

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur**

Université 8 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière**

**Département des Sciences de la Matière**

**Mémoire de fin d'études**

**Master**



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

**Présenté par :**

**BENKOUICEM Esmâ**

---

**Matériaux fonctionnels à base de silicium à gap direct**

---

**Sous la Direction de :**

**Pr. ZANAT Kamel**

**Juillet 2021**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.*

*Je tiens en premier lieu à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur ZANAT Kamel, professeur à l'université de 8 Mai 1945 Guelma, pour sa disponibilité, sa précieuse collaboration, son attention, sa générosité scientifique et pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche.*

*Les mêmes expressions de reconnaissance vont également au président jury et aux membres jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie sincèrement tous les professeurs de physique de nous avoir fourni des informations riches et pertinentes tout au long de notre carrière universitaire, ainsi que leurs grands efforts pour créer une atmosphère d'apprentissage dynamique, conviviale et chaleureuse.*

*Toute personne ayant participé directement ou indirectement, directement ou indirectement à la réalisation de cet ouvrage, merci.*

*Je remercie mes collègues et amis, et remercie pour le bon temps que nous avons passé ensemble.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma plus chaleureuse gratitude à mes parents et à mes sœurs et mes frères pour leur soutien spirituel et financier inconditionnel.*

*DÉDICACE*

*Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement*

A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

A mes frères et mes sœurs

A toutes mes amies.

A toute ma famille.

Benkouicem Esma

## RÉSUMÉ

Les propriétés structurales et électroniques de Si et Ge dans les structures cubique (Si-cub et Ge-cub) et hexagonale (Si-hex et Ge-hex) et de l'alliage  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  dans la structure hexagonale ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k, l'énergie d'échange-corrélation est calculé selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Erenzhof (PBE), de plus le potentiel modifié de Becke ET Johnson (TB-mBJ) a été aussi appliqués pour améliorer le calcul du Gap énergétique électronique de la structure de bande par rapport aux résultats expérimentaux.

## *ABSTRACT*

Structural and electronic properties of Si and Ge in cubic and hexagonal structures and their  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys in hexagonal structure. It has been studied by the Full Potential Linear Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW), in the framework of the Density Functional Theory (DFT) as implemented in WIEN2k code package. We used the exchange-correlation functional in the generalized gradient approximation as parametrized by Perdew-Burk-Ernzhof (PBE) in a semi-local fashion. An additional calculation is performed by the method developed by Tran and Blaha from the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) in order to improve the value of band Gap of the electronic structure comparing to experimental results.

## مُلخَص :

تمت دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لـ  $Ge$  و  $Si$  في البنية الهيكلية المكعبة و السداسية بالإضافة إلى خلأط من  $Ge_{1-x}Si_x$  في البنية الهيكلية السداسية. إتمدنا في هذه الدراسة النظرية على طريقة النشر الخطي للأمواج المستوية في تقريب الكمون الكامل (FP-LAPW) و هذا في إطار النظرية الدالية للكثافة الإلكترونية (DFT) كما هي مشفرة في الحزمة WIEN2k إصدار سنة 2021. قمنا بإستخدام كمون الإرتباط و التبادل في تقريب التدرج المعم لـ Perdew و Burk و Erenzhof (PBE) بنمط شبه محلي. كما قمنا بإجراء حسابات إضافية بالطريقة التي قام بتطويرها كلاً من Tran و Blaha إنطلاقاً من الكمون المعدل لـ Becke و Johnson (TB-mBJ) و هذا من أجل تحسين قيمة الفجوة الطاقة مقارنة بالقيم التجريبية.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>I</b>	<b>introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Généralités</b>	<b>5</b>
II.1	Définition . . . . .	5
II.2	Propriétés électroniques . . . . .	5
II.2.1	Bandes d'énergie . . . . .	5
II.2.2	Gap direct et indirect . . . . .	6
II.3	Propriétés structurales des semi-conducteurs . . . . .	7
II.3.1	Structure Diamant . . . . .	7
II.3.2	Structure Zinblende . . . . .	7
II.3.3	Structure Wurtzite . . . . .	7
II.4	Types des semi-conducteurs . . . . .	8
II.4.1	Semi-conducteurs intrinsèques . . . . .	8
II.4.2	Semi-conducteurs extrinsèques . . . . .	8
II.4.2.1	semi-conducteur de type N . . . . .	8
II.4.2.2	Semi-conducteur de type P . . . . .	9
II.5	Génération-Recombinaison . . . . .	9
II.5.1	Génération . . . . .	9
II.5.2	Recombinaison . . . . .	9
II.6	Cellules solaires . . . . .	10
II.7	Spectre solaire . . . . .	11

II.8	Principe de l'effet photovoltaïque . . . . .	11
II.9	Applications photovoltaïques . . . . .	12
<b>III</b>	<b><i>Méthodes de calcul</i></b>	<b>15</b>
III.1	La méthode FP-LAPW . . . . .	15
III.2	Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) . . . . .	17
III.3	Le code WIEN2k . . . . .	18
	Références bibliographiques . . . . .	21
<b>IV</b>	<b><i>Résultats et discussions</i></b>	<b>23</b>
IV.1	Structures cristallines étudié . . . . .	23
IV.1.1	Structure diamant . . . . .	23
IV.1.2	Structure hexagonale . . . . .	24
IV.2	Détails de calcul . . . . .	24
IV.2.1	Tests de convergence : . . . . .	25
IV.2.2	Propriété structurale . . . . .	29
IV.2.3	Propriétés électroniques . . . . .	31
IV.2.3.1	Densités d'états électroniques (DOS) . . . . .	31
IV.2.3.2	Structures des bandes . . . . .	32
IV.3	Etude du composé binaire de $Ge_{1-x}Si_x$ hexagonale. . . . .	33
IV.3.1	Propriété structurales . . . . .	34
IV.3.2	Propriété électronique . . . . .	35
	Références bibliographiques . . . . .	36
	<b>Conclusion générale</b>	<b>38</b>



## LISTE DES TABLEAUX

IV.1 Paramètres constitutifs utilisés par la méthode FP-LAPW. . . . .	28
IV.2 Paramètre du réseau $a$ , module de compressibilité $B$ et sa dérivée par rapport à la pression $B'$ pour les composés $Si - cub$ et $Ge - cub$ par l'approximation GGA- PBE à l'équilibre. . . . .	30
IV.3 Paramètres des réseaux ( $a$ et $c$ ), le valeur $c/a$ , module de compressibilité $B$ et sa dérivée par rapport à la pression $B'$ pour les composés $Si - hex$ et $Ge - hex$ par l'approximation GGA- PBE à l'équilibre. . . . .	31
IV.4 – Les gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. . . . .	33
IV.5 Paramètres des réseaux ( $a$ et $c$ ), le rapport $c/a$ , le module de compressibilité $B$ et sa dérivée par rapport à la pression $B'$ pour les composés $Ge_{1-x}Si_x - hex$ calculées à l'état d'équilibre par l'approximation GGA-PBE. . . . .	35
IV.6 Gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. . . . .	36

## TABLE DES FIGURES

I.1	les cellules solaires, énergie solaire: DESERTEC . . . . .	2
II.1	Structure de bande d'énergie. . . . .	6
II.2	(a) Semi-conducteur à gap direct. (b) Semi-conducteur à gap indirect. . .	6
II.3	Structures cristallines cubiques de la forme (a) diamant et (b) Zinc-blende.	7
II.4	structure wurtzite . . . . .	8
II.5	réaction d'une paire électron-trou par photon. . . . .	9
II.6	processus de recombinaison. . . . .	10
II.7	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [7]. . . . .	12
III.1	Potentiel (Maffin-Tin). . . . .	16
III.2	Organigramme des programmes du code Wien2k. . . . .	19
IV.1	La structure diamant et représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin . . . . .	24
IV.2	la structure hexagonale et représentation des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin . . . . .	25
IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Ge - cub$ avant de faire les testes de convergence. . . . .	26
IV.4	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points $k$ dans la premièrezone de Brillouin irréductible pour (a) $Si - cub$ et (b) $Si - hex$ .	27

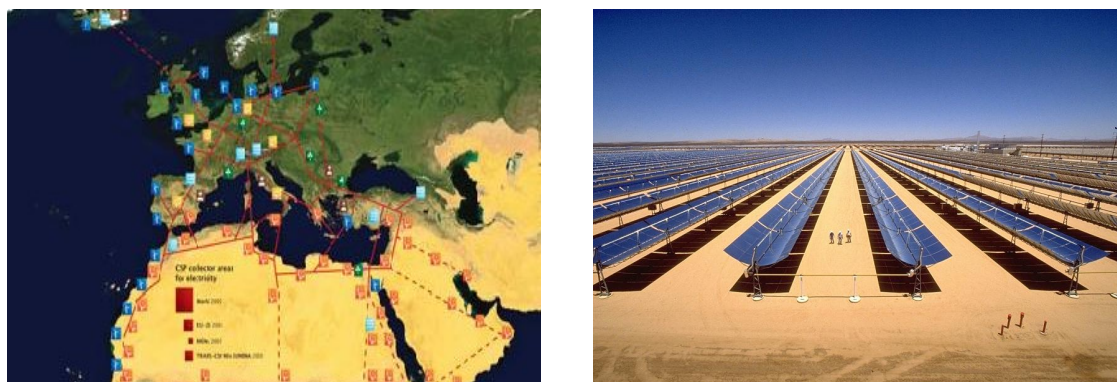
---

IV.5	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points $k$ dans la première zone de Brillouin irréductible pour (a) $Ge - cub$ et (b) $Ge - hex$ .	27
IV.6	La variation de l'énergie totale en fonction de $RK_{max}$ pour (a) $Si - cub$ et (b) $Si - hex$ .	28
IV.7	La variation de l'énergie totale en fonction de $RK_{max}$ pour (a) $Ge - cub$ et (b) $Ge - hex$ .	28
IV.8	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour (a) $Si - cub$ et (b) $Ge - cub$ .	29
IV.9	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour (a) $Si - hex$ et (b) $Ge - hex$ .	30
IV.10	La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a) $Si - cub$ et (b) $Ge - cub$ .	32
IV.11	La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a) $Si - hex$ et (b) $Ge - hex$ .	33
IV.12	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour $Ge_{1-x}Si_x$ .	34
IV.13	La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a) $Ge_{0.75}Si_{0.25}$ , (b) $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ , et (c) $Ge_{0.25}Si_{0.75}$ .	35

Conformément à la future approche fixée par l'état algérien comme cadre général ciblant trois axes de recherche principaux : la sécurité énergétique, la santé du citoyen et la sécurité alimentaire, nous avons proposé ce thème comme le début d'un projet de recherche scientifique dans le cadre de cette stratégie générale [1]. Dans l'axe sécurité énergétique, nous ciblerons le développement des cellules solaires. Dans le même contexte, le deuxième axe (la santé des citoyens) est une préoccupation majeure qui doit être incluse dans les défis auxquels nous serons confrontés en rendant les matériaux utilisés pour produire ces panneaux solaires respectueux de l'environnement.

