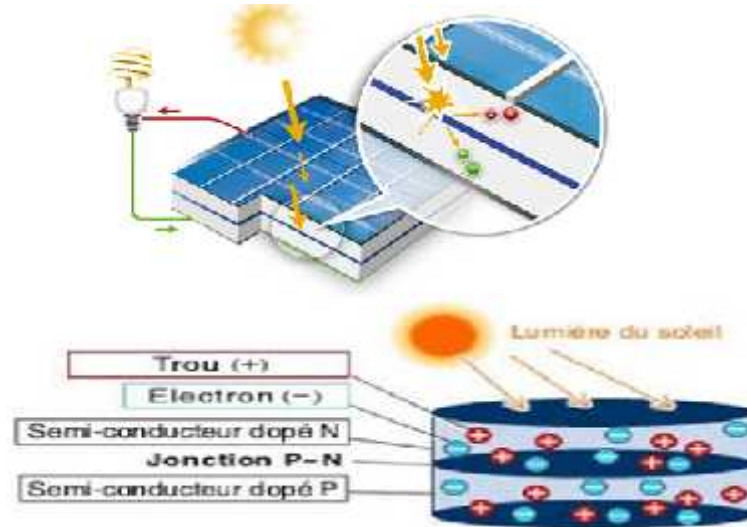


Fig.1. Représentant de l'effet photovoltaïque (source: Hespul)

I.2.2. Définition d'une cellule photovoltaïque

Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère une tension électrique (volt) donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie solaire en énergie électrique de type continu directement utilisable. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si), de sulfure de cadmium (CdS), ou d'autres oxydes tels le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO); elles se présentent sous la forme de deux fines plaques en contact étroit; ce semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes métallique et le tout est protégé par une vitre, comme suit.



Fig.2. Cellule photovoltaïque

I.2.3. Modules photovoltaïques

Il existe plusieurs techniques de modules solaires photovoltaïques :

- Les modules solaires monocristallins possèdent le meilleur rendement au m^2 . Le coût, plus élevé que celui d'autre installation de même puissance, contrarie le développement de cette technique.
- Les modules solaires poly-cristallins ont actuellement le meilleur rapport qualité/prix, c'est pourquoi ce sont les plus utilisés. Ils ont un bon rendement et une grande durée de vie (plus de 35 ans).
- Les modules solaires amorphes auront certainement un bon avenir car ils peuvent être souples et ont un meilleur rendement par faible lumière. Cependant, le silicium amorphe possède un rendement double par rapport à celui du cristallin c.-à-d. que le prix est plus faible que pour des panneaux solaires composés des cellules cristallines [3]

I.3. Classification des matériaux

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : une structure dite amorphe, dans laquelle la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

On peut classer les matériaux en trois types :

I.3.1. Les Conducteurs: sont les corps qui n'ont pas de bande interdite c.-à-d. que la bande de valence et la bande de conduction soient jointives. Il existe donc, à toute température, des électrons libres dans la bande de conduction.

I.3.2. Les isolants: dans ce type du solide, la bande de conduction est habituellement vide, le fait d'apporter assez d'énergie pour y faire passer des porteurs en masse s'appelle le "claquage" et c'est un phénomène généralement destructif.

I.3.3. Les semi conducteurs : Un semi-conducteur est un matériau dont le niveau de Fermi se situe dans une bande interdite dont la largeur est faible. À basse température, un semi-conducteur est

isolant, car il ne possède pas de porteurs libres permettant d'assurer la conduction électronique. En revanche, à température ambiante, des électrons peuvent, à l'aide du faible apport d'énergie amené par excitation thermique, passer de la bande de valence vers la bande de conduction.

