

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT ES-SCIENCES

Spécialité

Physique Energétiques

***Caractérisation des performances énergétiques
des systèmes thermo-photovoltaïques***

Présentée par

Melle MOUFOK SAMIRA

Jury

**Mr .SENOUCI. Khaled. Professeur Univ. Mostaganem .Président
Mr. KADI . Sid El Mahi Lamine. Professeur. Univ .Mostaganem. Encadreur
Mr. MADOURI . Djamel . Professeur. Univ Oran1. Examineur
Mr. SEBBANI. Mohamed . Professeur. Univ Oran1. Examineur
Mr. AMRANI . Bouhalouane. Professeur. Univ Oran1. Invité
Mr .DRISS KHODJA .Kouider. Professeur. Univ Oran1. Invité**

Année universitaire: 2019-2020

Dédicace

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant,
de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace
pour dépasser toutes les difficultés*

Je dédie mon travail à :

Mes Parents, mes sœurs et mes nièce

Lyna , Rania , Farah et Anas.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé aux laboratoires de physique des Matériaux du Professeur Driss Khodja de Université d'Oran du département de physique , sous la direction de Monsieur Professeur Bouhalouane Amrani. Je tiens à le remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie particulièrement mon Encadreur Monsieur Professeur Kadi Lamine Directeur de Recherche de laboratoire Energie, Environnement et Développement Durable Université de Mostaganem.

Je tiens à remercier vivement Mm Professeur Mebarki soraya et Dr Medina Souad et je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'il m'on apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

*Pour avoir accepté d'examiner ce travail, je tiens à exprimer mes sincères remerciement .
Aux membres du jury de cette thèse:*

Monsieur le Professeur Snouci Khaled de l'Université Mostaganem ,

Monsieur le Professeur Madouri Djamel de l'Université Oran1 ,

Monsieur le Professeur Sebbani Mohamed de l'Université Oran1.

Je souhaite remercier tous les membres de mon laboratoire pour leur soutien.

Sommaire

	Page
Remerciements	1
Introduction Générale	7
CHAPITRE I : THERMO-PHOTOVOLTAIQUE	
Introduction	9
1. Historique.....	9
2. Conversion thermo-photovoltaïque	10
3. Principe de la conversion d'énergie thermo- photovoltaïque.....	10
4. Les applications TPV	11
5. Les matériaux de cellule TPV	11
5.1. Les exemples des composants TPV..	12
5.1.1. Cellules en Ge.	12
5.1.2. Cellules en GaSb	12
5.2. Le système thermique	13
5.3. La Cellule thermo-photovoltaïque	13
6. Les sources thermiques pour la TPV.....	13
7. Le système optique.....	14
7.1. Les matériaux de l'émetteur.....	14
7.2. Les matériaux des filtres.....	15
8. Principe général du fonctionnement d'une cellule solaire.....	15
9. Les cellules thermo-photovoltaïques.....	16
10. Rendement d'un système thermo-photovoltaïque	16
11. Photovoltaïque	17
11.1. Principe de la conversion photovoltaïque.....	18
11.2. Effet photoélectrique et jonction PN	19
12. Comparaison entre la conversion thermo-photovoltaïque et la conversion photovoltaïque.....	20

CHAPITRE II: GENERALITES SUR LES MATERIAUX TeO_2 et FeS_2

II. Généralité sur les verres.....	23
II.1 Définition du verre.....	23
II.1.1 Élaboration de verre.....	23
II.1.2 Définition de l'état vitreux.....	24
II.1.3 Différents états de la matière	25
II.1.4 Les différentes catégories des verres	25
II.1.5 Les propriétés physiques du verre	26
II.1.5.1 les propriétés optiques	26
II.1.5.2. Propriétés électriques	27
II.2. Les polymorphiques.....	27
II.3. Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure	28
II.3.1. Le dioxyde de tellure	28
II.3.2. Les phases polymorphiques cristallisées	28
a. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	28
b. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\beta$	29
c. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	30
II. 4. Propriétés optiques.....	31
II.4.1 Introduction	31
II.4.2. Propriétés électroniques.....	32
II.4.3. Structures de bandes	33
II.5. Le pyrite	34
II.5.1. La pyrite dans l'environnement.....	34
II.5.2. Propriétés physiques, cristallographiques de pyrite (FeS_2).....	35
II. 5.2.1. Propriétés physiques	35
II.5.2.2. Structure cristallographique.....	35

CHAPITRE III : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.1. Introduction	38
III.2. Equation de Schrödinger	38

III.3. Densité électronique	39
III.4. Modèle de Thomas-Fermi	40
III.5. Approximation de Born-Oppenheimer.....	41
III.5.1. Approximation de Hartree	42
III.5.2. Approximation de Hartree-Fock.....	42
III.6. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	44
III.7. Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	45
III.7.1. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	45
III.7.2. Approximation de la densité locale (LDA)	46
III.7.3. Approximation du gradient généralisé GGA.....	48
III.7.4. Approximation du gradient EV-GGA(Engel et Vosko).....	49
III. 8. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	49
III.8.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	49
III.9. Avantages de la méthode LAPW	51
III. 10. Le code Wien2k.....	51
III.10.1 Déroulement du calcul	52

CHAPITRE IV : PROPRIETES STRUCTURALES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES

Partie .1.

IV1. Introduction.....	58
IV1.1. Méthode et détails de calcul.....	59
IV1. 2. Etude des propriétés structurales de TeO ₂	61
IV1.3. Les propriétés électroniques.....	65
IV1.3.1 Structure de bandes	65
IV1.3.2 Densité d'états.....	69
IV1.4 Propriétés optique.....	71

Partie .2.

IV2 . Introduction	81
IV2.1. Méthode de calcul	82
IV2.2. Propriétés structurales	83
IV2.3. Propriétés électroniques	84
IV2.4. Propriétés optiques	86
IV. Conclusion générale	87
Référence	89

Introduction Générale

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés des différentes phases de TeO_2 et du matériaux pyrite (FeS_2), Les matériaux semi-conducteurs à faible largeur de la bande interdite intéressent de plus en plus les applications thermo photovoltaïques, 'TPV'.

Le pyrite FeS_2 est un semi-conducteur à bande interdite directe de largeur 0.6 eV, il peut être utilisé comme couche absorbante dans une cellule thermo-photovoltaïque.

Les méthodes *ab-initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab-initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides.

Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Mais le développement incessant de l'outil informatique et la capacité des ordinateurs a permet de trouver des résultats qui ont été depuis peu de temps presque impossible de les obtenir.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend quatre chapitres.

Le chapitre 1 consacré à la conversion thermo-photovoltaïque et leur application.

Le chapitre 2 présente l'état de l'art sur notre sujet, est consacrée à la présentation des propriétés de TeO_2 et FeS_2 et leurs applications.

Le chapitre 3 nous exposons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec ses principes théoriques et les approximations faites, les différentes méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les différentes approches pour le traitement des électrons et le potentiel.

Les résultats et leurs discussions font l'objet de chapitre 4.

Après un bref rappel sur les détails de calculs, nous présentons les résultats théoriques obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques pour les deux matériaux : TeO_2 et FeS_2 et leur application sur les cellule thermo-photovoltaïques.

CHAPITRE I

THERMO-PHOTOVOLTAÏQUE

(TPV)

I Introduction

I.1 Historique

La simplicité et le haut rendement sont deux caractéristiques attirantes qui mènent beaucoup d'applications de la conversion thermo-photovoltaïque (TPV). Les seules parties du système à mouvement sont le ventilateur et la pompe qui peuvent être utilisées pour refroidir la cellule PV.

Les composants du système sont : la source thermique, l'émetteur, peut-être un filtre et la cellule PV. Ces composants sont des corps solides. En plus de la simplicité et le haut rendement, la conversion TPV peut être associée facilement à toute source thermique, l'origine de la technologie TPV revient à la fin d'année 1950 et le début de 1960.

La plupart des références citent l'inventeur de la technologie TPV, le Dr. Pierre Aigrain. Pendant une série de conférences, il a proposé un processus de la conversion d'énergie direct qui consiste en un émetteur radiant réchauffé par une flamme et un semi-conducteur photo-convertisseur. Dr. Donald L et Giovanni Mattarolo ont utilisé une lanterne de camping et une cellule solaire de silicium pour créer un dispositif TPV simple. Il a aussi suggéré des améliorations au système et il a estimé un rendement de la conversion de 5-10% pour cette nouvelle technologie [1-2].

Le thermo-photovoltaïque est une extension de la conversion photovoltaïque, initialement utilisée pour convertir le rayonnement solaire [1], au rayonnement thermique d'un corps chaud quelconque.

Aigrin et Nelson, Kolm en fit effectivement une présentation dans le cadre de cours qu'il dispensa en 1960 . Nelson, dans sa brève histoire du développement du TPV [3], relevant cependant l'incertitude qui plane sur la date et le lieu exacts de l'invention des systèmes TPV, est le premier à corriger cette information en reconnaissant sa primauté au système proposé par Kolm dans le même établissement où Aigrin donna ses conférences. Le système de Kolm utilisait des composants du commerce, une lampe de camping à gaz pour source thermique et une cellule en silicium. Il obtint en sortie une puissance de 1 watt électrique et proposa des améliorations qui permettraient d'atteindre un rendement de 10% Nelson .

Par ailleurs, les systèmes TPV ont reçu depuis le début des années 1990, grâce à la mise au point de convertisseurs photovoltaïques à bande interdite étroite particulièrement pertinents pour la conversion du rayonnement infrarouge, un intérêt croissant Nelson .

I.2 Conversion thermo-photovoltaïque

La conversion d'énergie thermo-photovoltaïque (TPV) est une conversion directe de la chaleur en électricité via des photons. Un système thermo-photovoltaïque de base consiste en un émetteur thermique et une cellule de diode photovoltaïque. La température de l'émetteur varie d'environ 900 ° C à environ 1300 ° C, bien qu'en principe les appareils TPV puissent extraire l'énergie de tout émetteur dont la température est supérieure à celle du dispositif photovoltaïque (formant un moteur thermique). L'émetteur peut être un morceau de matériau solide ou une structure spécialement conçue. L'émission thermique est l'émission spontanée de photons due au mouvement thermique des charges dans le matériau. Pour les températures TPV normales, ce rayonnement est principalement à des fréquences proche infrarouge et infrarouge. Les diodes photovoltaïques peuvent absorber certains de ces photons rayonnés et les convertir en porteurs de charge libres, c'est-à-dire en électricité.