De toute évidence, la consommation d'énergie que connaît le monde aujourd'hui n'est pas uniquement en raison de la croissance de la population mondiale et du développement industriel. Actuellement, la production d'énergie repose principalement sur l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel, etc.) Énergie non renouvelable peut causer des problèmes environnementaux tels que la pollution et la production de gaz à effet de serre. Outre les effets néfastes de ces ressources. En effet, ils seront toujours disponibles et suffisants pour quelque décennie, mais la croissance de la demande mondiale d'énergie a besoin d'aide disponibilité illimitée d'autres ressources pouvant protéger l'environnement et vie.

Par conséquent, il est de la plus haute importance de développer de nouvelles sources d'énergie alternatives capables de répondre à la demande croissante tout en protégeant notre environnement. Face à cette crise environnementale et énergétique, les énergies



**Figure I.1** – les cellules solaires, énergie solaire: DESERTEC

renouvelables (géothermie, éolien, hydraulique et solaire) semblent être des possibilités énergétiques de notre planète puisqu'elles permettent d'éviter les émissions de gaz à effet de serre et ne produisant pas de déchets.

L'énergie solaire est une source disponible, propre et relativement efficace. Le rayonnement solaire peut être converti en électricité grâce à un générateur photovoltaïque. L'Algérie possède la plus grande quantité d'énergie solaire du bassin méditerranéen. Vise à atteindre 40% des revenus énergétiques nationaux dans le domaine des énergies renouvelables d'ici 2030 en exploitant l'énergie solaire estimée à 1900 kilowattheures par an. Ainsi, les investissements sont encouragés dans ce domaine et parmi les projets «projet DESERTEC». La Fondation DESERTEC concrétise la plus grande idée du 21<sup>e</sup> siècle : l'énergie verte du désert, qui fait progresser la décarbonisation de l'Europe, garantit une prospérité propre à l'Afrique et rend le Moyen-Orient indépendant des revenus pétroliers [2].

Le concept du projet DESERTEC est d'utiliser la puissance et la fréquence de la lumière du soleil dans le désert du Sahara pour produire de l'électricité et la distribuer principalement aux pays européens [2]. Le but de ce projet est d'assurer la diversification de l'approvisionnement énergétique des énergies renouvelables en Europe. L'objectif de ce plan est de répondre à près de 17 % de la demande électrique européenne d'ici 2050 [2]. Il est soutenu par la Fondation DESERTEC et une vingtaine d'entreprises allemandes.

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90% sur l'utilisation du silicium comme matériau de base [3]. Ce semiconducteur présente en effet, différents avantages : il est abondant sur la surface du globe car il est facilement extrait à partir du sable; il n'est

pas toxique comme certains semi-conducteurs (III-V); il possède un oxyde naturel ( $\text{SiO}_2$ ) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à 1.1 eV [4]. Alors que le germanium a de graves effets toxiques sur les nerfs, en particulier les reins, certains d'entre eux entraînent la mort par insuffisance rénale. C'est donc un produit inactif et toxique [5] et c'est très cher.

Dans ce mémoire nous essayons de découvrir l'utilité des nouveaux matériaux à base de silicium avec une bande interdite directe des cellules solaires aux diodes électroluminescentes. Afin de calculer les propriétés physiques des matériaux, plusieurs méthodes ont été développées, dont la méthode ab-initio, qui est un outil très puissant pour prédire et rechercher de nouveaux matériaux, dans différentes conditions où les expérimentations sont très coûteuses voire peu pratiques. obtenus sont également plus fiables que les résultats des mesures expérimentales.

## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] Le lancement de l'appel à propositions des projets dans le cadre des programmes nationaux de recherche (PNR), à partir du 20 mai 2021. [http://www.dgrsdt.dz/DPREP/2eme\\_Pnr2021\\_Ar.pdf](http://www.dgrsdt.dz/DPREP/2eme_Pnr2021_Ar.pdf)
- [2] DESERTEC Foundation. [www.desertec.org](http://www.desertec.org) 2019.
- [3] O. Nichiporuk, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrièreinterdigités. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [4] A.RABIA Propriétés Optiques et Électriques duSilicium Amorphe Hydrogéné. mémoire de master.UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF -M'SILA(2017)
- [5] Simon Schraub, Germanium [archive], FNCLCC - Le dictionnaire des cancers de A à Z, 16/5/2002, mis à jour le 15/12/2005.

## II.1 Définition

Le semi-conducteur est un matériau à faible résistance. Sa conductivité est comprise entre celle d'un isolant et d'un conducteur. Elle est très variable sous l'influence de la température, de l'éclairage et des Impuretés (dopage, défaut du réseau).

## II.2 Propriétés électroniques

### II.2.1 Bandes d'énergie

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé par la théorie des bandes d'énergie ; le modèle quantique en physique des solides, qui détermine les bandes de l'énergie des électrons dans un solide, et permet de comprendre le concept de conductivité, qui vient de la théorie des orbitales moléculaires. Le modèle indique qu'un électron peut avoir une valeur énergétique appelée bande d'énergie, séparée par d'autres bandes appelées bande interdite.

La dernière bande entièrement occupée par des électrons est appelée bande de valence (BV). Les électrons de cette bande participent à la cohésion du solide. La bande d'énergie non occupée immédiatement supérieure à la BV, à  $T = 0K$ , est appelée la bande de conduction (BC), puisque les électrons qui l'occupent sont responsables de la conduction électrique [1], figure II.1.



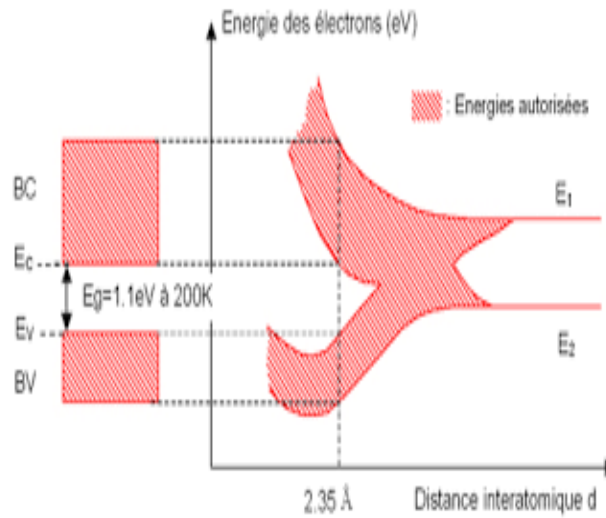


Figure II.1 – Structure de bande d'énergie.

## II.2.2 Gap direct et indirect

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande conduction (MBC) peuvent correspondre au même vecteur d'onde ( $k$ ) dans la zone de Brillouin. Dans ce cas, la transition électronique entre le haut de bande de valence ( $E_v$ ) et le bas de la bande de conduction ( $E_c$ ) conserve le vecteur d'onde ( $\Delta \vec{k} = 0$ ). Alors qu'un semi-conducteur est à gap indirect si le minimum de la bande de conduction est situé à une distance ( $\Delta \vec{k} \neq 0$ ) du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin. La transition électronique entre  $E_v$  et  $E_c$  est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement  $\Delta \vec{p} = \hbar \Delta \vec{k}$  [2], figure II.2.

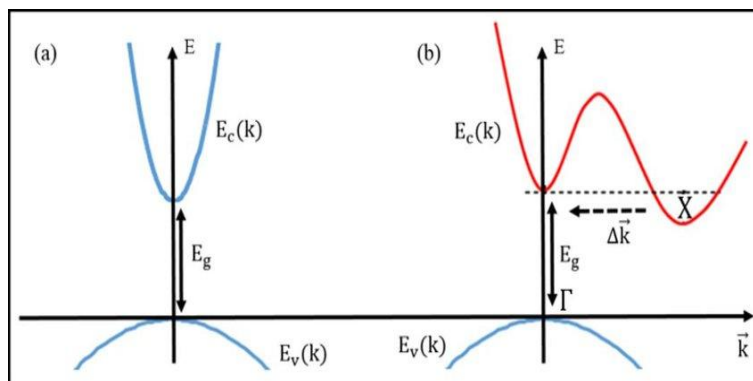


Figure II.2 – (a) Semi-conducteur à gap direct. (b) Semi-conducteur à gap indirect.

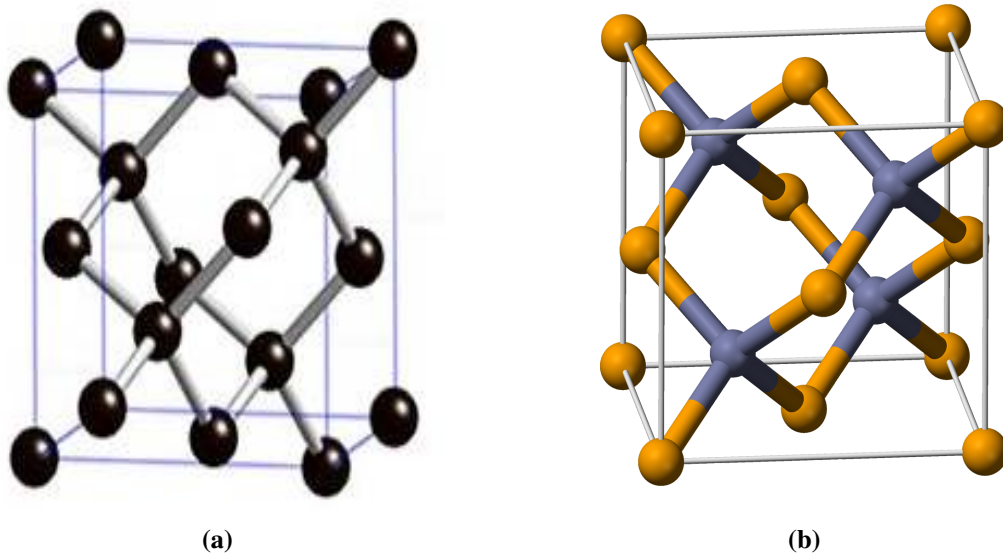


Figure II.3 – Structures cristallines cubiques de la forme (a) diamant et (b) Zinc-blende.

## II.3 Propriétés structurales des semi-conducteurs

### II.3.1 Structure Diamant

Cette structure est constituée de deux réseaux cubique à face centrée (c.f.c) imbriqués. Les positions occupées sont :  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(3/4,1/4,3/4)$ ,  $(1/4,3/4,3/4)$  et  $(3/4,3/4,1/4)$ . Par conséquent, chaque atome a 4 atomes plus proches voisins; ce qui résulte une coordinence égale à 4, et chaque atome se trouve dans un milieu tétraédrique régulier, figure II.3a.