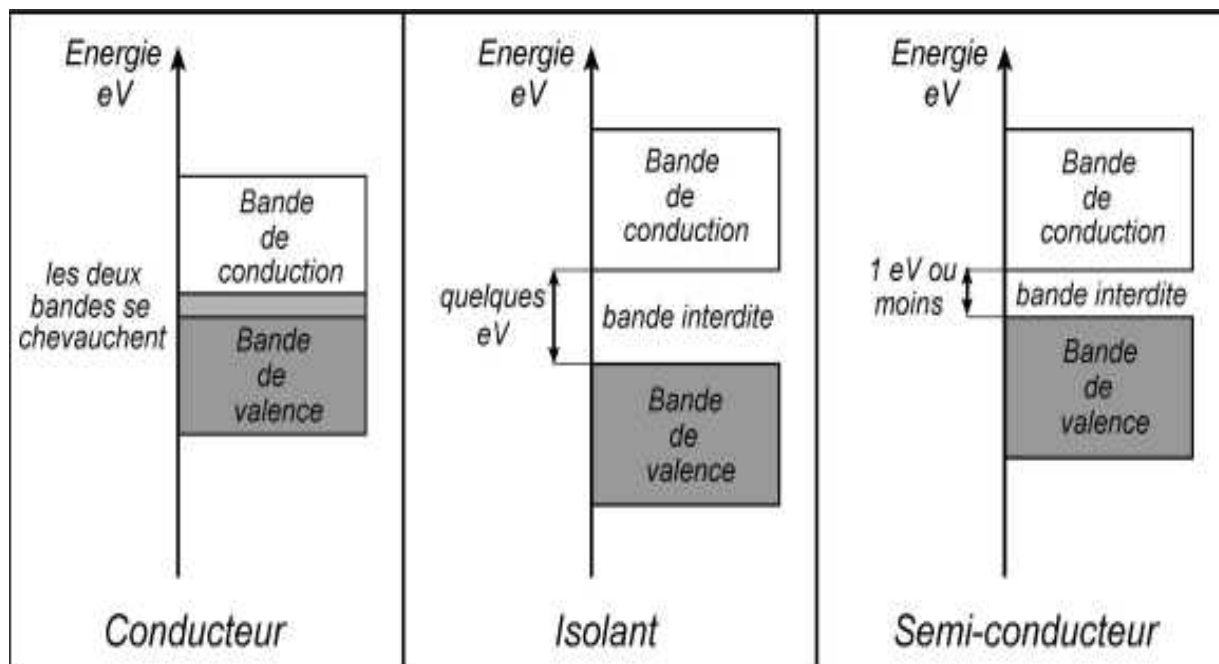


Fig.3. Bandes d'énergie pour un conducteur, isolant et semi-conducteur [5].

CHAPITRE II
Propriétés structurales et électroniques du Silicium

II.1. Introduction

Les semi-conducteurs sont les matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi différents types de ces derniers le diamant qui se distingue des autres semi-conducteurs, notamment le Silicium et le Germanium, par sa capacité à supporter des conditions extrêmes en pression, température. La plus grande partie des composants comme : transistors, diodes et puce en général, sont réalisés en Silicium. Il est connu dans la littérature que le silicium est un semi-conducteur d'une large bande interdite, il peut être obtenu par plusieurs procédés de dépôt comme la CVD (Chimical vapor deposition) ou la PECVD (Plasma enhanced Chimical vapor deposition). Si on fait varier les paramètres du dépôt comme la température et la pression on peut obtenir de Silicium en différentes structures cristallines ayant différentes propriétés électroniques, optiques, élastiques....

II.2. Différents structures du Silicium

Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quelque soit sa forme. Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures.

II.2.1. Le silicium monocristallin

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier la fabrication de puces microélectroniques nécessite des substrats monocristallins semi-conducteurs.

II.2.2. Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est moins homogène que le silicium monocristallin, a de ce fait un rendement énergétique légèrement moins bon (13%) dans le commerce, mais sa fabrication est plus facile.

II.2.3. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de 0,3 mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a de faibles rendements: 5 à 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil [4].

On résume les domaines d'applications et le rendement de quelques cellules de Silicium dans le Tableau II.1.

Types de silicium	Rendement théorique	Rendement en laboratoire	Rendement commercial	Domaine d'application
Silicium monocristallin	27,0%	24,7%	14,0-16,0%	Modules de grandes dimensions pour toits et façades ; pour appareils de faibles puissances ; pour l'espace (satellites)
Silicium polycristallin	27,0%	19,8%	12,0-14,0%	Modules de grandes dimensions pour toits et façades ; pour générateurs de toutes tailles
Silicium amorphe	25,0%	13,0%	6,0-8,0%	Modules de grandes dimensions pour intégration dans les bâtiments ; pour appareils de faibles puissances (calculatrices, montres)

Tableau II.1 : Rendement et domaines d'application de diverses cellules solaires [4].