I.3. Principe de la conversion d'énergie thermo- photovoltaïque

Le principe est illustré dans la figure 1. Les énergies des sources thermiques trouvées dans la figure 1 sont fournies à l'émetteur. La radiation de l'émetteur est dirigée vers la cellule photovoltaïque (PV), où elle est convertie en énergie électrique. Pour rendre le processus efficace, l'énergie des photons qui atteignent la cellule PV doit être plus grande que l'énergie de la bande interdite de cellule PV. Le système optique est accompli dans les manières suivantes :

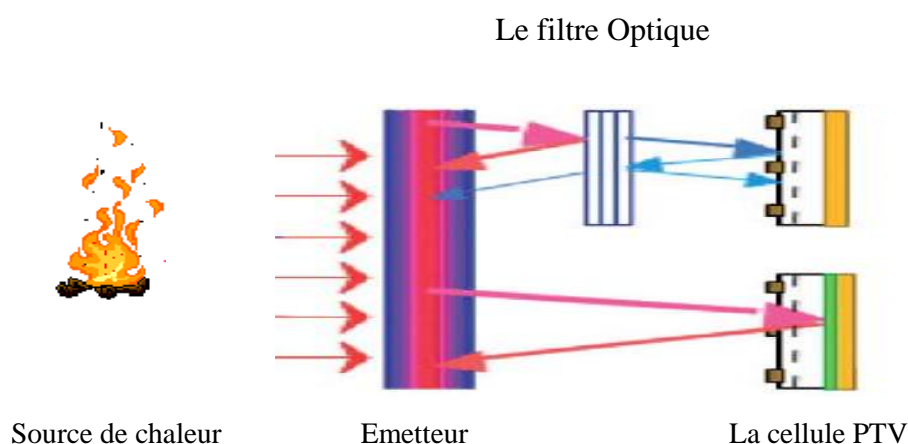


Figure 1 : Principe d'un générateur thermo-photovoltaïque avec filtre.

1. La chaleur est transformée en rayonnement IR par une surface émettrice, dans certains cas, pour améliorer l'efficacité du dispositif, un filtre est placé entre l'émetteur et la photodiode. Il réfléchit les photons qui ne correspondent pas à l'énergie de la cellule ce

qui empêche la surchauffe de la cellule, ainsi un minimum de rayonnement est perdu car les photons réfléchis servent à maintenir la température de l'émetteur.

2. Le rayonnement IR est converti en énergie électrique par une diode (cellule) photovoltaïque.

- **Les sources de chaleur:** utilisées pour les applications TPV ont des températures entre 1000 et 2200 °C et elles peuvent être très diverses, du brûleur à gaz aux réacteurs nucléaires. Les choix des autres éléments du dispositif TPV et son fonctionnement dépendent de la température de la source.
- **L'émetteur:** est la partie du système qui réalise la conversion de la chaleur en rayonnement infra rouge. Le spectre d'émission du récepteur doit s'accorder au mieux avec celui de l'émetteur afin d'avoir un bon rendement, mais aussi pour obtenir un rayonnement assez important pour récupérer une puissance significative à la sortie du système.

Les cellules TPV peuvent être équipées soit d'émetteurs à large bandes (carbure de silicium), soit d'émetteurs sélectifs en oxydes de terres rares : alumine, magnésie et spinelle de magnésie dopées Ni ou Co, métaux et composés intermétalliques réfractaires : Pt, Ir, W.

- **Le récepteur:** est une jonction pn dont la largeur de la bande interdite, E_g correspond à des longueurs d'onde infra rouges.

I.4 Les applications TPV

Les applications TPV existent avec une source thermique qui peut être [1]:

- ❖ Le soleil;
- ❖ La source nucléaire;
- ❖ Les matières combustibles;

I.5 Les matériaux de cellule TPV

Afin d'être efficace dans une application thermo-photovoltaïque, un matériau semi-conducteur doit avant tout être caractérisé par une largeur de bande interdite aussi faible que possible. Les valeurs usuelles sont de 1,44 eV pour le tellure de cadmium, 1,424 eV pour l'arséniure de gallium, ou encore 1,1 eV pour le silicium, ce qui est bien trop élevé puisque la majeure partie du spectre infrarouge échappe à la conversion en électricité par ce type de

matériaux. Des valeurs moitié moindres seraient nécessaires pour couvrir une fraction suffisante des longueurs d'onde infrarouges.

I.5.1 Les exemples des composants TPV

I.5.1.1 Cellules en Ge

Le germanium présente une largeur de bande interdite de seulement 0,66 eV, de sorte qu'il a très tôt été étudié quant à ses possibles applications thermo-photovoltaïques. Il n'a malheureusement pas tenu ses promesses en raison de la masse effective très élevée des électrons dans ce matériau et du courant d'obscurité qui réduit sensiblement la tension de sortie du composant.

De plus, il s'est avéré très difficile de passiver la surface du germanium, ce qui compromet fortement la possibilité de réaliser un jour industriellement des cellules thermo-photovoltaïques dans ce matériau.

I.5.1.2 Cellules en GaSb

L'antimoniure de gallium GaSb a été utilisé dès 1989 pour réaliser des cellules thermo-photovoltaïques[4] et demeure aujourd'hui encore la référence en la matière. GaSb est un semi-conducteur III-V de structure cristalline zinc-blende très utilisé dans le domaine thermo-photovoltaïque en raison de sa largeur de bande interdite de seulement 0,72 eV, ce qui lui permet de capter des photons sensiblement moins énergétiques que les composants photovoltaïques usuels. Ceci a permis de réaliser dès 1989 une cellule solaire GaAs/GaSb ayant un rendement de 35 %, ce qui constitua un record en la matière[4].

La réalisation de telles cellules en GaSb est assez simple, dans la mesure où des wafers en GaSb dopé N au tellure sont disponibles dans le commerce. Le dopage de type P peut alors être réalisé sur ces composants par diffusion en phase vapeur d'impuretés de zinc à environ 450 °C. Les contacts sont déposés à l'avant et à l'arrière par métallisation à travers des motifs gravés par photolithographie selon les techniques habituelles, avant traitement antireflet.

Les rendements actuels de ce type de cellules thermo-photovoltaïques avec un corps noir à 1 000 °C sont estimés autour de 20 %[5], pour un rendement limite théorique de 52 % dans cette configuration, ce qui signifie que des progrès sont encore réalisables.

I.5.2 Le système thermique

Il libère la chaleur nécessaire pour réchauffer l'émetteur. Dans un dispositif TPV, toutes les différentes sources thermiques sont utilisées pour fournir la chaleur (ex. le brûleur récupérateur, le concentrateur solaire et la réaction nucléaire).

I.5.3 La Cellule thermo-photovoltaïque

Une cellule thermo-photovoltaïque (TPV), comme une cellule photovoltaïque, convertit le rayonnement électromagnétique en électricité. Elle est constituée d'une jonction de deux semi-conducteurs dopés n et p. Les photons du rayonnement incident sur la cellule sont absorbés si leur énergie est supérieure à l'énergie de gap du matériau et créent des porteurs de charges électriques.

Ces paires électron-trou "photogénérées" sont ensuite séparées par le champ électrique qui existe dans la jonction, créant ainsi un courant appelé photocourant. Il se crée alors aussi une différence de potentiel aux bornes de la cellule, cette tension dépend de la charge externe que l'on met à ses bornes. Si la résistance est infinie, c'est la tension en circuit ouvert qui est récupérée aux bornes de la cellule, si la résistance est nulle c'est le courant en court-circuit qui est délivré au circuit externe. Entre ces deux extrêmes, il existe un point de fonctionnement qui maximise la puissance électrique fournie à la charge externe.

Cette technologie, conceptualisée par Pierre Aigrain et réalisée pour la première fois par Henry Kolm au MIT en 1956[6], est à présent activement investiguée de par le monde car elle permettrait d'élargir sensiblement le spectre de longueurs d'onde susceptibles d'être converties en électricité, et donc d'étendre les domaines d'application de l'énergie photovoltaïque. Elle se heurte néanmoins à des difficultés techniques qui limitent fortement le rapport de son efficacité énergétique à son coût de revient.

I.6. Les sources thermiques pour la TPV

Une particularité importante de la technologie TPV est la possibilité d'utiliser différentes source de chaleur pour réchauffer l'émetteur. La seule condition requise est que la température soit assez haute pour la conversion TPV; Cela fait que la TPV est une technologie flexible.

- La TPV alimenté de nucléaire est basée sur une source radio-isotope (général-purpose heat source, GPHS), elle est conçue pour les missions d'espace profondes.
- La TPV alimenté de biomasse est basée par exemple sur la combustion de bois.

- La TPV solaire, dans laquelle la radiation solaire est concentrée par un système optique.

I.7 Le système optique

Il est composé de l'émetteur, un filtre et un cadre réflecteur minimisant les pertes de la radiation entre l'émetteur et la cellule PV. La fonction du système optique est de convertir la chaleur de la source thermique en radiation et la transférer à la cellule.

Tous les systèmes optiques proposés au TPV sont composés par deux composants :

- a) **L'Émetteur:** il peut être un émetteur sélectif ou un émetteur à large bande. Le sélectif émet une bande étroite avec une émittance élevée dans la longueur d'onde correspondante au bande interdite de la cellule TPV, et une émittance basse dans la partie restante du spectre. L'émetteur large bande a une émittance élevée sur tout le spectre radiatif.
- b) **Le Filtre:** il transmet seulement les photons aux énergies plus grandes que l'énergie de la bande interdite de la cellule et reflète le reste de radiation à l'émetteur. Il peut être placé entre l'émetteur et la cellule, ou déposé directement sur la surface avant de la cellule.

I.7.1 Les matériaux de l'émetteur

Les matériaux de l'émetteur utilisés sont généralement des céramiques ou des métaux [1-2].

- a) Les matériaux les plus utilisés comme un émetteur de large bande est le carbure de silicium (Si-C) qui a une grande émissivité, autour de 0.9 sur le spectre entier. Ce matériau céramique résiste aux hautes températures (son point de fusion est 2700 °C) et a une haute conductivité thermique: les propriétés qui le rend un bon candidat pour les applications TPV.
- b) Une autre catégorie de matériaux céramiques utilisés pour le système optique est la série d'éléments de terre rare (série du lanthanide).
- c) Les oxydes de terre rares ont un très haut point de fusion (plus de 2400 °C) et de très bonnes propriétés spectrales.
- d) Les métaux sont considérés comme des émetteurs pour la TPV: ils présentent généralement une émissivité basse dans la région infrarouge et ont une très bonne résistance aux températures élevées.