### II.3.2 Structure Zincblende

Dans cette structure, les deux réseaux c.f.c contiennent deux types d'atomes différents. Quatre atomes sont placés à l'intérieur du cube et occupent les positions  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(3/4,1/4,3/4)$ ,  $(1/4,3/4,3/4)$  et  $(3/4,3/4,1/4)$  et quatre atomes occupent les nœuds du premier cfc, figure II.3b.

### II.3.3 Structure Wurtzite

Dans cette structure, les semi-conducteurs cristallisent sous la forme hexagonale (wurtzite). Le motif est constitué de deux atomes différents qui occupent les positions  $(0,0,0)$  et  $(1/3,2/3,1/2)$ . Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre élément formant

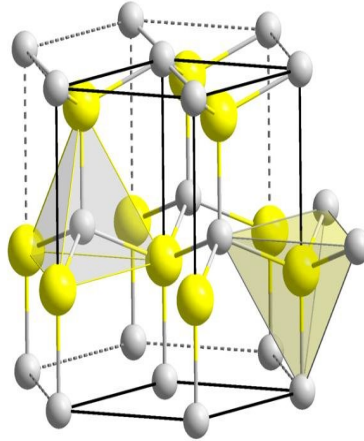


Figure II.4 – structure wurtzite .

ainsi des tétraèdres, figure II.4.

## II.4 Types des semi-conducteurs

### II.4.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Ce sont des matériaux très purs non dopé et très cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour chaque 100 atomes de l'élément semi-conducteur). Ils sont comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmentent avec la température [1].

### II.4.2 Semi-conducteurs extrinsèques

#### II.4.2.1 semi-conducteur de type N

En introduisant des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As (dopage N) dans un cristal, ces éléments possèdent 5 électrons de valence, certaines liaisons se brisent, laissant de la place à ces atomes supplémentaires, qu'ils remplissent, laissant un électron libre dans le cristal qui peut facilement se déplacer dans la bande de conduction. Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction. Ceci qui augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dites majoritaires [1].

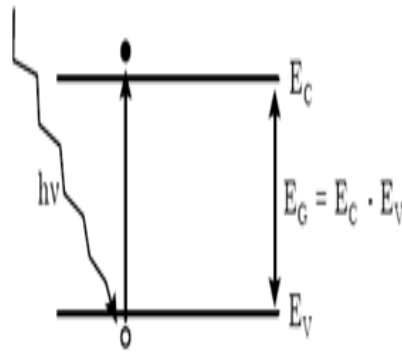


Figure II.5 – réaction d’une paire électron-trou par photon.

### II.4.2.2 Semi-conducteur de type P

Dans ce cas on introduit des atomes trivalents tels que gallium Ga, l’indium In, le bore B, l’aluminium Al, ces éléments possèdent 3 électrons de valence, , il manque, alors, à l’impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins. Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d’un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur [1].

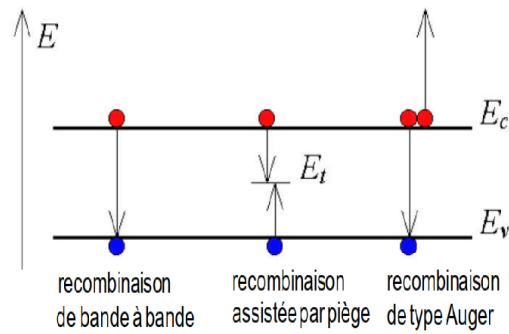
## II.5 Génération-Recombinaison

### II.5.1 Génération

La génération c’est la création d’un porteur libre entre bande de valence et bande de conduction ou soit entre un niveau d’énergie et une bande, par transition. L’énergie pour rendre possible de telles transition est fournie soit par des photons soit par des particules énergétiques. Le photon de fréquence  $\nu$  ayant une énergie  $h\nu$  au minimum égale à  $E_g$ , peut en cédant cette énergie faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [3], figure II.5.

### II.5.2 Recombinaison

Les électrons se déplaçant librement à travers le cristal ont tendance à se recombiner avec des trous. Ce phénomène est appelé recombinaison, et sa vitesse est proportionnelle au nombre de trous et d’électrons libres présents. Lorsque la recombinaison se produit, les



**Figure II.6** – processus de recombinaison.

électrons et les trous ne sont plus des porteurs libres. Au cours de ce phénomène, les électrons passent à un état de basse énergie. Pour ce faire, il doit libérer un quantum d'énergie égal à la différence entre son origine et son état final [4].

La recombinaison peut être caractérisée comme suit, figure II.6:

- Recombinaison directe (de bande à bande).
- Recombinaison indirect (de bande aux impuretés, avec l'aide de pièges).
- Recombinaison Auger.
- Recombinaison de surface.

## II.6 Cellules solaires

Une cellule solaire est un appareil qui convertit la lumière en électricité via « l'effet photovoltaïque ». Elles sont aussi communément appelées « cellules photovoltaïques » après ce phénomène, et aussi pour les différencier des dispositifs solaires thermiques. L'effet photovoltaïque est un processus qui se produit dans certains matériaux semi-conducteurs, comme le silicium. Au niveau le plus élémentaire, le semi-conducteur absorbe un photon, excitant un électron qui peut ensuite être extrait dans un circuit électrique par des champs électriques intégrés et appliqués [5].

## II.7 Spectre solaire

Le soleil est une source d'énergie presque inépuisable, il inonde constamment la terre de lumière et de chaleur. C'est le site d'une réaction de fusion nucléaire continue qui convertit les atomes d'hydrogène en atomes d'hélium, libérant une chaleur incroyable. Le spectre du soleil atteignant la terre est composé de différentes longueurs d'onde et ressemble au spectre d'émission d'un corps noir.

Le soleil émet des particules, appelées photons, en très grandes quantités. C'est le rayonnement solaire. Ces flux de photons qu'on appelle également radiations ou rayons, voyagent dans l'espace à la vitesse de 300 000 km/s (c'est la vitesse de la lumière) et atteignent la terre à différentes longueurs d'ondes. On distingue par leur longueur d'onde les différents types de rayons : c'est le spectre solaire. Les rayons de longueur d'ondes très courtes (les rayons x, gamma,), extrêmement dangereux sont heureusement arrêtés dès les couches supérieures de l'atmosphère. Les rayons de longueur d'onde très longues (ondes radio) sont très faibles à la surface de terre.

Nous parvenons essentiellement :

- Les ultraviolets (UV), de 200 nm à 400 nm, invisibles, sans échauffer, provoquent des dommages sur les cellules.
- La Lumière visible, de 400 à 800 nm, visibles, ils nous permettent de distinguer les formes et les couleurs.
- Les Infrarouges (IR), de 800 à 1400 nm, invisibles, chauffent la matière solide ou gazeuse qu'ils rencontrent.

## II.8 Principe de l'effet photovoltaïque

Lorsque le photon absorbé d'énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau semi-conducteur absorbant libère un électron négatif, laissant un trou positif derrière lui ; le déplacement des porteurs de charge vers la zone N pour les électrons et vers la zone P pour les trous sous l'effet d'un champ électrique crée par la jonction P-N ; la séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique et par conséquent, il apparaît une différence de potentiel entre la zone N et la zone P ; Si on connecte la

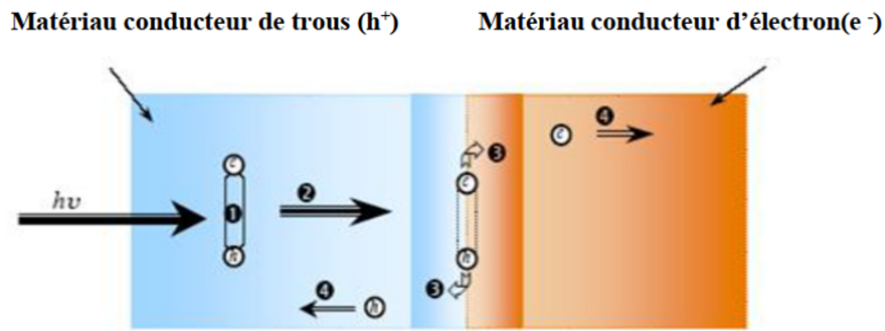


Figure II.7 – Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [7].

jonction à une résistance de charge on obtient un courant électrique et le dispositif permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique [6], figure (II.7).

## II.9 Applications photovoltaïques

### Fermes solaires

De nombreux hectares de panneaux photovoltaïques peuvent fournir de l'énergie à l'échelle des services publics - de dizaines de mégawatts à plus d'un gigawatt d'électricité. Ces grands systèmes, utilisant des panneaux fixes ou solaires, alimentent les réseaux municipaux ou régionaux.

### Emplacements éloignés

Il n'est pas toujours rentable, pratique ou même possible de prolonger les lignes électriques jusqu'aux endroits où l'électricité est nécessaire. Le photovoltaïque peut être la solution - pour les maisons rurales, les villages des pays en développement, les phares, les plates-formes pétrolières offshore, les usines de dessalement et les centres de santé éloignés.

### Alimentation autonome

Dans les zones urbaines ou éloignées, le PV peut alimenter des appareils, des outils et des compteurs autonomes. Le PV peut répondre aux besoins en électricité pour les parcmètres, les panneaux de signalisation temporaires, les téléphones d'urgence, les émet-

teurs radio, les pompes d'irrigation, les débitmètres, les postes de garde à distance, l'éclairage des routes, etc.

### **Puissance dans l'espace**

Depuis le début, le PV a été la principale source d'alimentation des satellites en orbite terrestre. Le photovoltaïque à haut rendement a fourni de l'énergie à des entreprises telles que la Station spatiale internationale et les rovers de surface sur la Lune et sur Mars, et il continuera de faire partie intégrante de l'exploration spatiale et planétaire.

### **Besoins liés au bâtiment**

Dans les bâtiments, des panneaux photovoltaïques montés sur les toits ou au sol peuvent fournir de l'électricité. Les matériaux photovoltaïques peuvent également être intégrés à la structure d'un bâtiment sous forme de fenêtres, de tuiles ou de revêtement pour servir un double objectif. De plus, les auvents et les structures de stationnement peuvent être recouverts de PV pour fournir de l'ombrage et de l'énergie.

### **Utilisations militaires**

Le PV léger et flexible à couche mince peut servir des applications dans lesquelles la portabilité ou la robustesse sont essentielles. Les soldats peuvent transporter des PV légers pour charger des équipements électroniques sur le terrain ou dans des bases éloignées.

### **Transport**

Le PV peut fournir une alimentation auxiliaire pour les véhicules tels que les voitures et les bateaux. Les toits ouvrants d'automobile peuvent inclure des panneaux photovoltaïques pour les besoins d'alimentation à bord ou des batteries à charge lente. Le PV léger peut également épouser la forme des ailes d'avion pour aider à propulser les avions à haute altitude [8].



## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] C. Ngo- Hélène Ngo, physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [2] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipzig)9 (1931) 607.
- [3] D. Said, Etude de lasers à base des composes semi-conducteurs (InP, GaAs, GaP) ”, Mémoire magistère, Université El- Hadj Lakhder-Batna. 2011.
- [4] B. Benabdallah, Nadia, Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe”, These magister, Université Abou bekr belkaid-Telemcen. 2006.
- [5] OSSILA « enabling materialsscience », solar cells theory, [www.ossila.com/page](http://www.ossila.com/page) .
- [6] H.Rezki, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>, CdS pour la formation d’une jonction p-n ; application cellules photovoltaïques, These magister, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, (2015).
- [7] M. Oukachmih, Laboratoire de Génie Electrique, Thèse de Doctorat, Université de PaulSabatier, Toulouse France (2003).
- [8] NREL, « transforming enegy », photovoltaic research, [www.nrel.gov/pv](http://www.nrel.gov/pv).

### III.1 La méthode FP-LAPW

L'un des nouveaux concepts outre son étrangeté que la mécanique quantique a emporté avec elle depuis sa création est l'introduction du concept de fonction d'onde qui représente le système étudié en résolvant l'équation de Schrödinger. D'une part, la connaissance de cette fonction est une nécessité absolue pour développer le domaine de la matière condensée et étudier les propriétés physiques de ses matériaux, et d'autre part, tenter de l'identifier font partie des défis passés et présents de la physique du solide.

Pour faciliter la résolution du problème, les scientifiques du domaine ont d'abord séparé les états en états de coeur qui n'interfèrent pas et ne sont pas affectés par les changements survenus au niveau de l'atome auquel ils appartiennent, et en états de valences qui sont responsables des changements qui fait apparaître l'atome au moment de la formation de l'état condensée, ou l'état solide. John Clark Slater est parmi les chercheurs les plus prolifiques dans le domaine et l'un des premiers à tenter de résoudre ce problème.

En effet, en 1937, J. C. Slater et pour résoudre l'équation de Schrödinger a divisé l'espace en deux régions [1] afin de traiter le potentiel de façon justifiable et correcte, figure III.1. Il fait introduire l'approximation de Muffin tin dont l'espace se divise en :

- Région I, région sphérique, décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels le potentiel sera de symétrie sphérique, donc les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées,

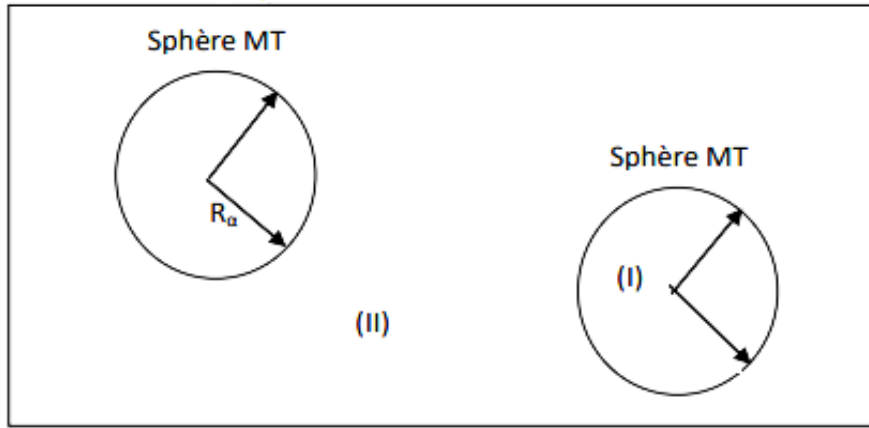


Figure III.1 – Potentiel (Maffin-Tin).

- Région II, région interstitielle, décrit la région restante, ou le potentiel sera considéré par Slater comme constant.

Slater expose dans son article, intitulé Fonctions d'onde dans un potentiel périodique [2], la méthode APW (Augmented Plane Wave), il a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

- pour  $\vec{r} > R_\alpha$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} \quad (\text{III.1})$$

- pour  $\vec{r} < R_\alpha$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

$\Phi_i(\vec{r})$  représente la fonction d'onde de l'électron "i",  $R_\alpha$  représente le rayon «Muffin-Tin» de l'atome  $\alpha$ ,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $r$  est la position en coordonnées sphériques de l'électron "i", et  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement. Les vecteurs  $\vec{K}$  et  $\vec{G}$  sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque.

La fonction  $U_l(\vec{r})$  : est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(\vec{r})$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation suivante sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(\vec{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

## III.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Le coût élevé des ressources de calcul numériques ainsi que le facteur temps nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger par la méthode APW, qui nécessite la connaissance des valeurs des fonctions d'onde en fonction de l'énergie, a incité Anderson à penser à des moyens rapides de le simplifier. Où il a cherché les solutions et calculé les fonctions d'onde uniquement au voisinage des valeurs d'énergie à calculer par une approximation qui assure à la fois la rapidité de recherche de solutions et leur précisions dans un cadre contrôlé.

En 1975, O. K. Andersen [4] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), où les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, au voisinage de certaine énergie  $E_l$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. En effet si on a calculé  $U_l$  pour une

certaine énergie  $E_i$  alors on peut faire un développement de Taylor [5] :

$$U_l(\epsilon_n^k) = u_l(E_i, r) + (\epsilon_n^k - E_i) \frac{\partial U_l(r, E)}{\partial E} + \theta[(\epsilon_n^k - E_i)]^2 \quad (\text{III.5})$$

$$U_l(\epsilon_n^k) = U_l(E_i, r) + (\epsilon_n^k - E_i) \dot{U}_l(r, E) + \theta[(\epsilon_n^k - E_i)]^2 \quad (\text{III.6})$$

C'est une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Pour l'énergie  $E_0$  fixe, la substitution des deux premiers termes du développement et leur remplacement dans la (APW), donne définition à LAPW. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante:

pour  $\vec{r} > R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.7})$$

pour  $\vec{r} < R_{mt}$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[ A_{l,m} U_l(\vec{r}) + B_{l,m} \dot{U}_l(\vec{r}) \right] Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (\text{III.8})$$

Cette condition présente la définition finale de LAPW où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$ , sont de la même nature que  $A_{lm}$ . La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie.

### III.3 Le code WIEN2k

Nous avons utilisé le code de calcul Wien2k [6] dont la méthode FP-LAPW a implémenté un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [7]. Ce code a permis de traiter presque tous les systèmes physiques. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.2.

Pour la précision du calcul, il convient de déterminer une énergie  $E_{cut}$  pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence, un autre paramètre essentiel est  $R_{MT} \times K_{max}$  qui correspond au produit entre

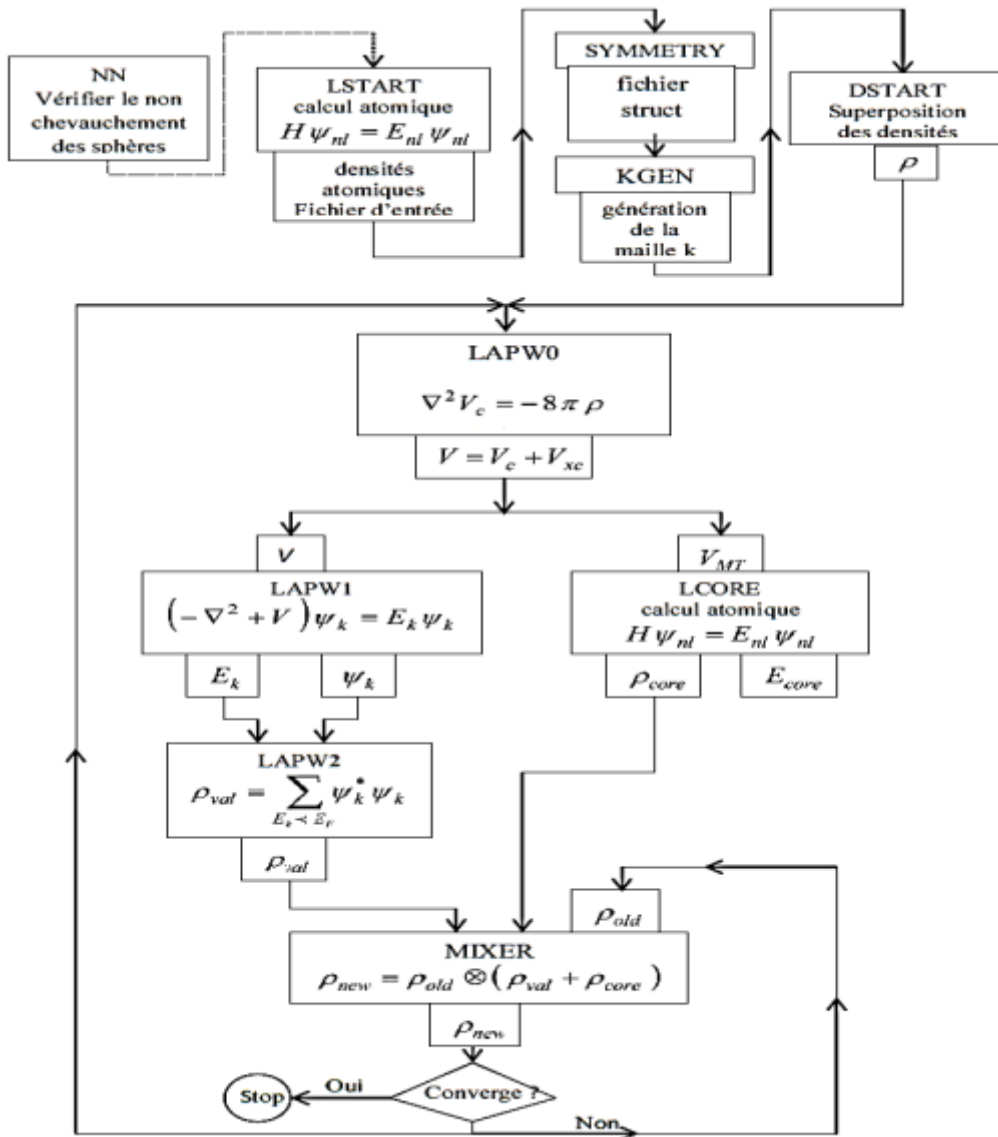


Figure III.2 – Organigramme des programmes du code Wien2k.

le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$  qui déterminent la base d'ondes planes dans une sphère de rayon  $K_{max}$ , enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Grâce à Wien2k, il est possible d'avoir accès à diverses propriétés physiques, ainsi que de tracer différents spectres comme les densités d'états (DOS), la structure de bandes, ... etc. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### **Initialisation**

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : permet de générer la densité électronique des atomes individuels libres.

SYMMETRY : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial.

KGEN : il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin, et la zone de Brillouin irréductible.

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

Un cycle self consistant : initialiser la densité de départ et répéter le calcul de la densité à partir des valeurs propres jusqu'à ce que cette densité soit converger vers une valeur à certaine précision.

### **Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)**

ans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère 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 calcule les densités de valence pour les vecteurs propres trouvés par LAPW1 (solution de l'équation de Kohn –Sham).

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur de la partie sphérique du potentiel total.

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

### **Détermination des propriétés**

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et d'émission des rayons X.



## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
- [2] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2, (McGraw Hill;1965).
- [3] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys.
- [4] .O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-bystepintroduction, (2004).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [7] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).

## Introduction

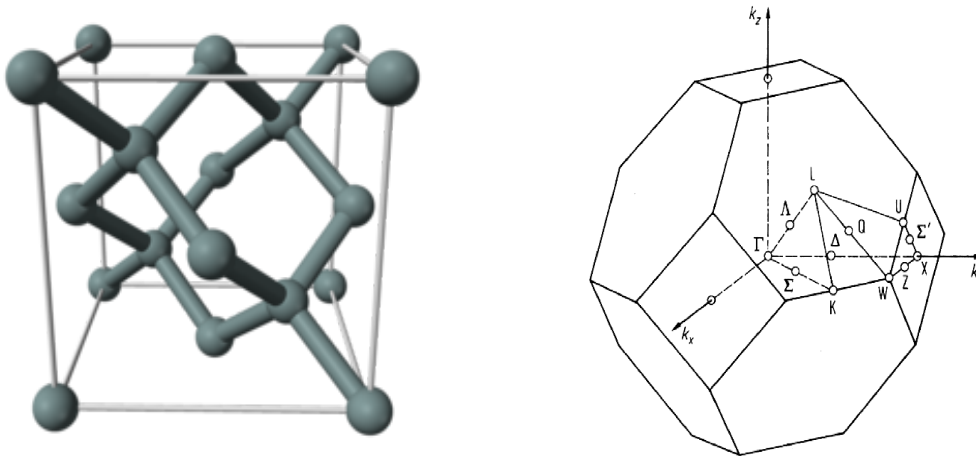
Dans les dernières années, en raison de l'augmentation des coûts des expérimentations techniques de fabrication de cellules solaires, les chercheurs tournés vers les simulations pour découvrir les propriétés des matériaux qui sont utilisés pour fabriquer ces cellules. Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés structurelles et électroniques des matériaux à base de silicium ( $Si$ ) avec des structures cubiques et hexagonales et comparerons les propriétés de chaque structure afin de connaître la meilleure pour la fabrication. Par conséquent, nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme outil théorique.

### IV.1 Structures cristallines étudié

#### IV.1.1 Structure diamant

C'est le système dans lequel cristallisent le silicium  $Si$  et le germanium  $Ge$ . Les positions occupées sont :  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(3/4,1/4,3/4)$ ,  $(1/4,3/4,3/4)$  et  $(3/4,3/4,1/4)$ . Par conséquent, chaque atome a 4 atomes plus proches voisins ; ce qui résulte une coordination égale à 4, et chaque atome se trouve dans un milieu tétraédrique régulier, figure IV.1, appartenant au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  ( $N^{\circ}227$ ).

Pour étudier les propriétés physiques d'un cristal, il est nécessaire de connaître la zone de Brillouin de ce dernier, représentant la maille élémentaire du réseau réciproque



**Figure IV.1** – La structure diamant et représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin

et caractérisée par le plus petit volume de celui-ci. Ainsi, la première zone de Brillouin de la structure diamant a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, de centre de symétrie  $\Gamma$  (la figure(IV.1)). Elle possède également, des lignes de symétrie  $\Delta$ ,  $\Sigma$  et  $\Lambda$  et des points de haute symétrie  $\Gamma$   $(0, 0, 0)$ ,  $X(1/2, 0, 1/2)$ ,  $L(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $W(1/2, 1/4, 3/4)$  et  $K(3/8, 3/8, 3/4)$ , qui jouent un rôle fondamental dans le calcul de structures de bandes.

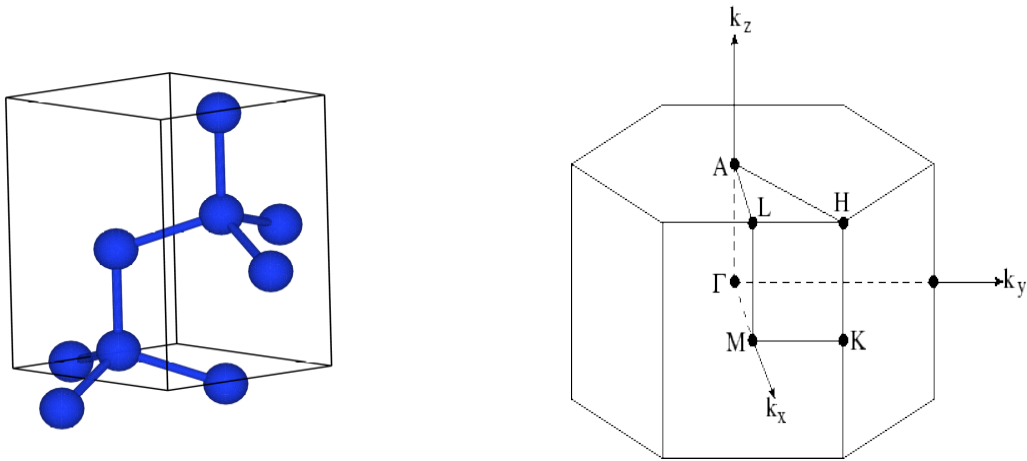
### IV.1.2 Structure hexagonale

Le *Si* et *Ge* peuvent aussi cristalliser sous forme hexagonale de type wurtzite avec des paramètres de maille  $a = b \neq c$ , appartient au groupe d'espace  $P6_3/mc$  ( $N^0.194$ ), figure IV.2.

La première zone de Brillouin d'un réseau hexagonal est à nouveau hexagonale, de centre de symétrie  $\Gamma$ . Elle possède également, des lignes de symétrie  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $R$ ,  $Q$  et  $\Lambda$  et des points de haute symétrie  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $A(0,0,1/2)$ ,  $K(2/3,1/3,0)$ ,  $H(2/3,1/3,1/2)$ ,  $M(1/2,0,0)$ ,  $L(1/2,0,1/2)$ , figure IV.2.

## IV.2 Détails de calcul

Les calculs effectués sont basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ), dans le cadre de la DFT [1], en utilisant la méthode des on-



**Figure IV.2** – la structure hexagonale et représentation des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin .

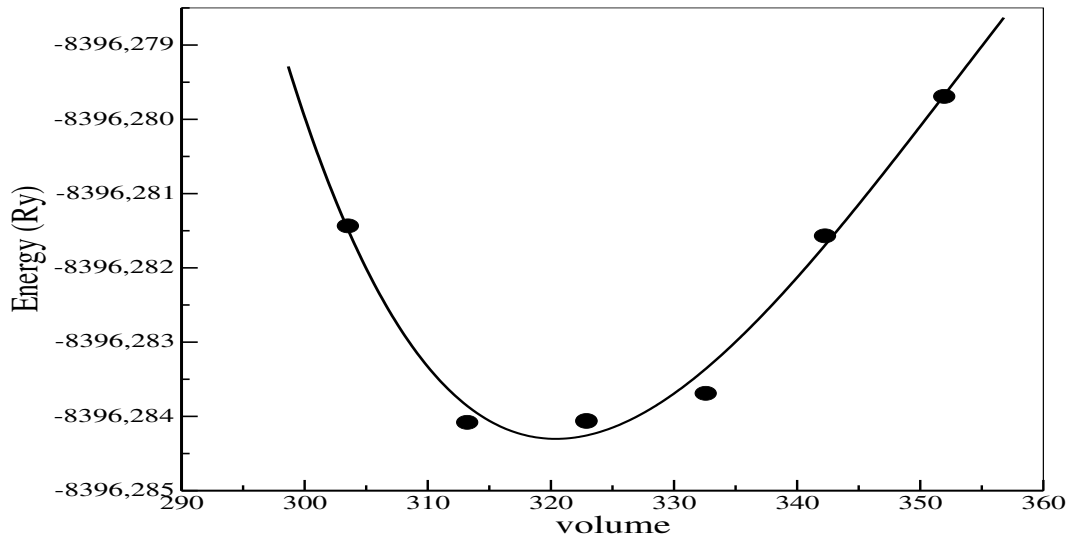
des planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code «Wien2k». Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques et structurales du Si et du Ge dans les deux phases cubique et hexagonale.

La configuration électronique de chaque atome est comme suit, pour le *Si*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  ou les états de valences sont  $3s^2 3p^2$ , et pour le *Ge*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$  ou  $4s^2 3d^{10} 4p^2$  comme états de valences. Nous avons choisi la valeur de l'énergie de séparation des états de valences et de cœurs à la valeur  $-9\text{eV}$ . Par conséquent, en plus des états de valence mentionnés ci-dessus, les états suivants sont traités comme des états semi-cœurs:  $2p^6$  pour Si et  $3p^6$  pour Ge.

### IV.2.1 Tests de convergence :

Pour s'assurer de la stabilité de la convergence de l'énergie totale  $E$  vers sa valeur minimale, et cela pour chaque composé, le silicium cubique (*Si - cub*), le germanium cubique (*Ge - cub*), le silicium hexagonale (*Si - hex*) et le germanium hexagonale (*Ge - hex*), nous avons choisi la valeur de  $10^{-4}$  Ry comme seuil d'erreur sur l'énergie totale entre trois cycles SCF successifs, c'est la stratégie utilisée dans le code WIEN2k, à partir des paramètres des réseaux expérimentaux en utilisant l'approximation PBE-GGA.

Cette convergence est dépend des choix des paramètres de calculs utilisées lors de l'introduire des différentes approximations entrant soit dans la simplifications des équations de Schrödinger ou dans les étapes d'implémentations numériques des codes de calculs, comme le type de maillage utilisé dans le réseaux direct et réciproque pour calculer le

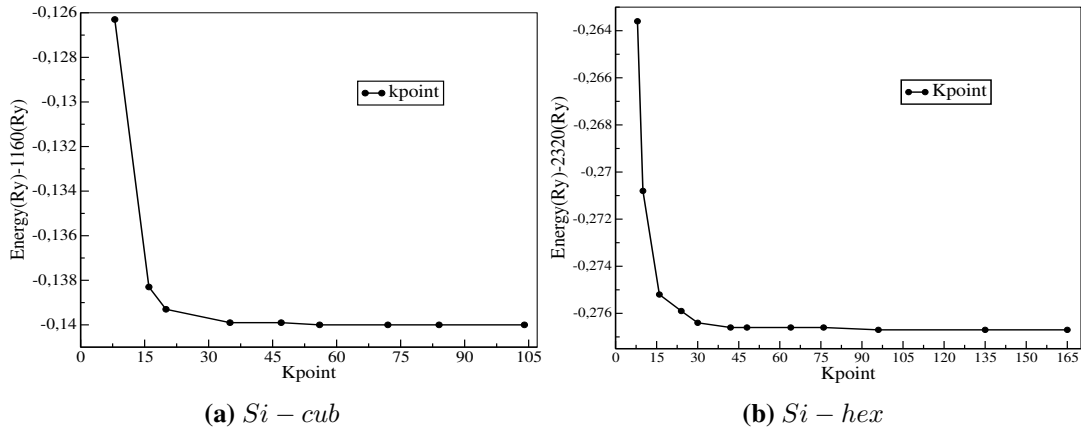


**Figure IV.3** – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $Ge - cub$  avant de faire les tests de convergence.