II.3. Propriétés structurales du Silicium

Le silicium se cristallise selon une structure de type diamant, consiste à deux réseaux à face centrées (f.c.c) qui s'interpénètrent l'un par rapport à l'autre. La maille élémentaire contient deux atomes en positions $(0,0,0)$ et $(0,25, 0,25,0,25)$ comme le montre la figure suivante :

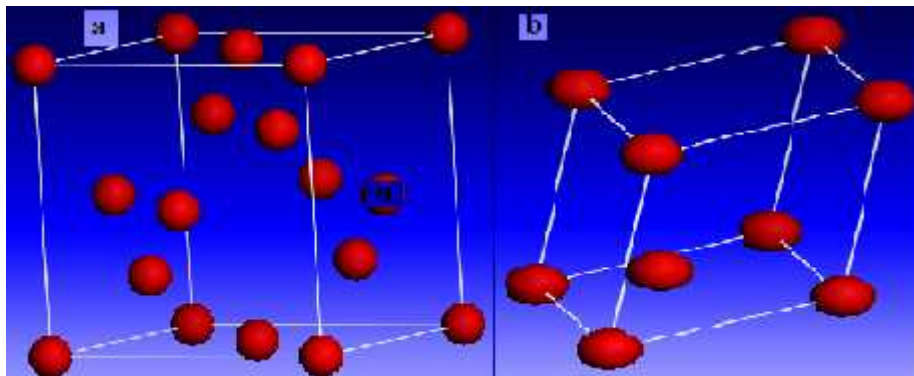


Fig.4. Maille conventionnelle(a) et la maille élémentaire (b) du Silicium [5].

II.4. Propriétés électroniques du Silicium

Le Silicium est un matériau promoteur à cause de leurs applications dans le domaine optoélectronique, pour cette raison nous avons essayé d'étudier quelques propriétés électroniques. Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans certains intervalles. On parle alors de bandes d'énergies permises. Elles sont séparées par une bande interdite appelée l'énergie de gap. Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide. La dernière peut être vide ou partiellement remplie. Si, celle-ci est partiellement remplie le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, le cas d'un conducteur, si elle est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est un isolant, mais dans le cas, ou elle est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV), donc le solide est un isolant a température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence a la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température: c'est la caractéristique d'un semi-conducteur. Le gap est un paramètre important pour comprendre les propriétés électriques et électroniques, sa largeur caractérise chaque semi- conducteur qui aussi définit sa fonctionnalité et son domaine d'application. La structure des bandes d'énergie est représentée par la relation de dispersion $E(k)$ [6]. On représente l'évolution de l'énergie de l'électron en fonction du vecteur d'onde k sur la figure 5.

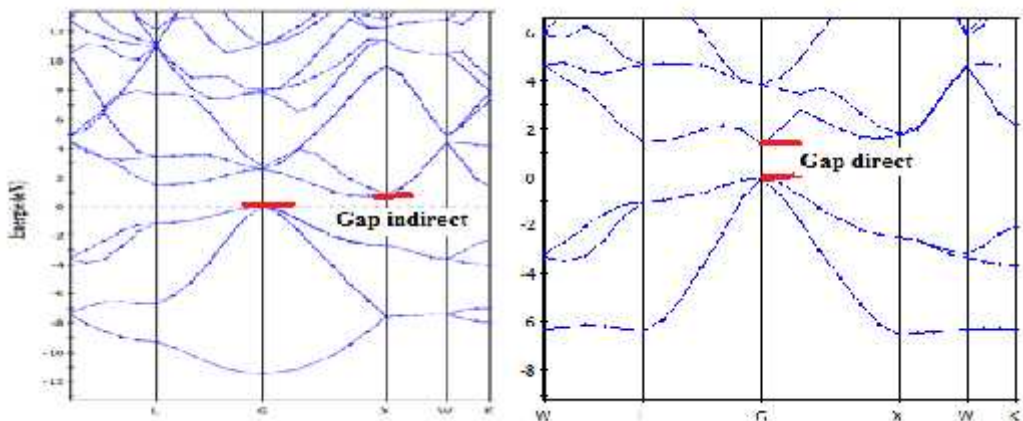


Fig.5. Représentation de la structure des bandes et gap direct et indirect [15].