I.7.2 Les matériaux des filtres

Dans les applications TPV, les filtres sont utilisés généralement pour refléter la radiation des longueurs d'onde qui sont plus longues que l'onde caractéristique de la cellule (les énergies inférieures à l'énergie de la bande interdite de la cellule) à l'émetteur. Initialement les filtres des TPV peuvent être divisés en quatre catégories différentes [2]:

- a) Le Verre du quartz est placé entre l'émetteur et la cellule, il agit comme un filtre absorbeur, il a une haute émittance pour $\lambda > 4\mu\text{m}$ et une haute transmittance dans l'intervalle de longueur d'onde inférieure à $4\mu\text{m}$. Par conséquent seulement une partie des photons d'énergies élevés arrivent finalement à la cellule. Généralement un verre du quartz est utilisé dans la TPV pour protéger la cellule de la chaleur de source. Le verre de quartz s'associe toujours avec un filtre sélectif.
- b) Les filtres du plasma sont basés sur les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO): ils consistent d'une couche de semi-conducteur fortement dopé déposé sur les cellules ou sur une substance diélectrique (ex. verre) et ont une région de réflectance similaires aux métaux et une région d'absorption basse similaire aux isolants. Ils sont mis en série avec les filtres passe-bas, ils forment un filtre tandem qui peut atteindre une très haute réponse spectrale (jusqu'à 83% avec une bande interdite de 0.52 eV).

I.8 Principe général du fonctionnement d'une cellule solaire

La conversion photovoltaïque est basée sur trois principes:

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

Par conséquent, une cellule solaire doit être composée d'un matériau absorbant ayant une bande interdite (gap) convenable dans la bande du spectre solaire (1-1.5 eV) afin de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique, donc de créer des charges électriques. Ces dernières doivent être séparées par un champ électrique permanent et indestructible, puis collectées au moyen d'une structure de collecte de faible résistance. Ces deux conditions (comme on va le constater plus loin dans ce chapitre) sont réunies dans les jonctions à semi-conducteurs dont la plus simple est l'homojonction P-N.

En effet, pour comprendre le fonctionnement de la cellule solaire, nous étudierons la physique du semi-conducteur et la structure de base d'une cellule solaire qu'est la jonction P-N.

I.9 Les cellules thermo-photovoltaïques

Les cellules thermo-photovoltaïques (TPV) sont à l'état solide des dispositifs semi-conducteurs de jonction PN qui font directement convertir la chaleur en énergie électrique. Plus précisément, les cellules TPV absorbent le rayonnement infrarouge émis par un élément chauffé et produisent l'énergie électrique au moyen de l'effet photovoltaïque. Les Cellules TPV sont les composantes essentielles de différents systèmes a proposé pour la production d'électricité à partir de plusieurs types de sources de chaleur y compris les processus de combustion, des radio-isotopes, la lumière du soleil concentrée et les réacteurs nucléaires.

Les recherches dans le domaine de la TPV ont commencé dans le début de 1960, mais le véritable avantage de l'approche TPV a été démontré dans le début de 1990. La modélisation théorique et semi-empiriques ont montré que la bande interdite des matériaux des cellules TPV d'une simple jonction optimale doit être de l'ordre de 0,4 -0,6 eV, ces cellules TPV désignées pour le fonctionnement avec un émetteur de corps noir où de corps gris à des températures de 1200 à 1500 K. Le germanium et le silicium sont les premiers matériaux à être suggérées et appliquées à la conversion TPV.

I.10 Rendement d'un système thermo-photovoltaïque

On présente ici un modèle simplifié pour le calcul du rendement d'un système thermo-photovoltaïque qui sera considéré par la suite pour comparer les systèmes avec différents émetteurs. Le rendement est donné par le rapport de la puissance électrique fournie par la puissance radiative incidente :

$$\eta = \frac{P_e}{P_r} \quad (\text{I.1})$$

La puissance radiative incidente par unité de surface est donnée par

$$P_r = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \varepsilon_{\lambda,\theta} I_{\lambda,\theta}(T_e) d\lambda d\theta \quad (\text{I.2})$$

où $\epsilon_{\lambda,\theta}$ est l'émissivité de l'émetteur et $I_{\lambda,\theta}(T_e)$ l'émittance du corps noir à la température de l'émetteur T_e . Pour le calcul de la puissance électrique, on effectue plusieurs hypothèses qui simplifient significativement le calcul :

- Tous les photons incidents sont absorbés;
- Chaque photon d'énergie supérieure à l'énergie du gap E_g donne naissance à une et une seule paire électron-trou;
- Toutes les paires électron-trou créées sont récupérées à une tension $V = E_g/e$ et contribuent à la puissance électrique finalement obtenue;
- Tout le rayonnement émis par la source est intercepté par le récepteur;

Selon les hypothèses précédentes, il suffit de déterminer le nombre de photons incidents ayant une énergie supérieure à E_g (qu'on appellera photons utiles) pour avoir le nombre d'électrons photogénérés et par la suite le courant et la puissance électriques. La densité de flux de photons utiles est donné par :

$$N = \int_0^{2\pi} \int_0^{\lambda_g} \frac{\epsilon_{\lambda,\theta} I_{\lambda,\theta}(T_e)}{(hc/\lambda)} d\lambda d\theta \quad (\text{I.3})$$

On obtient alors une densité de courant photogénéré

$$I_{ph} = eN \quad (\text{I.4})$$

et une puissance électrique par unité de surface

$$P_e = I_{ph}V \quad (\text{I.5})$$

I.11 Photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse [7].

Le scientifique français, Edmond Becquerel, fut le premier à découvrir en 1839 l'effet photoélectrique. Il a trouvé que certains matériaux pouvaient produire une petite quantité de courant sous l'effet de la lumière. Par la suite, Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (I.6)$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905.

I.11.1 Principe de la conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque aujourd'hui largement utilisée peut être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il passe une partie de son énergie par collision à un électron l'arrachant littéralement de la matière. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique au sein de la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique. Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique [8].

L'énergie produite par l'absorption d'un photon dans un matériau se traduit du point de vue électrique par la création d'une paire électron-trou. Cette réaction entraîne une différence de répartition des charges créant ainsi une différence de potentiel électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Le fait d'avoir associé deux types de matériaux pour créer une jonction permet de pouvoir récupérer les charges avant que ces dernières ne se soient recombinées dans le matériau qui redevient alors neutre. La présence de la jonction PN permet ainsi de maintenir une circulation de courant jusqu'à ses bornes. Le nombre de photons par unité de longueur d'onde est une donnée à connaître pour les applications photovoltaïques pour estimer l'énergie totale disponible. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de 650-670nm.

En effet, chaque matériau possède son propre gap énergétique (bande d'énergie interdite). Tout photon possédant une énergie inférieure à ce gap et arrivant à la surface du matériau n'aura pas assez d'énergie pour arracher un électron au matériau même s'il entre en collision avec un. Le courant produit par un capteur PV est donc beaucoup plus faible que la quantité de photons arrivant sur le matériau car plusieurs conditions doivent être réunies pour que réellement l'énergie d'un photon se traduise en courant (compatibilité du matériau avec les longueurs d'ondes du spectre solaire, énergie des photons à leur arrivée sur le matériau, probabilité de rencontre d'un photon avec un électron, incidence du rayonnement, épaisseur du matériau,...). De plus, un autre compromis doit être fait par le concepteur de capteurs PV. Si le gap du matériau est grand, peu de photons auront assez d'énergie pour créer du courant mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert sera grande et facilitera d'autant plus l'exploitation de l'énergie électrique. A l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes.

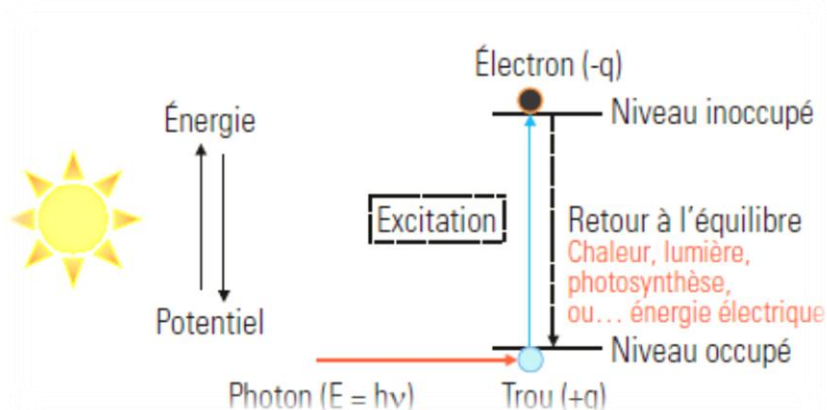


Figure 2 : Processus d'adsorption de la lumière dans un matériau.

I.11.2 Effet photoélectrique et jonction PN

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé avec un rayonnement de longueur d'onde appropriée (l'énergie des photons doit être au moins égale à celle du gap énergétique du matériau), l'énergie des photons absorbés permet des transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, générant ainsi des paires électron-trou, qui peuvent contribuer au transport du courant (photoconductivité) par le matériau lorsqu'on le polarise[9].

Si on illumine maintenant une jonction PN, les paires électron-trou qui sont créées dans la zone de charge d'espace de la jonction sont immédiatement séparées par le champ électrique qui règne dans cette région, et entraînées dans les zones neutres de chaque côté de la jonction. Si le dispositif est isolé, il apparaît une différence de potentiel aux bornes de la jonction (photo tension); s'il est connecté à une charge électrique extérieure, on observe le passage d'un courant alors qu'on n'applique aucune tension au dispositif. C'est le principe de base d'une cellule photovoltaïque [6].

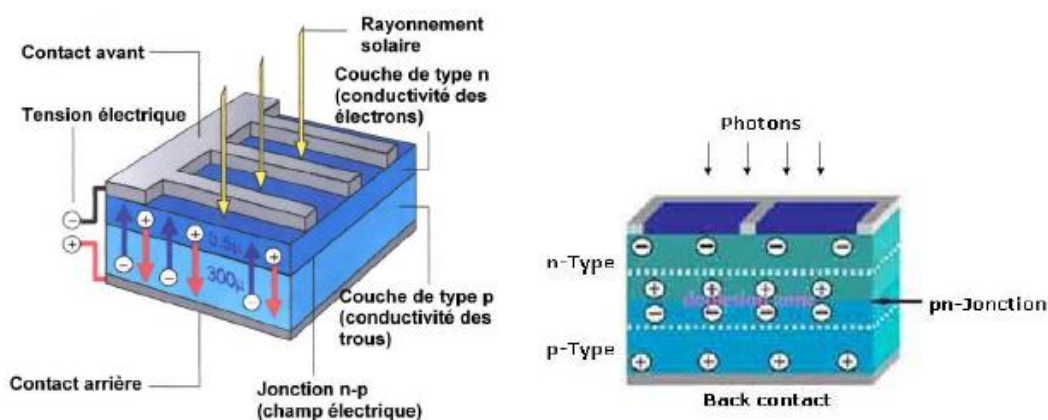


Figure 3 : Jonction P-N dans une cellule photovoltaïque [9].