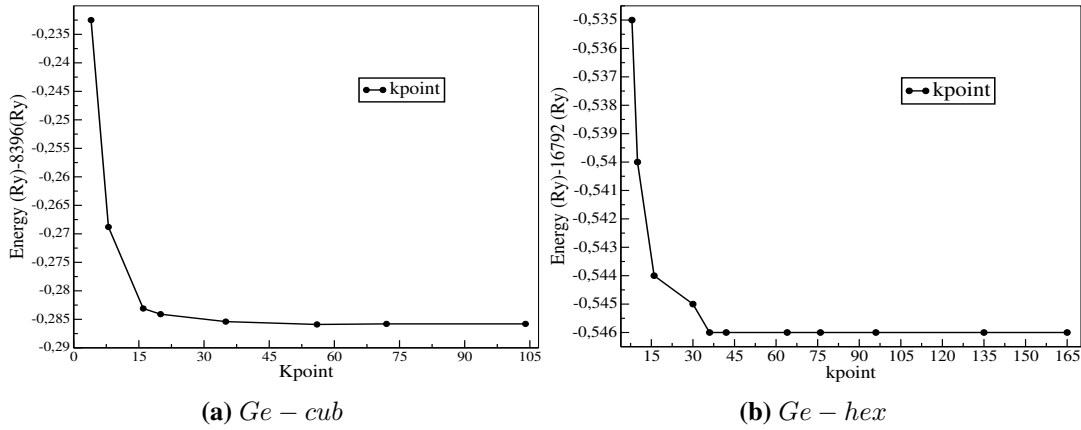
potentiel, la charge, et de faire la transformation de fourier rapides entre les deux espaces. Citons deux paramètres indispensables pour la bonne évaluation, au moins, des propriétés structurales et électroniques ainsi que le reste des propriétés physiques désirées:

1. le nombre de points utilisé dans le maillage de la zone de Brillouin  $K_{points}$ .
2. le paramètre  $R_{MT}K_{max}$ , représente le seuil minimum pour le paramètre de coupure  $K_{max}$  multiplier par le plus petit rayon de muffin-tin  $R_{MT}$  de l'atome le plus petit.

Par exemple, la figure IV.3 montre la variation de l'énergie totale du  $Ge - Cub$  en fonction de volume, en considérant les paramètres de calculs donnés par défauts dans le code de calcul,  $R_{MT}K_{max}=7$  et  $K_{points}=1000$  points dans la première zone de Brillouin réductible. Ce qui est perceptible sur la figure, c'est l'écart entre les valeurs calculées et le changement attendu de l'énergie totale du système (E) en fonction de volume (V) selon l'équation d'état E(V) [2]. Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre  $RK_{max}$  et le nombre de points  $K_{points}$  assurant la convergence de l'énergie totale du système, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre. Pour évaluer le nombre de  $K_{points}$  assurant la stabilité de convergence de l'énergie totale E de chaque structure étudiée, on a fixé en premier temps la valeur  $RK_{max}$  à 7 et on a fait varier le nombre des kpoints de 50 à 3000 pour les structures cubiques et hexagonales. L'énergie totale E est calculée pour chaque nombre de vecteur d'ondes choisi. Les courbes de la variation de E en fonction du



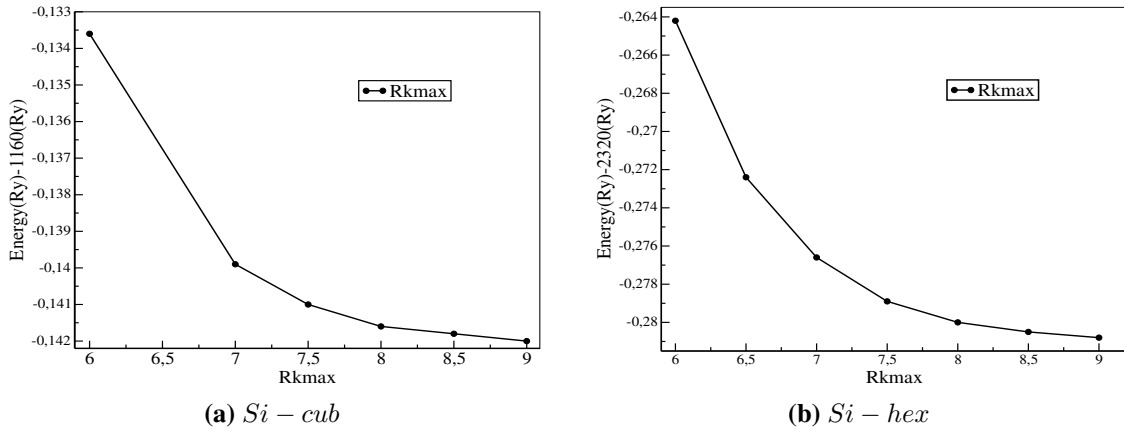
**Figure IV.4** – La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la première-zone de Brillouin irréductible pour (a) *Si - cub* et (b) *Si - hex*.



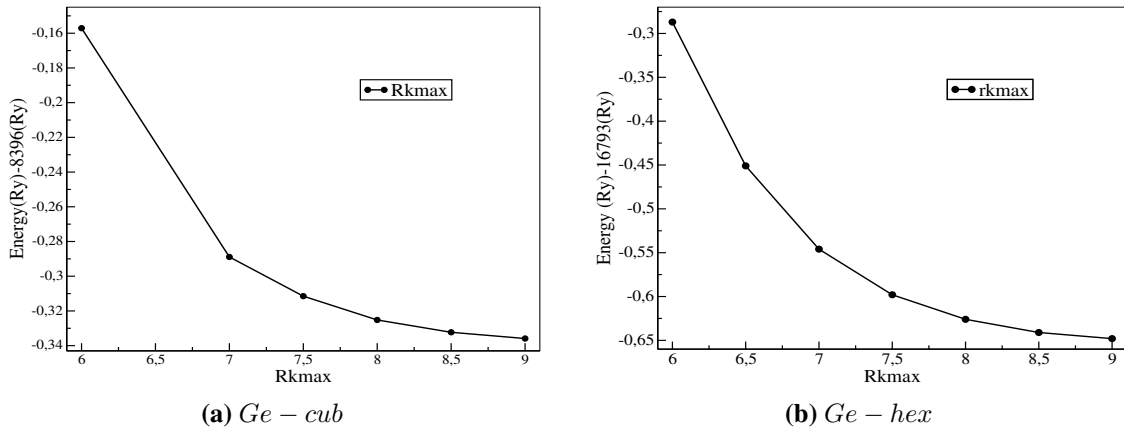
**Figure IV.5** – La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la première-zone de Brillouin irréductible pour (a) *Ge - cub* et (b) *Ge - hex*.

nombre des  $K_{points}$  pour chacune des structures sont reportées sur les figures IV.4 et IV.5. L'analyse des courbes  $E(K_{points})$  montre qu'une stabilité de convergence est atteinte pour un nombre de vecteurs d'onde représenté dans le tableau IV.1.

L'étape suivante consiste à fixer le nombre de  $K_{points}$  nécessaires pour chaque structure à la valeur préexistante et à modifier la valeur  $RK_{max}$  de 6 à 9 par pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale  $E$ . Les figures IV.6 et IV.7 représentent la variation de l'énergie  $E$  en fonction des valeurs de  $RK_{max}$ . Les graphiques  $E(RK_{max})$  nous montrent la convergence de  $E$  à  $RK_{max} = 8.0$  pour *Si - cub* et *Si - hex*, et  $RK_{max} = 9$  pour *Ge - cub* et *Ge - hex*. Tous les paramètres supplémentaires sont rapportés dans le tableau IV.1.



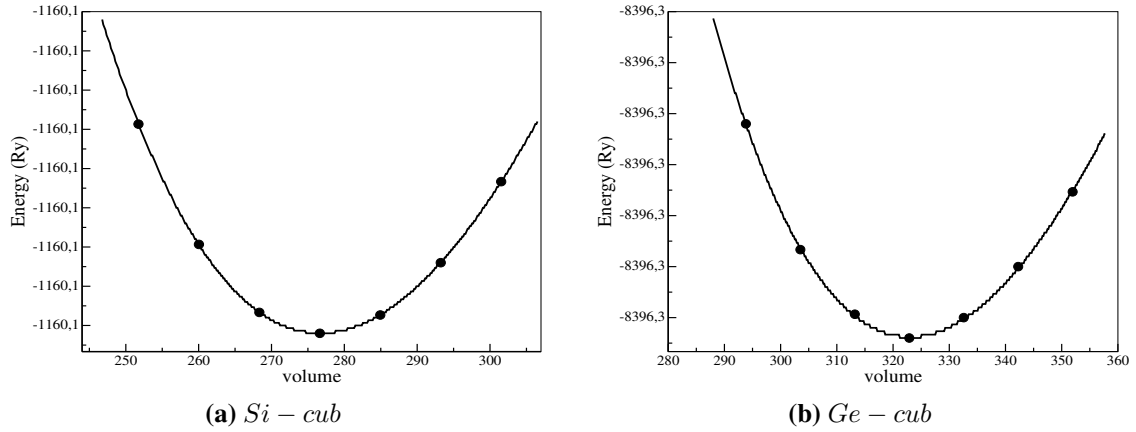
**Figure IV.6** – La variation de l'énergie totale en fonction de  $RK_{max}$  pour (a) *Si – cub* et (b) *Si – hex*.



**Figure IV.7** – La variation de l'énergie totale en fonction de  $RK_{max}$  pour (a) *Ge – cub* et (b) *Ge – hex*.

**Tableau IV.1** – Paramètres constitutifs utilisés par la méthode FP-LAPW.

Matériau	$RK_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}$
<i>Si – cub</i>	8	1000	2
<i>Si – hex</i>	8	1000	2
<i>Ge – cub</i>	9	1000	2
<i>Ge – hex</i>	9	1000	2



**Figure IV.8** – La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour (a) *Si - cub* et (b) *Ge - cub*.

## IV.2.2 Propriété structurale

Pour optimiser les propriétés structurales des composés, on a effectué un calcul de l'énergie totale en fonction du volume  $V$ , donc on varie le volume afin d'obtenir une courbe  $E = f(V)$ .