CHAPITRE III

Méthodes de calculs et discussion des résultats

III.1. Introduction

En Parallèle de l'avancement de l'expérience, ont été développées des théories permettant une bonne étude des propriétés physiques des matériaux, la méthode des calculs ab-initio qui sert à résoudre l'équation de Schrödinger. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités, comme il est possible d'atteindre les zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience. La simulation sur un ordinateur offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière. Elle a pu donner assez de muscle à l'ordinateur, ceci donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système et explore son comportement.

La disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants donne un appui fort aux méthodes ab-initio dans les années dernières, il peut y avoir une comparaison détaillée significative avec des mesures expérimentales. L'arrivée, de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [7], le développement continu des approximations et son formalisme comme l'échange-corrélation d'électrons, ainsi le facteur d'amélioration des techniques de calculs de la structure des bandes d'énergie et l'invention des pseudo-potentiels [8], qui ont mené au calcul rapide d'énergies totale.

III.2. Approches ab-initio

Le but principal des calculs ab-initio est de trouver l'énergie totale de l'électron à partir la résolution l'équation de Schrödinger sans utiliser de variables ajustables.

III.2.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle a permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. On cherche à simuler un système contenant n noyaux et N électrons en interaction à l'état fondamental, on peut le décrire par une fonction d'onde représentant la fonction propre de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire:

$$H\psi(r_i, R_r) = E\psi(r_i, R_r) \quad (1)$$

Où, $r_i, (i = 1, 2, \dots, N)$ représente les coordonnées des électrons et $R_r, (r = 1, 2, \dots, n)$ celles des noyaux, H est l'opérateur hamiltonien du système (n + N) et s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n + V_{nn}(R) \quad (2)$$

Avec:

- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons
- V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.
- r_i : vecteur des 3N positions électroniques.
- R : vecteur des 3n positions des noyaux.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples ainsi des solutions numériques pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le retour à certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. Ces nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous les systèmes sont en continuel développement.

L'état de système est complètement déterminé par sa fonction d'onde $\Psi(r_i, R_r)$. Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités de trouver un électron à la position r_i à un instant donné; par définition, la fonction d'onde doit vérifier la condition de normalisation suivante :

$$\int |\Psi(r_i, R_r)|^2 dr = 1 \quad (3)$$

La connaissance de cette fonction à un instant donné, décrit non seulement toutes les propriétés du système à cet instant, mais détermine aussi son comportement dans tous les états ultérieurs [9]. L'équation de Schrödinger peut être sous la forme la plus générale suivante :

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck. On associe à une fonction d'onde son énergie E selon le produit hermitien défini par H :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5)$$

On recherche les états stationnaires d'un système à plusieurs corps, c'est à dire ceux pour lesquels l'énergie est constante au cours du temps. En utilisant le fait que les fonctions d'onde vérifient la condition de la normalisation, et que l'opérateur H est hermitien, on trouve que les états stationnaires correspondent à des états propres de l'hamiltonien:

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (6)$$

La fonction d'onde Ψ_n c'est la fonction de Bloch qui contient l'information de toutes les particules. L'état fondamental d'un système est l'état ayant la plus basse énergie, nous désignerons l'énergie de l'état fondamental par v_0 . Quelque soit l'état d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de l'état fondamental comme suit:

$$v[\Psi] \geq v_0 \quad (7)$$

Nous savons, que l'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques que dans des cas très simples comme celui de l'atome de l'hydrogène. La difficulté à décrire les électrons en interactions nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre le problème à plusieurs corps.

III.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de faciliter beaucoup la résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer l'énergie totale de la particule dans le système N-corps. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer [10].