I.12 Comparaison entre la conversion thermo-photovoltaïque et la conversion photovoltaïque

Le principe de la conversion TPV des radiations est le même que celui de la conversion PV. Dans le système PV la source de radiation est le soleil qui peut être supposé comme un corps noir avec une température autour de 6000K loin de la terre (approximativement 150×10^6 km). Dans la TPV la température de l'émetteur est très inférieure, mais la cellule photovoltaïque est placée beaucoup plus proche à ce dernier de quelques centimètres[2].

Le système optique de TPV est un des aspects clés pour le succès de cette technologie. Un autre aspect clé qui caractérise et rend la technologie TPV différente de PV, est la haute densité de la radiation. À cause de la grande distance entre la terre et le soleil et malgré la haute température du dernier, la radiation solaire incidente sur la limite de l'atmosphère externe de la terre a une densité de 0.135 W cm^{-2} qui devient 0.1 W cm^{-2} sur la surface de la terre à cause de l'absorption de la radiation par la vapeur d'eau, CO_2 et d'autres gaz.

Dans le dispositif TPV, cette valeur peut être de centaine de fois plus importante, puisque l'émetteur et la cellule sont séparés seulement par quelques centimètres. Selon la température de l'émetteur, la densité de la radiation de 30 W cm^{-2} peut être atteinte.

Par conséquent la puissance produit par le convertisseur TPV est supposée plus importante que celle d'un convertisseur PV normal.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES MATERIAUX

TeO₂ et FeS₂

II. Généralité sur les verres

II.1 Définition du verre

Le verre est un corps « mou », non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, presque toujours transparent et peut prendre de nombreuses formes.

Un matériau fragile et transparent, de coté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayon x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a pas aucune périodicité dans l'arrangement des atome. D'un point de vue structural, le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux[9].

Le verre peut être alors décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel. Par ailleurs, un verre est un matériau isotrope puisqu'aucune direction dans la structure n'est privilégiée.

II.1.1 Élaboration de verre

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

1. A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
2. A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.
3. A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide .

II.1.2 Définition de l'état vitreux

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T de la figure 1 [11]. En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_f) deux phénomènes peuvent se produire: pour un traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3).

Dans le deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans une gamme de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une courbe de la courbe de refroidissement qui correspond à la température de transition vitreuse, cette courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

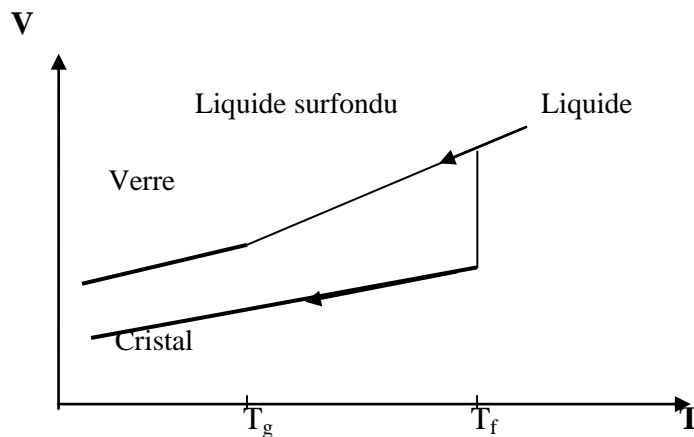


Figure 1: Variation thermique du volume spécifique V en fonction de la température T ; définition des températures caractéristiques.

T_g : température de transition vitreuse.

T_f : température de fusion.

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant, quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 1023.

II.1.3 Différents états de la matière

❖ Ordre et désordre

Dans la nature, la matière se trouve sous trois formes : gaz, liquide ou solide. Il y a deux classes principales des solides, cristallin et amorphe. Ce qui les distingue les uns des autres est l'arrangement de leurs motifs constitutifs. Les différences essentielles entre les états de la matière sont montrées sur la figure 2 :

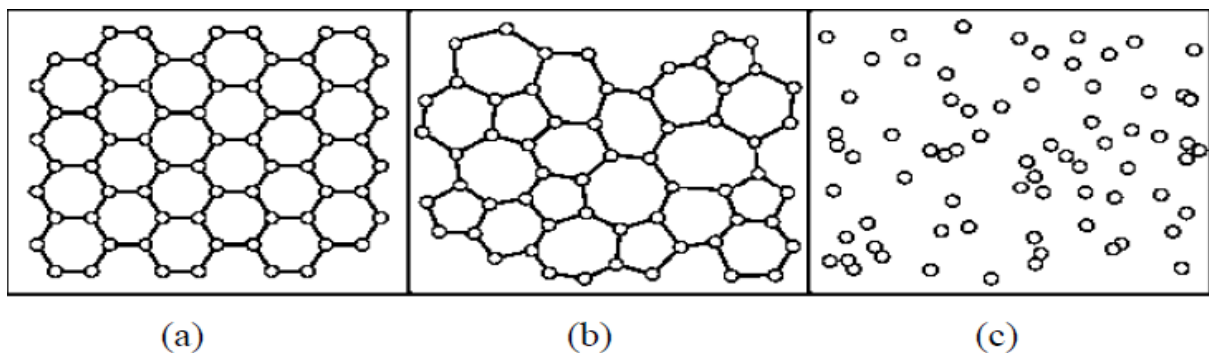


Figure 2 : Les arrangements atomiques dans (a) un solide cristallin, (b) un solide amorphe, et (c) un gaz

- ❖ Il y a désordre lorsque les particules formant la matière, atomes, molécules, ions, ont des positions indépendantes des positions des particules voisines (cas des gaz) (figure 2.c).
- ❖ Il y a ordre à courte distance lorsque la position d'une particule dépend de la position des particules voisines mais non de celles des particules plus lointaines .

II.1.4 Les différentes catégories des verres

a) Verre naturel

Bien avant l'homme, la nature a, dans de multiples circonstances créé des variétés vitreuses. Il convient de distinguer les verres naturels d'origine purement minérale de ceux qui sont issus de la matière vivante [12].

b) Verre artificiel

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique. dans ce qui suit nous passerons en revue les principaux type de verre en mentionnant leur caractéristique principal.

✓ Verre d'oxyde :

La grande majorité des verres comprend l'oxygène comme anion, lequel agit comme agent pontant dans les liaisons. La coordinence établie dépend du rapport des rayons cation : ion oxygène comme : verre de silice : SiO_2 , verre sodo calssique : SiO_2 , CaO , Na_2 , verres de borates SiO_2 , B_2O , Na_2O , verre de phosphate, verres de Germinâtes[13].

✓ Verre d'oxydes lourds :

Les verres d'oxydes lourds tels que GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , ont aussi des propriétés remarquables. Ils possèdent des indices de réfraction élevés et une large transmission dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 μm . Ils sont utilisés comme guide d'ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, ces oxydes sont utilisés comme matrice laser ou comme amplificateur optique[14].

II.1.5 Les propriétés physiques du verre

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconque tout on conservant sa transparence. Les propriétés physiques du verre définissent ses caractéristiques propres en tant que matériau, ces propriétés sont :

- ❖ Electrique ;
- ❖ Optique ;

II.1.5.1 Les propriétés optiques

Bien que transparent, le verre est un matériau qui n'est pas traversé intégralement par l'énergie lumineuse. La lumière incidente est décomposée en réflexion et diffusion sur les faces, une autre partie est absorbée et se transforme en chaleur, la lumière restante est transmise

a) Transmission optique

On peut considérer en général la transmission de la lumière comme la propriété la plus connue. Une substance quelconque est gênée pour transmettre la lumière à cause de l'interaction entre cette substance et l'énergie lumineuse , ce qui peut se produire dans le cas

des matériaux qui possèdent des électrons libres comme les métaux qui sont complètement opaques à la lumière.

La transmission optique représente le passage d'une partie d'un faisceau à travers un échantillon (lame de verre), le faisceau lumineux subit plusieurs phénomènes tels que la transmission, la réflexion, la diffusion et l'absorption. La transmission de la lumière est la propriété du verre la plus connue, et la plupart des emplois du verre dépendent de cette propriété.

b) Absorption

L'absorption est due à l'interaction matière-lumière qui peut se produire dans certain cas :

- ❖ S'il existe dans un matériau des électrons libres, l'interaction est maximale, les matériaux de ce type sont complètement opaques à la lumière (cas des métaux) .

- ❖ La lumière peut avoir une interaction avec d'autres électrons que les électrons libres. Dans ce cas, il faut une très grande énergie lumineuse, et par conséquent on retrouve dans le domaine de l'ultraviolet où le verre ordinaire devient complètement opaque. Il a été également montré que la température a une influence sur l'absorption du verre. Généralement le spectre d'absorption augmente avec la température[15].

II.1.5.2 Propriétés électriques

On dit qu'un corps est électriquement conducteur, si les électrons ou les ions libres dans ce corps permettent de circuler en assurant ainsi le transport du courant, au point de vue de leur structure. L'électronique est l'un des nombreux domaines d'application du verre, à cet effet les propriétés électriques du verre aux températures normales sont les plus souvent moins prépondérantes, tandis que les propriétés électriques aux températures élevées sont importantes.

II.2 Les polymorphiques

Polymorphe peut changer de forme ou d'aspect sans altération de ses fonctions et l'adaptation de morphe décrit plusieurs états possibles d'une seule propriété.

Le polymorphe ce qui peut développer les mêmes organes sous plusieurs formes, plusieurs morphes s'oppose à monomorphe ou désigne ce qui présente un polymorphisme.

II.3 Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure

II.3.1 Le dioxyde de tellure

L'atome de tellure est classé dans la famille de groupe V IA et de période 5 du tableau de classification périodique des éléments. La configuration de ses électrons de valence est la suivante : $5s^2 5p^4$.

Lorsque le degré d'oxydation de l'atome de tellure dans le composé TeO_2 est égal à IV, les électrons $5p^4$ interagissent avec des électrons des atomes d'oxygène pour former des liaisons chimiques tandis que la paire électronique $5s^2$ reste inerte. Dans les composés $\text{Te}^{\text{IV}} \text{O}_2$, l'activité stéréochimique de la paire libre du tellure engendre des polyèdres TeO_4 qui adoptent une forme de disphénoïde figure 3.