Pour déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compressibilité  $B$  et de sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression, la courbe  $E(V)$  obtenue sera ajustées par l'équation d'états de Birch-Murnaghan[2] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (IV.1)$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume à l'équilibre,  $B_0$  et  $B'_0$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

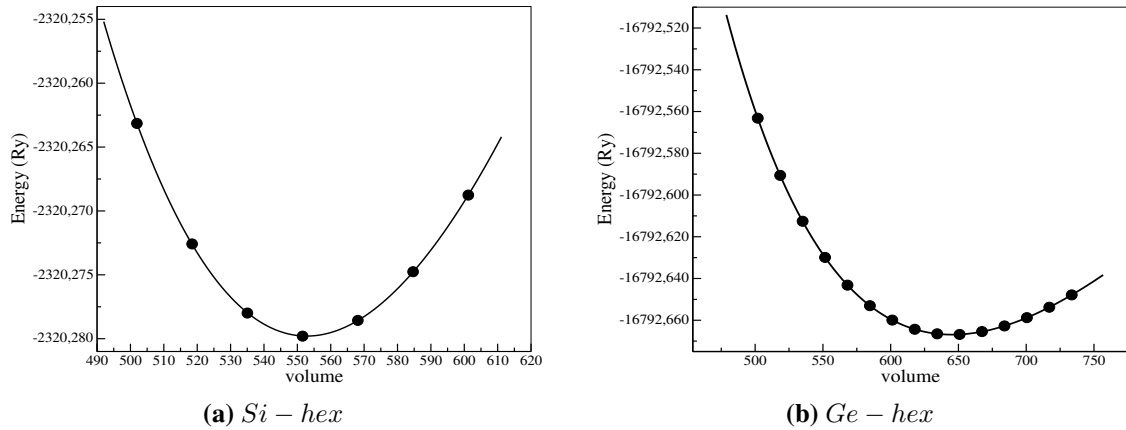
$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Pour les structures hexagonales, qui nécessitent un traitement supplémentaire, nous avons suivi la procédure suivante :

- Étape 01: minimisation de l'énergie totale en fonction du volume en gardant le rapport  $c/a$  fixe.





**Figure IV.9** – La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour (a) *Si* – *hex* et (b) *Ge* – *hex*.

**Tableau IV.2** – Paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour les composés *Si* – *cub* et *Ge* – *cub* par l'approximation GGA- PBE à l'équilibre.

Paramètres	<i>Si</i> – <i>cub</i>		<i>Ge</i> – <i>cub</i>	
	nos calculs	exp	nos calculs	exp
$a(\text{Å})$	5.473	5.43 <sup>1</sup>	5.763	5.65 <sup>2</sup>
$B(\text{GPa})$	88.8297	—	57.8385	—
$B'$	4.3012	—	4.9771	—

<sup>1</sup>Ref. [3];<sup>2</sup>Ref. [3]

- Étape 02: minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  en gardant le volume fixe à la valeur obtenue dans l'étape 01.
- Étape 03: Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le rapport  $c/a$  optimum obtenu précédemment.

Nous avons fait cette procédure deux fois et nous avons obtenu le même résultat pour  $c/a$ , avec la négligence des forces ( $5.10^{-2}$  Ry/u.a). La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE de chaque matériau est présentée dans la figure IV.9.

Les résultats obtenus pour les paramètres des réseaux, les modules de compressibilités et ses dérivées par rapport à la pression et la valeur  $c/a$ , sont rapportées dans les deux tableaux IV.2 et IV.3 et sont comparées aux données expérimentales.

**Tableau IV.3** – Paramètres des réseaux (a et c), le valeur c/a, module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour les composés  $Si - hex$  et  $Ge - hex$  par l'approximation GGA- PBE à l'équilibre.

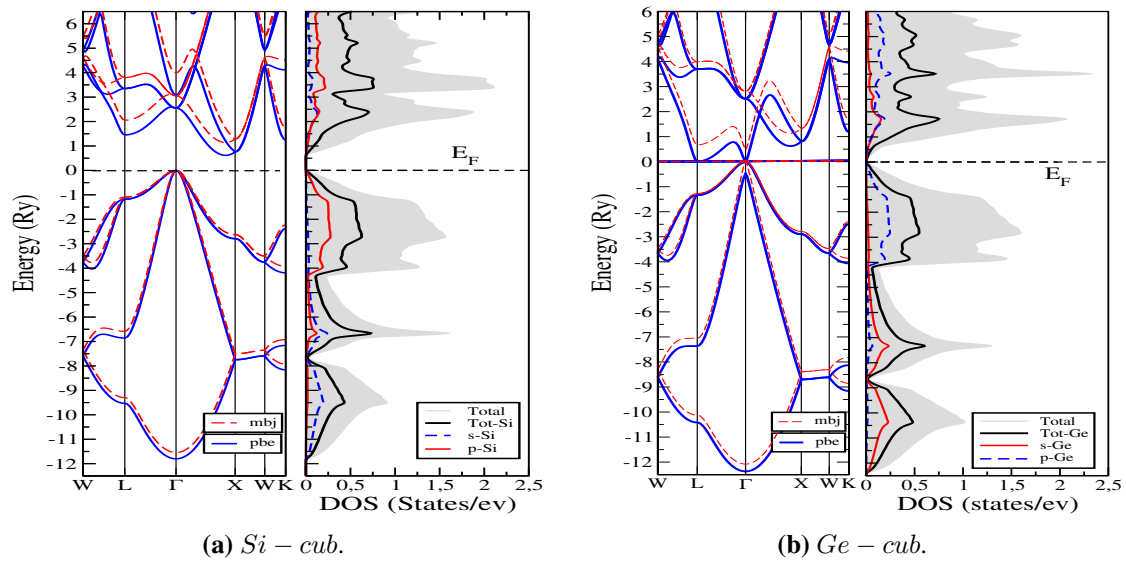
Paramètres	$Si - hex$		$Ge - hex$	
	nos calculs	exp	nos calculs	exp
a(Å)	3.85061	—	4.0605	—
c(Å)	6.36549	—	6.6954	—
c/a	1.652541	—	1.649773	—
$B(GPa)$	88.5726	—	59.2084	—
$B'$	4.1554	—	4.7322	—

### IV.2.3 Propriétés électroniques

Après la détermination des paramètres structuraux des structures cristallines (visées par notre étude) par l'optimisation de l'énergie totale de chaque système, nous avons calculé la densité d'états (DOS) des matériaux étudiés afin d'obtenir les propriétés électroniques, qui sont principalement représentées dans la nature de la conduction électronique de chaque matériau, conducteur ou isolant. Pour la nature semi-conductrice des matériaux, il faut connaître la valeur gap énergétique (bande interdite) qui sépare le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM). Pour les isolants, la VBM et la CBM sont séparées par un gap de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction, c'est la condition principale. Pour les semi-conducteurs, la VBM et la CBM sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Si on apporte cette énergie aux électrons (soit par un photon,  $E = h\nu$ , ou par une température  $T$ , de l'ordre de  $E = k_B T$ ), certains pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau. Si notre matériau est un semiconducteur, la DOS nous donne la valeur du gap énergétique ( $E_g$ ) et il est impérativement de passer au calcul de la structure des bandes d'énergie pour connaître la nature de ce gap.

#### IV.2.3.1 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états (DOS) électronique (DOS : Density Of States), définie comme le nombre d'états par unité d'énergie, décrit la répartition des états électroniques dans le système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, qui nous indique le comportement et les propriétés électroniques du système. Elle est



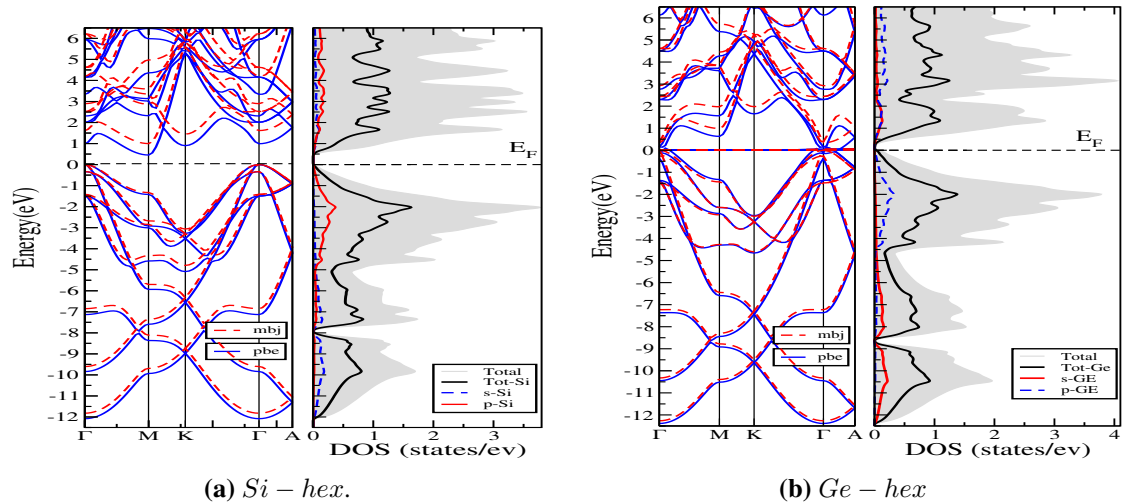
**Figure IV.10** – La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a) *Si – cub* et (b) *Ge – cub*.

directement liée à la structure de la bande d'énergie, permettant de comprendre la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les densités d'états totale et partielle de chaque matériau *Si – cub*, *Ge – cub*, *Si – hex* et *Ge – hex*, calculées par l'approximation GGA-PBE sont illustrées dans les figures IV.10 et IV.11. D'après ces figures, les matériaux ont le caractère isolant dont le niveau de fermi situé dans une région de la densité nulle (la bande interdite), pour *Si – cub* la bande interdite est dans l'intervalle [0 à 1.14] eV et *Ge – cub* dans l'intervalle [0 à 0.47] eV et pour la structure de *Si – hex* est entre [0 à 0.99] eV tandis que l'intervalle de bande interdite pour *Ge – hex* est compris entre [0 à 0.3] eV. Ces intervalles sont inférieurs à 6 eV donc les matériaux sont des semi-conducteurs. Les résultats de la densité totale montrent clairement la présence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdite, une dans la bande de valence et une entre la bande de valence et de conduction pour *Si* et *Ge* de structure cubique et hexagonale.