L'hypothèse de Born-Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\mathbb{E} \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) = \mathbb{E}_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) \mathbb{E}_n \left(\vec{R}_r \right) \quad (8)$$

Où, $\mathbb{E}_n \left(\vec{R}_r \right)$ est la fonction d'onde pour le noyau et $\mathbb{E}_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right)$ est celle d'électron avec les atomes fixés dans la position R_r (qui devient un paramètre), pour un ensemble de positions fixées des noyaux, l'équation de Schrödinger est résolue comme suit :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \mathbb{E} \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) = E \mathbb{E} \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) \quad (9)$$

On peut écrire $T_n = 0$ et V_{nn} est une constante donc l'hamiltonien résultant prend la forme suivante :

$$H' = T_e + V_{ee} + V_{ne} + cste \quad (10)$$

$$H' = H_e + cste \quad (11)$$

Avec :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,r} \frac{Z_r}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_r \right|} + \sum_{i < j} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (12)$$

L'équation de Schrödinger est résolue comme suit :

$$H_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) \mathbb{E}_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) = E_e \mathbb{E}_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right) \quad (13)$$

L'hamiltonien électronique $H_e \left(\vec{r}_i, \vec{R}_r \right)$ n'agit que sur le variable électronique \vec{r}_i . Par conséquent, les coordonnées des positions des noyaux \vec{R}_r figurent comme des paramètres et on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée.

E_e : représente l'énergie d'électron mouvant dans le champ créé par les noyaux fixe. L'énergie totale du système est obtenue par en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux :

$$E_{syst} = E_e + cste \quad (14)$$

III.3. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT ; Density Functional Theory) , c'est une théorie qui sert à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs afin de réduire les coordonnées des variables inconnues. Nous savons que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), par contre la densité de charge dépend seulement de trois variables; $\dots(r)$ comme une variable de base.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 20. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 60 et les contributions de Pierre Hohenberg [7], Walter Kohn et Lu Sham [13] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuellement.

Pour déterminer l'état fondamental du système, il faut résoudre manière auto-cohérente un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [13]:

$$\left[\underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{H^{KS}} \right] |\Psi_i\rangle = v_i |\Psi_i\rangle \quad , i= 1, \dots, N_e \quad (15)$$

Avec :

$$V_H(r) = \frac{uE_H}{u\dots(r)} = \int dr' \frac{\dots(r')}{|r - r'|} \quad (16)$$

$$V_{ext} = \frac{uE_{ext}}{u\dots(r)} = -\sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (17)$$

Et également :

$$V_{xc}(r) = \frac{uE_{xc}}{u\dots(r)} \quad (18)$$

v_i : représente l'énergie propre associé à l'orbitale Ψ_i .

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation) Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons interagit. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début des années 80 [14] et l'énergie d'échanger-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}[\dots] = \int \dots(r) \mathcal{V}_{xc}[\dots(r)] dr \quad (19)$$

III.4. Approche pseudo-potentielle

Il y a plusieurs techniques de calculs pour trouver l'énergie totale de l'électron parmi ces techniques, c'est l'approche de pseudo-potentielle, ou l'idée fondamentale est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des électrons (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [11].

L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potential au moyen d'une technique de transformée de Fourier [12].

La combinaison de la puissance des outils la technologie de calculs et la performance de ces techniques, c'est-à-dire le concept du pseudo-potential et les ondes planes représente un appui extrêmement important pour la description de la liaison chimique [13].

Il est plus convenable de remplacer le véritable potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif auquel est associée une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœuds).

Donc, le hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence selon la formule suivante :

$$\tilde{H} = \sum_i^{valence} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left(-\frac{Z_a}{r_{ai}} + W_{PS}^a(i) \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{valence} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

Où, Z_a est la charge effective de l'atome a, W_{PS}^a est l'opérateur pseudo-potential qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome sur les électrons de valence. Toutes ces méthode de calculs ont inclus dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [8] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code peut donner des informations

sur les énergies totales, cette grandeur nous donne l'accès à toutes les propriétés physique du matériau [15].

III.5. Résultats et discussions

Ce travail consiste à calculer le paramètre de la maille et le de la maille élémentaire, le volume, la structure des bandes électroniques et la largeur de la bande interdite ce qu'on appelle le gap E_{gap} , selon les directions de symétries à l'intérieur de la première zone de Brillouin, à l'état fondamental, en utilisant la DFT avec la technique de pseudo-potentiel et on fait la projection des fonctions d'ondes électroniques selon des ondes planes, ainsi nous avons utilisé les deux approximations LDA et GGA.

Notre résultat concernant le paramètre de la maille élémentaire est résumé dans le Tableau III.1. Nous observons que notre valeur de a_0 est très proche à celle mesurée par C.A. Hogarth et al. [16], mais un peu déviée à celle repportée à la reference [17].