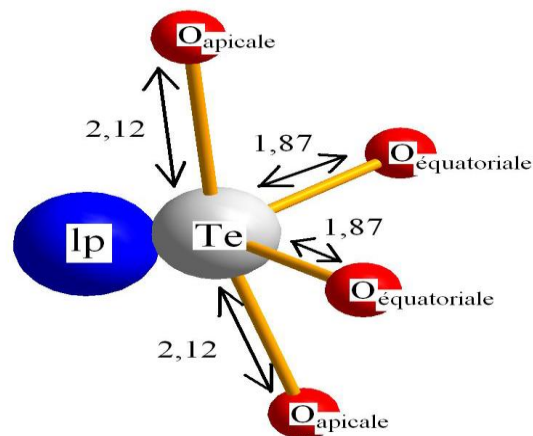


Figure 3 : Disphénoïde TeO_4 dans la phase $\alpha\text{-TeO}_2$ “lp” désigne la paire électronique libre de l'atome de tellure. Les distances affichées sont données en Å.

I.3.2 Les phases polymorphiques cristallisées

Les variétés polymorphiques actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural sont :

a. La phase $\alpha\text{-TeO}_2$

La structure de la figure.4, de la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$, seule variété thermodynamiquement stable, a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [16] et fut ensuite affinée dans les études ultérieures [17, 18]. La dernière étude en date, menée par Thomas en 1988 [19], donne les positions atomiques affinées les plus justes. La phase paratellurite cristallise dans un système quadratique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : le groupe d'espace $P4_12_12$; $a = b = 4,8082 \text{ \AA}$ et $c = 7,6120 \text{ \AA}$.

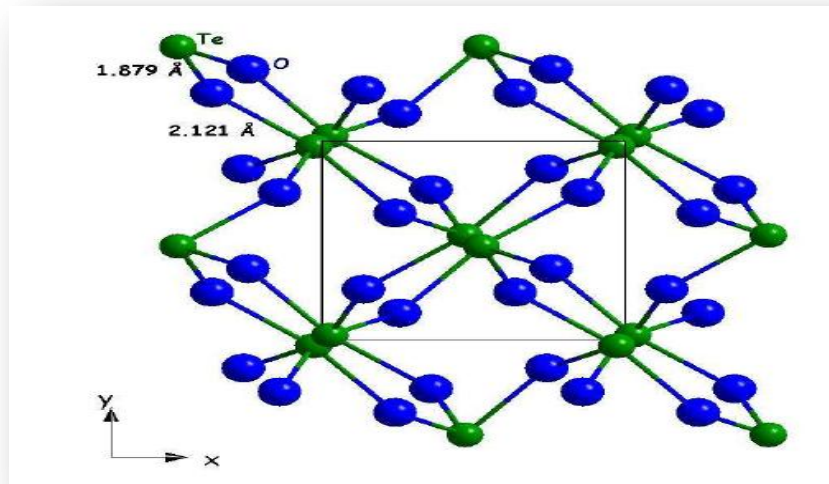


Figure 4: Projection de la structure de la phase paratellurite α - TeO_2 selon le plan XOY.

b. La phase β - TeO_2

C'est la forme naturelle du dioxyde de tellure, qui se transforme de manière irréversible en variété α à 600 °C. Le polymorphe β - TeO_2 sur la figure.5, cristallise dans un système orthorhombique avec l'espace groupe Pbc_a et les paramètres de la cellule:

$a = 12,035 \text{ \AA}$, $b = 5,446 \text{ \AA}$ et $c = 5,607 \text{ \AA}$ [20].

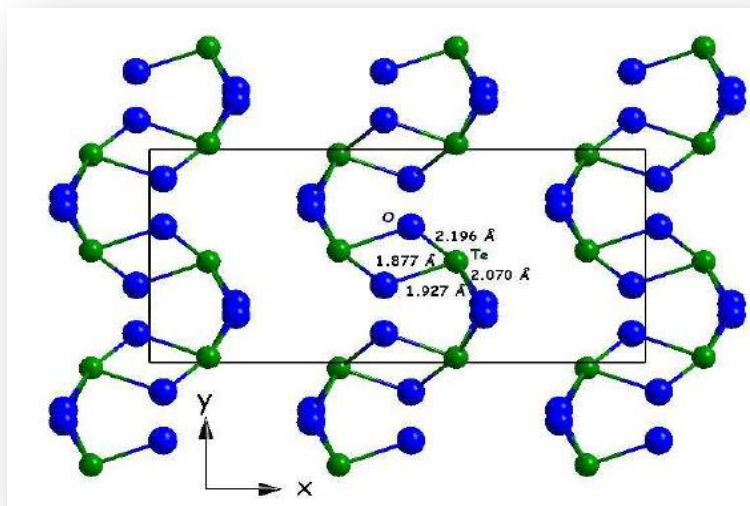


Figure 5: Projection de la structure β - TeO_2 selon le plan XOY.

c . La phase γ -TeO₂

Le polymorphe métastable γ -TeO₂ a été découvert au laboratoire SPCTS en 1999. Le polymorphe γ -TeO₂ sur la figure.6, est caractérisé par orthorhombique système (groupe d'espace P 2₁ 2₁ 2₁) avec Z = 4 TeO₂ par unité de cellule et paramètres de la cellule: a = 4,898 Å, b = 8,576 Å et c = 4,351 Å [21].

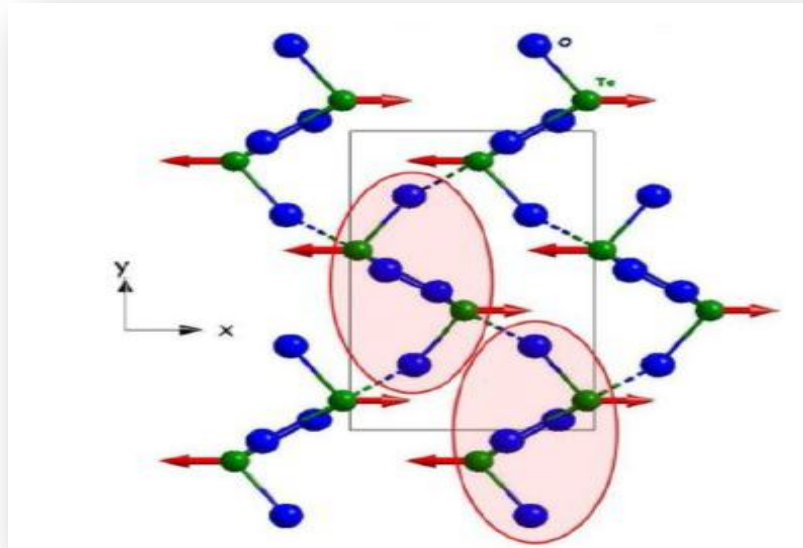


Figure 6: Projection de la structure paratellurite γ -TeO₂ selon le plan XOY.

Les caractéristiques cristallographiques relatives à l'ensemble des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure dont l'existence est bien établie sont répertoriées dans le tableau.1.

Variété	Symétrie	Paramètre cristallins(Å)	Réf
Paratellurite α	Quadratique P4 ₁ 2 ₁ 2	a=b=4.8082 c=7.612	[22]
β tellurite	Orthorhombique Pbca	a=12.035 b=5.464 c=5.607	[23]
γ	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=4.898 b=8.576 c=4.351	[24-25]

Tableau-1: Caractéristiques cristallographiques des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.

II. 4 Propriétés optiques

II.4.1 Introduction

L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se réaliser en étudiant sa réponse à différentes sollicitations extérieures. Expérimentalement, lorsque l'excitation est électrique, nous parlons d'électroluminescence, lorsqu'elle est optique, nous parlons de photoluminescence et lorsqu'elle est réalisée en bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons nous parlons de cathod-luminescence. Dans ce qui suit nous allons particulièrement s'intéresser à la réponse d'un système au rayonnement lumineux et voir les propriétés optiques qui en résultent. Cette étude sera orientée vers deux axes :

- Premièrement : étude d'une excitation par un champ électrique au niveau de la bande de valence.
- Deuxièmement : étude d'une excitation des électrons du cœur de l'atome.

La première étude nous permettra de déterminer l'énergie du gap d'un matériau donné ainsi que l'évolution du gap en introduisant des impuretés, et de comprendre l'interaction électron photon au sein du semi-conducteur, et faire une étude générale sur les propriétés optiques.

La 2ème étude nous permettra d'avoir des renseignements sur l'environnement de l'atome : moment orbital, moment spin, état de valence...

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives) figure .7.

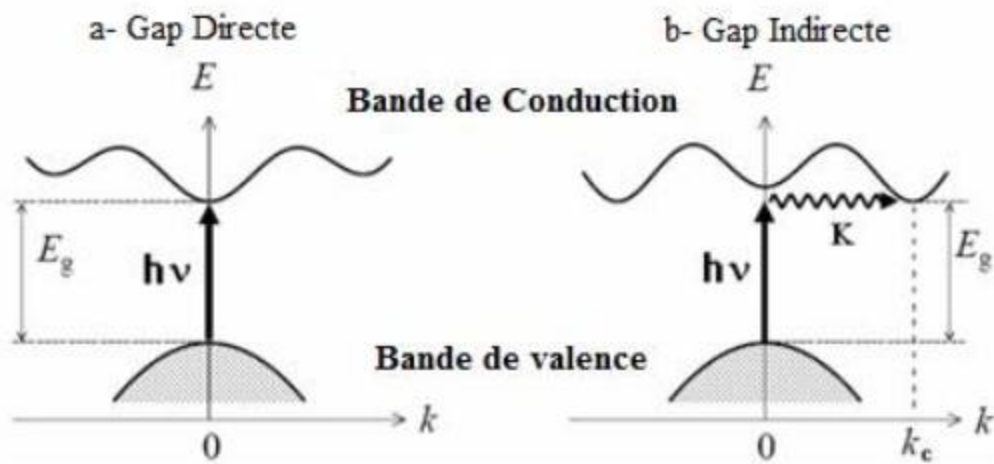


Figure 7 :Transitions inter bandes a) Gap directe b) Gap indirecte [26].

II.4.2 Propriétés électroniques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. la bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [27].

Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence (voir figure .7).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité figure (8,9). [28].