### IV.2.3.2 Structures des bandes

Les structures des bandes de chaque composé ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible (figures IV.10 et IV.11), en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. D'après Les figures, on remarque que les profils des courbes sont simi-



**Figure IV.11** – La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a) *Si* – *hex* et (b) *Ge* – *hex*.

**Tableau IV.4** – Les gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

Matériau	Direction	nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	TB-mBJ	Théo.	Exp.
si-cub	$\Gamma^V \rightarrow X^c$	0.623	1.148	0.47 <sup>1</sup> 1.17 <sup>1</sup>	1.14 <sup>2</sup>
Ge-cub	$\Gamma^V \rightarrow L^c$	0.0	0.475	0.0 <sup>1</sup> 0.85 <sup>1</sup>	0.67 <sup>2</sup>
Si-hex	$\Gamma^V \rightarrow M^c$	0.455	0.998	—	1.1 <sup>3</sup>
Ge-hex	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^c$	0.0	0.339	—	0.33 <sup>3</sup>

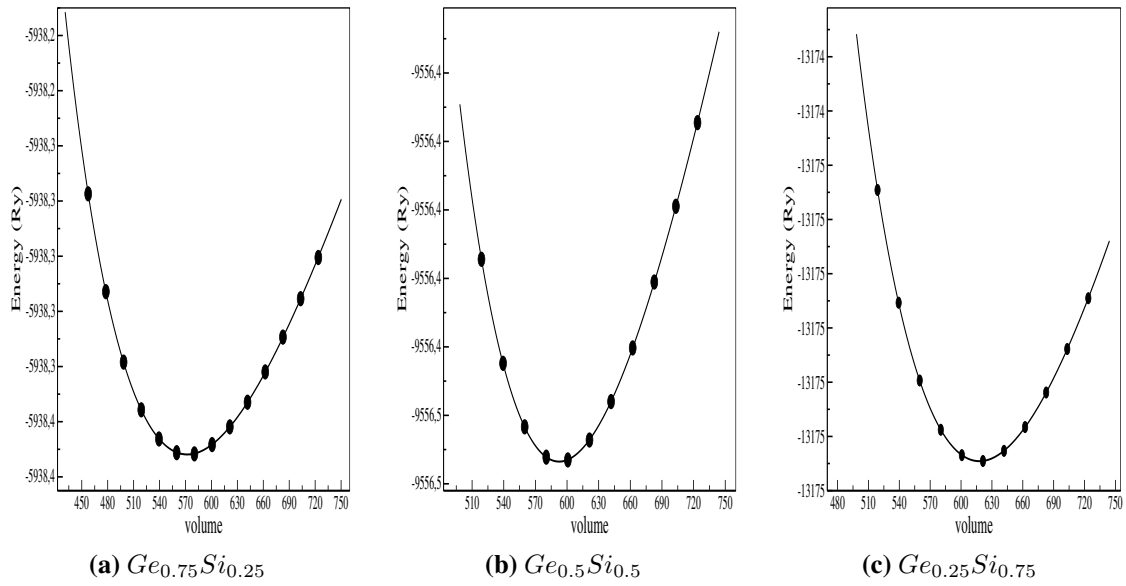
<sup>1</sup>Ref. [5], <sup>2</sup>Ref. [3], <sup>3</sup>Ref. [4].

lares pour les deux approximations, la seule différence apparaît au niveau des valeurs numériques des gaps.

Pour les trois composés (*Si* – *cub*, *Si* – *hex* et *Ge* – *cub*), on observe que le VBM se situe au point  $\Gamma$  ( $\Gamma^v$ ) et le CBM au point  $X$  ( $X^c$ ),  $L$  ( $L^c$ ),  $M$  ( $M^c$ ) respectivement donc ces trois composés possèdent un gap indirect. On remarque également que *Ge* – *hex* présente un gap direct, car le VBM coïncide, au point  $\Gamma$ , avec le CBM. Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculées sont rapportées dans le tableau IV.4.

### IV.3 Etude du composé binaire de $Ge_{1-x}Si_x$ hexagonale.

Pour étudier la variation de la bande interdite directe du *Ge* en dopant avec du *Si*, on fait varier la concentration du Si en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ pour le potentiel d'échange-corrélation.



**Figure IV.12** – La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour  $Ge_{1-x}Si_x$ .

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques. Pour faire le calcul de  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ), on utilise un supercellule contenant 4 atomes de  $Ge$ , on fait simplement à remplacer à chaque fois un, deux et trois atomes de  $Ge$  par un, deux et trois atomes de  $Si$ , respectivement. Dans ces conditions, toutes nos structures simulées ont la structure hexagonale. Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont :  $R_{MT} = 2$  Bohr pour chaque atome ( $Si$  et  $Ge$ ).

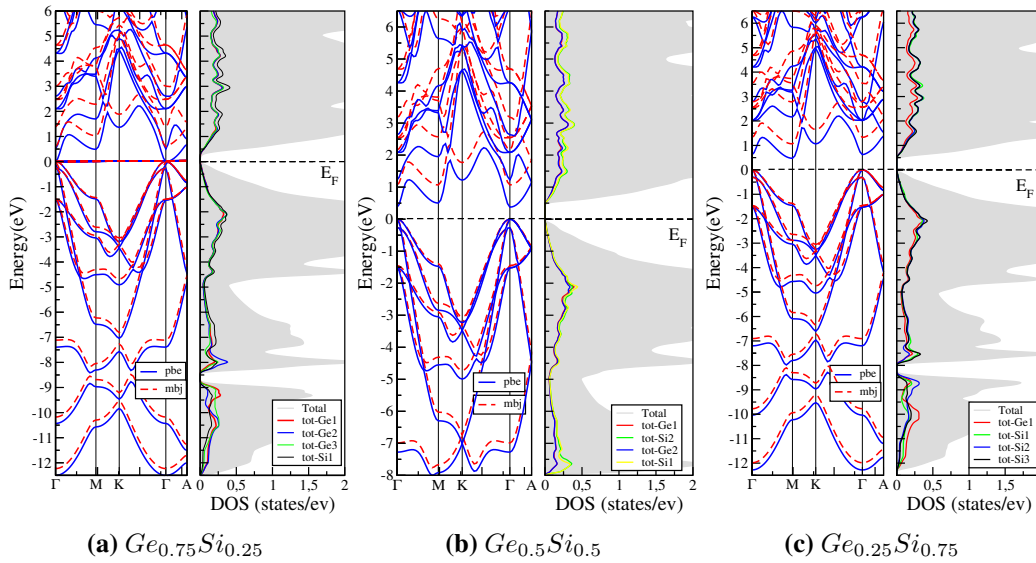
On a procédé de la même façon pour déterminer le nombre des  $K_{points}$  et le  $R_{kmax}$ . Les tests de convergence montrent que l'énergie converge pour le nombre des  $K_{points}$  égal à 1500 points et  $R_{kmax}$  égal à 9 pour toutes les concentrations. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre trois itérations consécutives, est inférieure à  $10^{-5}$ Ry /supercellule.

### IV.3.1 Propriété structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamentale des composés  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  sont déterminées de la même façon utilisées dans la première partie de l'étude, dont l'énergie totale est calculée pour plusieurs valeurs des paramètres de réseau et en ajustant les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Murnaghan [2]. La figure IV.12 montre la variation de l'énergie totale de nos composés en fonction de volume. Les résultats obtenus des paramètres de réseau à l'équilibre, les modules de compressibilité, leurs dérivées et le

**Tableau IV.5** – Paramètres des réseaux ( $a$  et  $c$ ), le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour les composés  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  calculées à l'état d'équilibre par l'approximation GGA-PBE.

Paramètres	Ge	$Ge_{0.75}Si_{0.25}$	$Ge_{0.5}Si_{0.5}$	$Ge_{0.25}Si_{0.75}$	Si
$a$ (Å)	4.0605	4.002	3.946	3.899	3.85061
$c$ (Å)	6.6954	6.601	6.511	6.439	6.36549
$c/a$	1.649773	1.649	1.650	1.650	1.652541
$B$	59.2084	66.187	73.600	80.506	88.5726
$B'$	—	4.781	4.745	4.497	—



**Figure IV.13** – La densité d'états totale (panneau droite) et la structure de bande (panneau gauche) pour (a)  $Ge_{0.75}Si_{0.25}$ , (b)  $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ , et (c)  $Ge_{0.25}Si_{0.75}$ .

rapport  $c/a$  pour les composés  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  sont illustrés dans le tableau IV.5.

### IV.3.2 Propriété électronique

Nous avons calculé la densité d'états (DOS) en utilisant l'approximation PBE-GGA pour les paramètres des réseaux d'équilibre. La figure IV.13 montre la densité d'états obtenues des composés  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  pour les concentrations  $x = 0.25, 0.5$ , et  $0.75$ . La densité d'états montre la présence des gap énergétiques au niveau de Fermi, donc ces composés présentent le comportement semi-conducteur. Pour plus de détails sur la nature de ce gap, on a calculé la structure des bandes de  $Ge_{1-x}Si_x - hex$  en utilisant les approximation PBE-GGA et TB-mBJ comme le montre la figure IV.13. On remarque que les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, la seule différence apparaît au

**Tableau IV.6** – Gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

matériau	direction	nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	TB-mBJ	thé	exp
$Ge_{0.75}Si_{0.25}$	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^c$	0.0	0.594	—	0.6 <sup>1</sup>
$Ge_{0.5}Si_{0.5}$	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^c$	0.375	1.068	—	0.96 <sup>1</sup>
$Ge_{0.25}Si_{0.75}$	$\Gamma^V \rightarrow M^c$	0.474	1.063	—	1.1 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ref. [4],

niveau des valeurs numériques des gaps. Les deux composés  $Ge_{0.75}Si_{0.25}$  et  $Ge_{0.5}Si_{0.5}$  présentent un gap direct. Pour le composé  $Ge_{0.25}Si_{0.75}$ , on observe que l'énergie maximale de la bande de valence située au point  $\Gamma(\Gamma^v)$  et l'énergie minimale de la bande de conduction située au point  $M(M^c)$  donc ce composé possède un gap indirect suivant la direction  $\Gamma^v-M^c$ . Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculées sont reportées dans le tableau IV.6

## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] . Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functional Theory, WileyVCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [2] Matteo Cococcioni, « L'approche LDA + U : une simple correction de Hubbard pour les états fondamentaux corrélés », Université de Minnesota.
- [3] C.Kittel, Physique de l'état solide, 7ed, Dunod, Paris, 1998.
- [4] Elham M.T. Fadaly, direct bandgap. Emission from hexagonal Ge and SiGe Alloy, [www.nature.com](http://www.nature.com) 08 avril 2020.
- [5] Fabien Tran and Peter Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 – Published 3 June 2009



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques de  $Si$  et  $Ge$  dans les structures cubique et hexagonale et de l'alliage  $Ge_{1-x}Si_x$  dans la structure hexagonale. L'étude a été réalisée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k, l'énergie d'échange corrélation est calculé selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBEsol), de plus le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) a été aussi appliqués pour améliorer les calculs électroniques de la structure de bande.

Nous avons étudié les propriétés structurales des semi-conducteurs, dans la structure diamant et hexagonale. Cette étude, basée sur l'approximation GGA, nous a permis de déterminer la valeur du paramètre cristallin, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  et le rapport  $c/a$  pour les structure hexagonales.

L'analyse de la densité d'états est importante pour la connaissance des propriétés électroniques ces composés et nous permettra de connaître la répartition et l'occupation des états électroniques par rapport au niveau de Fermi.

Nous avons appliqué la méthode TB-mBJ au calcul de la structure de bande de chaque composé observé expérimentalement, et nous avons fait une comparaison entre les fonctionnelles GGA et TB-mBJ. Nous avons trouvé que la méthode TB-mBJ donne des résultats soient en bon accord avec les résultats expérimentaux par rapport à la GGA à cause de l'utilisation de l'échange non-local dans l'approximation TB-mBJ qui cause l'augmentation de la largeur de gap d'énergie.