La structure des bandes énergétiques du Si est représentée sur la figure 6, le gap de Si est gap indirect car le maximum de la bande de valence est selon G (0,0,0) c'est le centre de la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction est selon le poin de symmetrie X (110).

D'après le Tableau III.1, nous notons que la larger de la bande interdite est de l'ordre de 0.772 eV (LDA), 0.465 eV(GGA). Cette résultat est très proche de la valeur clculée par M. Tabatabaei et al. [18].

Tableau III.1. Le paramètre de la maille de Silicium calculé par la LDA et la GGA, et comparé avec d'autres résultats.

	Notre résultat en LDA	Notre résultat en GGA	Autres travaux
Paramètre de maille a_0	3.809	3.923	2.37 ^a , 5.430 ^b
Volume V	39.078	42.68	—
E_{gap}	0.772	0.465	0.42 ^c

^aRef[16]^{expérimental} ; ^bRef[17]. ^cRef [18].

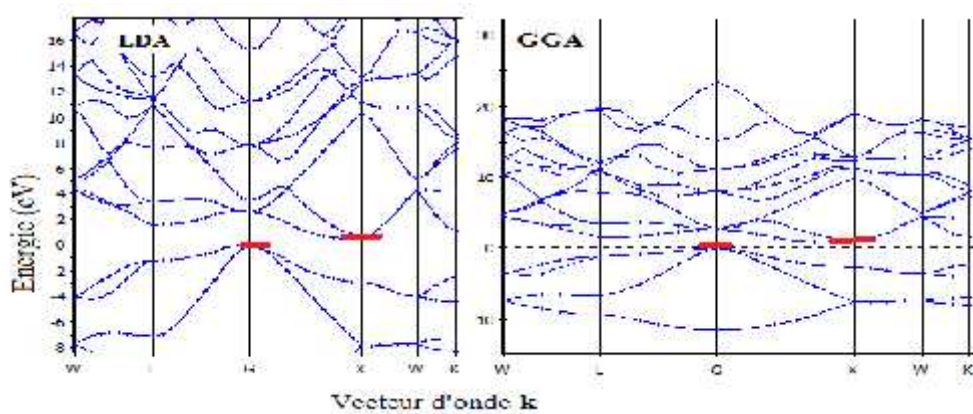


Fig.6. Structure des bandes énergétiques du matériau Si en (LDA) et (GGA).

III.4. Conclusion

Les travaux menés dans cette mémoire ont montré que les calculs des propriétés structurales, et électroniques de Silicium dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en incluant le formalisme du pseudo potentiels avec ondes planes implantées dans le code CASTEP sont tout a fait adaptés a l'étude des propriétés structurales et électroniques de Si, nos résultats sont très proches au résultats trouvés auparavant, ceci donne un reflet clair de la fiabilité de nos méthodes de simulation. Nous espérons que nous avons fait une petite contribution à l'étude des propriétés de silicium cristallin.

Références.

- [1] <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Silicium.html>
- [2] <http://membres.lycos.fr/procession/electronique/smcd06.pdf>
- [3] Comparatif des différentes technologies. Agence de l'énergie, juillet 2007.
- [4] <http://membres.lycos.fr/energiesoltpe/principe.htm>
- [5] H. Mathieu, " Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques" Edition Masson 1997.
- [6] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod (1972).
- [7] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [8] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", Phys. Rev. B, **54**, 16317-16320 (1996).
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **74**, 1 (1927).
- [10] L. Landau and E. Lifchitz. Mécanique quantique. Éditions MIR, Moscou (1966).
- [11] M. Mattesini, Thèse de Doctorat, Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux ultras durs dans le ternaire BCN (2003).
- [12] R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Len. **55**:2471-2474, (1985).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., **45**, 566-569 (1980).
- [15] F. Saad saoud, Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO: calculs ab-initio, Université de Sétif, 2010.
- [16] C.A. Hogarth, Material used in semiconductor devices. Interscience Publishers. New York, 1965.
- [17] O'Mara, William C., Handbook of Semiconductor Silicon Technology, 1990,349
- [18] M. Tabatabaei et al. / Computational Materials Science 102 (2015) 110–118.