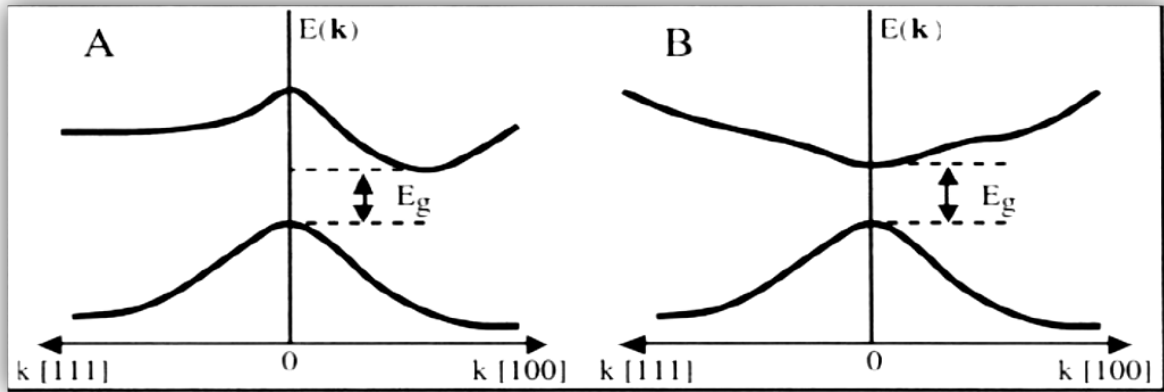


Figure 8 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct[29].

La plupart des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point k de la zone de Brillouin.

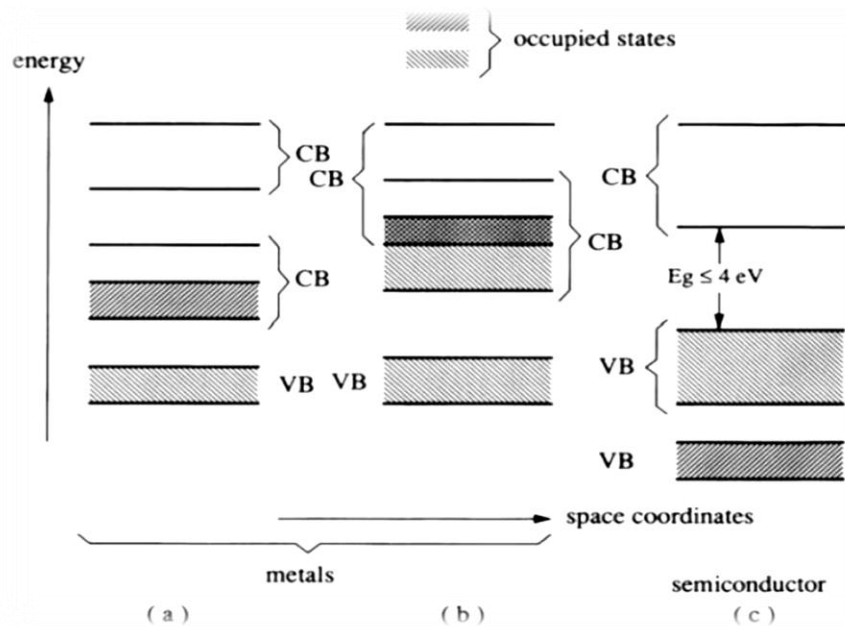


Figure 9 : Bandes d'énergies pour les matériaux (a ,b),semi-conducteur(c).

II.4.3 Structures de bandes

Comme on l'a vu précédemment, dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de K . Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque . En calculant les orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de points K le long de trajets passant par ces points et axes de haute symétrie dans la ZB, on obtient une bonne représentation de la

structure de bandes du système étudié . De nombreux exemples de structures de bandes calculées à l'aide de la DFT seront présentés durant ce travail.

II.5 Le pyrite

II.5.1 La pyrite dans l'environnement

Nom et composition	Structure cristallographique, groupe d'espace et paramètres de maille	Stabilité T°max de stabilité	Localisation géologique
Pyrite FeS ₂	Cubique Pa3 ; a=b=c=5.42Å	Stable 742°C	Roches ignées, sédimentaires

Tableau 2: regroupe la composition de FeS₂

La pyrite FeS₂ est le sulfure de fer le plus abondant et le plus stable dans l'écorce terrestre .

Le Tableau 2, regroupe sa composition, sa structure cristallographique, sa stabilité en fonction de la température ainsi que sa localisation géologique.

Les atomes de fer (II) forment un réseau cubique face centrée. Les atomes de soufre sont associés en doublets disulfures S₂²⁻ et se trouvent au milieu des arêtes et au centre du cube.

La maille élémentaire est formée de 4 molécules de FeS₂. Chaque atome de fer est au centre d'un octaèdre déformé constitué par 6 atomes de soufre et chaque atome de soufre, au centre d'un tétraèdre déformé constitué de 3 atomes de fer.

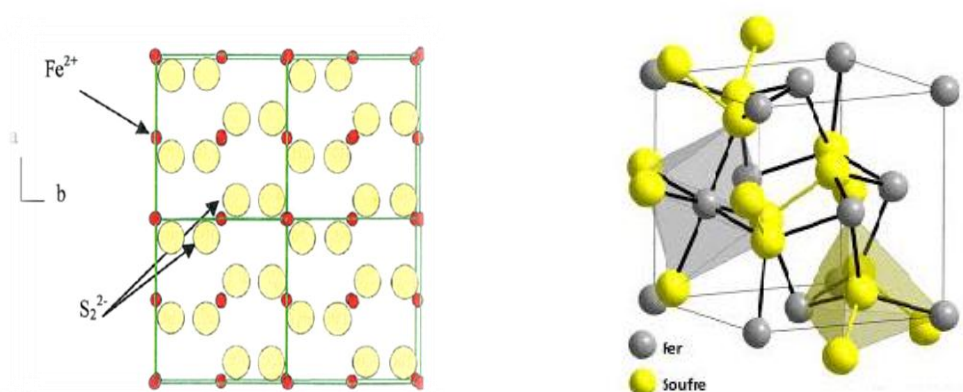


Figure 10: Structure cristallographique de la pyrite (FeS₂).

II. 5.2 Propriétés physiques, cristallographiques de pyrite FeS₂

II. 5.2.1 Propriétés physiques

La couleur de la pyrite, couramment jaune laiton avec un vif éclat métallique.

La susceptibilité magnétique de la pyrite est très faiblement positive, elle ne possède pas de moment magnétique mais une légère composante paramagnétique fonction de la température.

Les propriétés semi-conductrices de la pyrite sont variables et dépendent de la teneur et de la nature des impuretés métalliques. Un excès de cations métalliques (fer et / ou impuretés) confère au minéral une semi-conductivité de type p et un défaut d'atomes de fer, une semi-conductivité de type n. Les pyrites sédimentaires sont de type n et les pyrites hydrothermales, plutôt de type p.

Les impuretés ou défauts métalliques créent une anisotropie optique observée sur un grand nombre de pyrite.

II.5.2.2 Structure cristallographique

La pyrite cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Pa3, de type NaCl) et présente une hémicubie centrée (Figure 11(a)).

La maille élémentaire, de paramètre $a_0 = 5,407 \text{ \AA}$ et de volume $V = 159 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ est formée de quatre entités FeS₂.

Les atomes de fer occupent les sommets du cube et le centre des six faces (Cubique Faces Centrées). Les atomes de soufre sont associés en doublets disulfures (S_2^{-2}) et sont situés au milieu des arêtes.

La liaison S-S (2,177 Å, Brostigen, 1969) est une liaison covalente (Vaughan, 1978) alors que la liaison S-Fe, légèrement plus longue (2,262 Å), possède un léger caractère ionique. Chaque atome de fer est entouré de six dimères de soufre dans une configuration octaédrique déformée (figure 11 (b)).

Chaque atome de soufre possède comme plus proches voisins trois atomes de fer et un atome de soufre, dans une configuration tétraédrique déformée (figure 11).

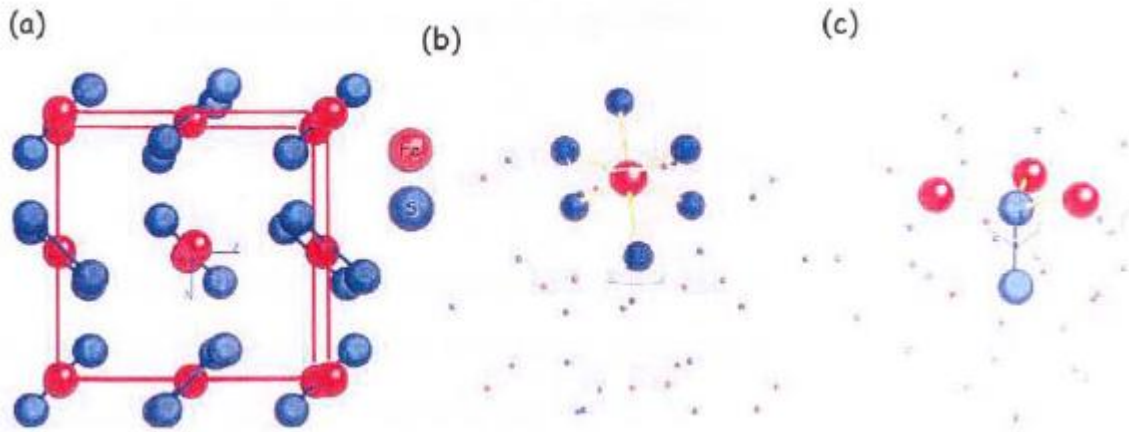


Figure 11 : (a) Structure cristallographique d. la pyrite (Pa3. $a = b = c = 5,407 \text{ \AA}$).
(b) Coordination de l'atome Fe (configuration octaédrique déformée).
(c) Coordination de l'atome S (configuration tétraédrique déformée).

CHAPITRE III

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

III.1 Introduction

Les méthodes de premiers principes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système et nous donnent des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques.

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes approximatives de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

Actuellement, l'amélioration des schémas théoriques et le développement rapide des moyens de calcul ont permis l'étude de nombreux systèmes par les méthodes de DFT. On présente ci-après, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail.

III.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrodinger (1887-1961) [30], appelé depuis équation de Schrodinger, et qui s'écrit:

$$H\psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{III-1})$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire et ψ la fonction d'onde. Les deux premier termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons(indexés i) et des A noyaux atomiques(indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction: électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrodinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born(1882-1970) et Robert Oppenheimer(1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrodinger [31]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie cinétique peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être

considéré comme une constante (E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors:

$$H\psi = \left[-\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi = E\psi \quad (\text{III-2})$$

De manière à alléger les notation, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit des lors sous une forme plus condensée:

$$H\psi = [T + V_{\text{ext}} + U]\psi = E\psi \quad (\text{III-3})$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrodinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est les cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

III.3 Densité électronique

La probabilité de trouver un électron, parmi les N électrons du système, dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} s'exprime comme:

$$n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{III-4})$$

ou $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique au point \vec{r} , définit comme:

$$n(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (\text{III-5})$$

La densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes:

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{III-6})$$

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{III-7})$$

III.4 Modèle de Thomas-Fermi

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statique d'approximation de la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée est le postulat que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume h^3 . Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'impulsion jusqu'à l'impulsion de Fermi p_f :

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi p_f^3(r) \quad (\text{III-8})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{III-9})$$

La résolution de cette équation en p_f et la substitution de p_f dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique:

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r \quad (\text{III-10})$$

De cette manière, il a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent elles aussi être exprimées en fonction de la densité électronique:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III-11})$$

Bien que cela soit une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle énergie d'échange fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984)[32]. Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toute fois être améliorée en y ajoutant la

correction proposée en 1935 par Carl von Weizsacker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité électronique dans l'expression de la fonctionnelle énergie cinétique[33]:

$$T[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (\text{III-12})$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'état des éléments chimiques [34] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire[35].

II.5 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [36], et Du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. On peut donc traiter la molécule en séparant les mouvements des électrons et des noyaux. Cette idée a d'abord été émise par Born et Oppenheimer dans le cas d'une molécule diatomique.

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

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{III.13})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{III.14})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (III-14) dont les premières sont celles de Hartree [37] et Hartree-Fock [38] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises.

Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III.5.1 Approximation de Hartree[39],[40]

L'approximation de Born-Oppenheimer considère un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire un système d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps; un problème qui est impossible à résoudre. Par conséquent, on a besoin d'une autre approximation: L'approximation des électrons indépendants qui consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen créé par les (N-1) électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

II.5.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode couramment utilisée dans les méthodes de chimie quantique, et constitue souvent la première étape de tout calcul *ab-initio*. L'approximation de Hartree-Fock est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange.

L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que, toute fonction d'onde pour un système donné, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules.

Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_1) \end{vmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

Ψ représente la fonction d'onde d'un système à n électrons dans la représentation spin-orbite. Interchanger deux électrons revient à permuter deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a pour conséquence le changement de signe de Ψ .

Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister. Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_i(r)$ sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien \hat{H} des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{\text{ext}}(\vec{r}) + U_{\text{H}}(\vec{r}) + U_{\text{X}}(\vec{r})\right)\Psi_i(r) = E\Psi_i \quad (\text{III.15})$$

Où $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $U_{\text{H}}(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree :

$$U_{\text{X}}(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \Psi_i^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r})\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{III.16})$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' . La différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange.

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation (III.15), nous procédons de la manière suivante:

- a) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $U_{\text{H}}(\vec{r})$ et $U_{\text{X}}(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- b) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'ou les termes $U_{\text{H}}(\vec{r})$ et $U_{\text{X}}(\vec{r})$ sont réévalués.
- c) Nous réitérons ce processus jusqu'à ce que nous obtenions un jeu de fonctions mono

électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire. Finalement, nous calculons l'énergie totale et nous ajustons la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

- d) L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{H}} + E_{\text{x}} \quad (\text{III.17})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs *ab-initio*. Ce dernier terme qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Khon-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (Density Functional Theory).

III.6 Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. basée sur les deux théorèmes :

Théorème 1 :

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

Théorème 2 :

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel:

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.18})$$

Pour trouver ρ_0 correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser $E(\rho)$ avec la condition

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$$

$$\frac{d}{d\rho} \{E(\rho) - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3r\} = 0 \quad (\text{III.19})$$

En principe le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules :

$$\int n(\vec{r}) d^3 = Ne$$

A ce stade, la DFT permet de reformuler le problème mais ne peut pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $E_{HK}[n]$ avec :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \quad (\text{III.20})$$

III.7 Approximations utilisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

III.7.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit succès à l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965.[41] cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équation de Schrodinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn - Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (\text{III-21})$$

Celles-ci doivent être résolues numériquement selon un processus itératif (figure III 1).Pour cela, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle

recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT[42]. Dans le premier type d'approximations, celles-ci sont purement conceptuelles et concernent l'interprétation à donner aux valeurs propres E_i obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre technique et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs.

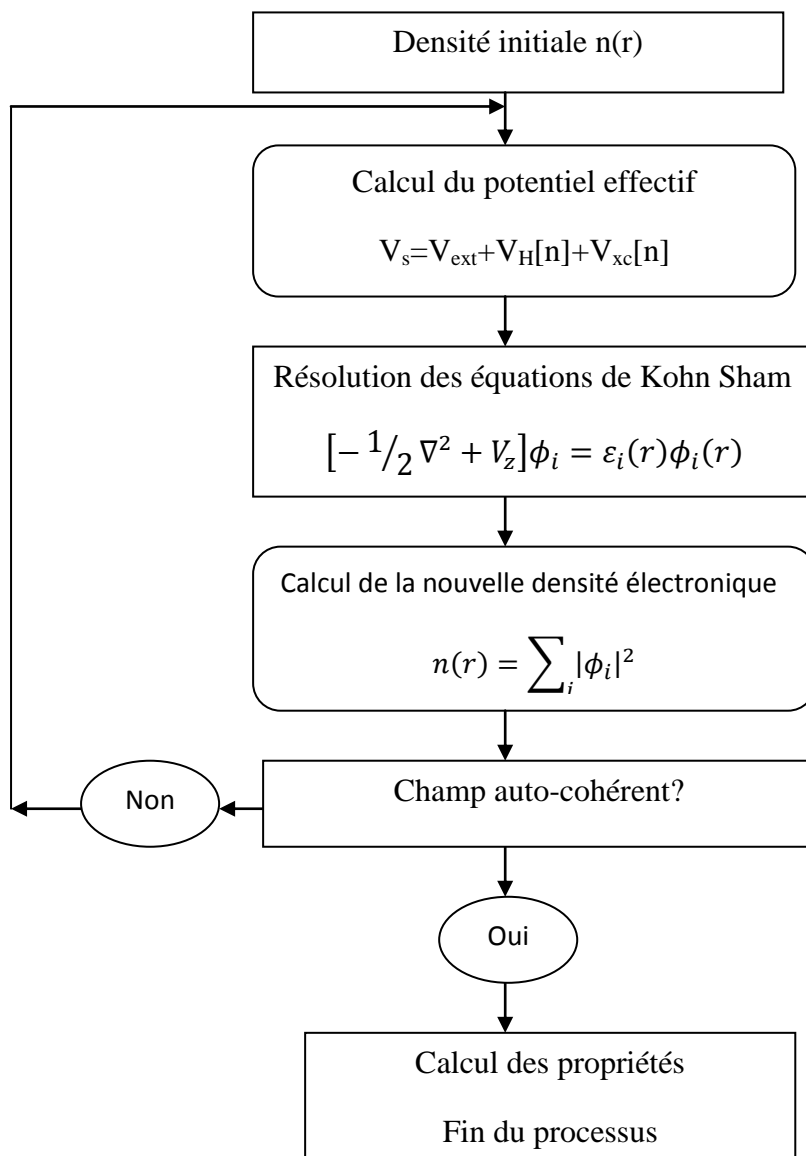


Figure III 1: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité électronique du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent :

L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

III.7.2 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans le seul cas du modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{v} \quad (\text{III.22})$$

Cette approximation se base sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de densité $(\rho(\vec{r}))$, où $\varepsilon_{XC}(\mathbf{r})$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule. Dans ce terme il est possible de séparer la contribution d'échange ε_x de la contribution de corrélation ε_c

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (\text{III.23})$$

Le terme ε_x appelé "échange de Dirac", même s'il a été repris plus tard par Slater et est approximé de la façon suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.24})$$

Quant à l'approximation du terme d'échange ε_x , elle est obtenue sur la base des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par David M. Ceperley et Berni J. Alder (CA) [42, 43]. Ainsi, on obtient une formulation de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui reste

insuffisante. Bien que cette approximation apporte une nette amélioration par rapport celle de “Hartree-Fock”, les résultats restent encore imprécis. Nous présentons dans la Figure II 1, le Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

III.7.3 Approximation du gradient généralisé GGA

La manière la plus “naturelle” d’améliorer la LDA est d’introduire des termes en gradients $\nabla \rho(r)$ dans l’expression de l’énergie d’échange et de corrélation à fin d’améliorer la vision locale de la densité. Ce type d’expansion donnant ce qu’on appelle la GEA (Gradient Expansion Approximation).

Dans ce cas, la LDA peut être considérée comme le premier terme dans le développement de Taylor de l’énergie d’échange et de corrélation en terme de la densité électronique $\rho(r)$, Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA.

En réalité, la mise en œuvre de cette approximation a aboutit a des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même, La raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d’échange-corrélation; les règles de somme n’étaient plus vérifiées et le trou d’échange raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d’échange-corrélation : les règles de somme n’étaient plus vérifiées et le trou d’échange pouvait devenir positif [44].

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int B_{xc}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)|^2 dr \dots \quad (III.25)$$

Ces problèmes ont été contournés, d’une part en mettant a zéro tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d’échange de rester partout négatif, et d’autre part en imposant aux trous d’échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximations de gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations).

Ceci a permis d’introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r \quad (III.26)$$

où ϵ_{xc} est la densité d’énergie d’échange et de corrélation.

III.7.4 Approximation du gradient EV-GGA (Engel et Vosko)

La lacune majeure dans les deux approximations GGA et LDA est l'estimation de la valeur du gap énergétique qui est essentiellement due au terme de corrélation, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [45], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite (EV-GGA)[46].

III. 8 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait que l'on peut séparer les états électroniques en deux états: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence.

Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons); soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) .

III.8.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [39], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des

bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure III 2).

La base de fonctions est définie comme suit:

$$\psi_K^K = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, k+K} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(k + K)r] & r \in I \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

Où R_{MT} représente le rayon de la sphère MT,

Ω le volume de la cellule, A_{tm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $u_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{III.28})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_1 l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[48] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.29})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 une valeur propre.

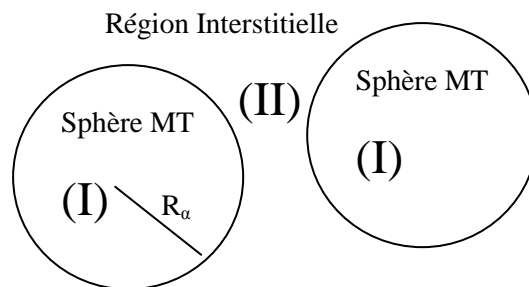


Figure III 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

III.9 Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW

- 1- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales;
- 2- Dans les sphères, les fonctions de base de la méthode de LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques;
- 3- Les bandes d'énergie précises à un point K donné sont obtenues avec une seule diagonalisation;
- 4- La convergence est obtenue plus rapidement;
- 5- Le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW;

III.10 Le code Wien2k

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al. [49]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien-93, Wien-95 et Wien-97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une

amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [48].

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN-90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de Structure,
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- La polarisation des spins (structures antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- Les propriétés optiques.

III.10.1 Déroulement du calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, on doit passer au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ce premier calcul se déroule en trois étapes :

1^{ère} étape : Préparation de fichier structure case.struct :

Le fichier structure case.struct est préparé à partir des données *ab-initio* :

- Les paramètres du réseau,
- Les positions atomiques,
- Nombre d'atomes non-équivalents,

2^{ème} étape : Initialisation :

Elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

Les différents programmes d'initialisation inclus dans la version WIEN2k_08.3 sont :

- **NN** : est un sous-programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance F , d'habitude, pris égal à 2) et donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il contrôle le chevauchement des sphères atomiques.

Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé : case.outputnn.

- **SGROUP** : détermine le groupe d'espace (space group), ainsi que le groupe ponctuel (point group) de la structure donnée. Le fichier de sortie s'appelle : case.struct.sgroup.
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial à partir du fichier case.struct, ainsi que le groupe ponctuel des différents sites atomiques. Il génère aussi l'expansion LM pour les harmoniques sphériques (dans le fichier case.in2.st), ainsi que les matrices de rotation locale (dans le fichier case.struct.st).
- **LSTART** : produit les densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire: comme des états de bande (états de valence+états de semi-cœur) ou du cœur, avec ou sans les orbitales locales, ...). De plus, ce sous-programme demande de spécifier le potentiel d'échange-corrélation (LDSA ou GGA) et l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence (habituellement, elle est prise égale à -6 Ry).
- **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). On doit spécifier le nombre de points k dans toute de Brillouin (BZ).
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) par une superposition des densités atomiques générées par le sous-programme LSTART.

3^{ème} étape : Exécution du cycle SCF :

Après la création de tous les fichiers d'entrée nécessaires, on procède au calcul SCF qui consiste à réaliser la convergence de l'énergie, de la densité et du potentiel. Le cycle SCF sert à exécuter les sous-programmes suivants :

- **LAPW0 (POTENTIEL)**: génère le potentiel à partir de la densité. Il génère le fichier SCF case.scf0.
- **LAPW1 (BANDES)** : calcule les bandes de valence. Ce calcul se fait à travers le calcul des valeurs propres des énergies et les vecteurs propres par la méthode de

diagonalisation de la matrice. Les résultats sont enregistrés dans le fichier case.vector. Il génère aussi le fichier SCF case.scf1. C'est ce sous-programme qui consomme la grande partie de temps du calcul.

- **LAPW2 (RHO)** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, ainsi que l'énergie de Fermi. Il génère les fichiers SCF case.scf2.
- **LCORE** : détermine les énergies et les états du cœur. Il génère le fichier SCF case.scfc.

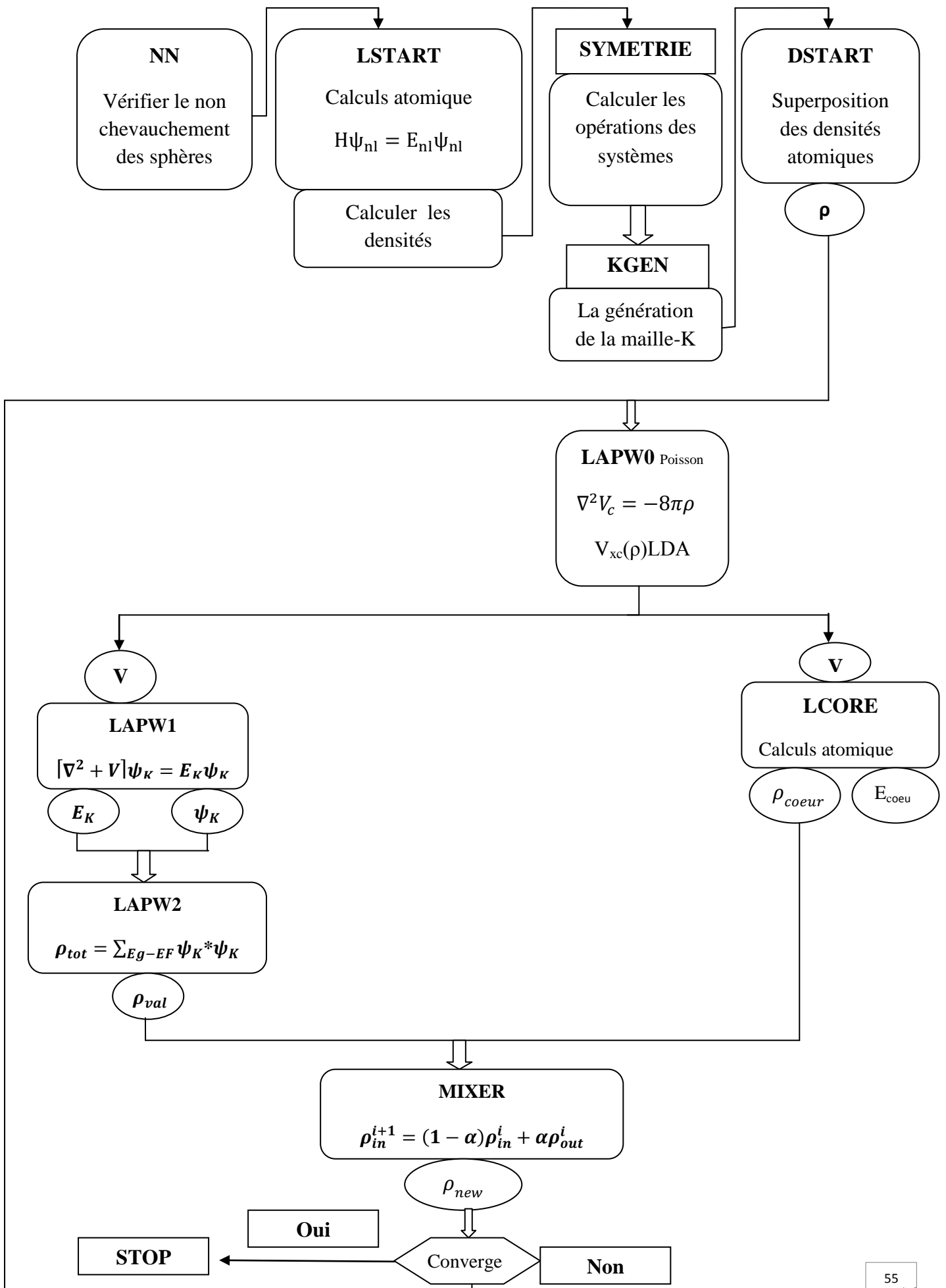


Figure III 3 : Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.

- **MIXER** : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération. Il génère le fichier SCF case.scfm.

Après la fin de la première itération et le déroulement de la deuxième itération du cycle SCF, un fichier case.scf est généré et qui contient les informations fondamentales telles que : l'énergie totale, le volume, la densité, etc.

Le déroulement des différents programmes est illustré dans le diagramme de la figure (III 3).

CHAPITRE IV

PROPRIETES STRUCTURALES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE TeO₂ et FeS₂

Partie .1.

IV1. Introduction

Avant d'étudier les propriétés électroniques, optiques, etc..., il est nécessaire de déterminer la structure atomique la plus stable du matériau étudié. Cela consiste à trouver la structure géométrique qui donne l'énergie totale (l'énergie des électrons et des noyaux) minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille, pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique.

L'oxyde de tellure (TeO_2) est un semi-conducteur de type P avec une bande interdite large et des propriétés optiques non linéaires [50–52].

Aux conditions ambiantes, TeO_2 a trois polymorphes:

- α - TeO_2 , Tetragonal , groupe d'espace : 292_P4₁2₁2 [53-55];
- β - TeO_2 , Orthorhombique, groupe d'espace : 361_Pbca [56] ;
- γ - TeO_2 , Orthorhombique, groupe d'espace : 319_P2₁2₁2₁ [57,58];

Tous les trois polymorphes peuvent être décrits comme des arrangements différents de l'unité TeO_4 à coins partagés (les bipyramides trigonales déformées).

Ces unités ont deux liaisons TeO_2 (liaisons axiales) et deux liaisons plus courtes (liaisons équatoriales) plus longues, dont la longueur varie au cours des différentes phases [59 – 61].

Ce composé est caractérisé par une constante diélectrique élevée à la fois dans le cristal et le film de TeO_2 [50, 56, 62-64]. À partir de cette caractéristique, le TeO_2 peut être considéré comme un candidat potentiel pour une utilisation future dans les dispositifs électroniques à intégration ultra-élevée.

De ce point de vue, une connaissance détaillée des phases polymorphes du composé cristallin de TeO_2 , au niveau atomistique, revêt une importance primordiale pour les futures applications potentielles.

L'utilisation de calculs *ab-initio* est l'un des outils les plus puissants pour la réalisation d'études théoriques d'un certain nombre de propriétés physiques et chimiques importantes de la matière condensée.

Les travaux antérieurs sur les propriétés électroniques des polymorphes de TeO_2 rapportés par plusieurs auteurs, utilisant différents types d'échange et de fonctions de corrélation, prédisent la bande interdite entre 2,26 et 2,88 eV [51,60]. Les calculs sont sous-estimés d'environ 30%. Ce désaccord sur les valeurs de la bande interdite entre les valeurs expérimentale et théorique est dû aux différentes méthodes de traitement des interactions d'échange et de corrélation.

La nouveauté de ce travail est l'introduction d'un nouveau potentiel d'échange et de corrélation, le potentiel de Becke-Johnson modifié (mbj-GGA), qui est considéré comme plus précis dans l'élaboration des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et des isolants par rapport à divers systèmes. au sein de GGA et LDA.

IV1.1 Méthode et détails de calcul

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes de plan augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW), l'un des schémas les plus précis pour les calculs de structure de bande, mis en œuvre dans le code de WIEN2k [47].

Le paramètre de coupure du plan, RMTKmax, a été défini sur 8.5.

La valeur maximale des ondes partielles dans la sphère atomique est $l = 10$.

Des approximations totalement relativistes sont utilisées pour les électrons centraux, et des approximations scalaires, sont utilisées pour des électrons de valence.

L'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée sur des mailles de $8 \times 8 \times 8$, $4 \times 4 \times 4$ et $6 \times 6 \times 6$ points k de Monkhorst-Pack pour $\alpha\text{-TeO}_2$, $\beta\text{-TeO}_2$ et $\gamma\text{-TeO}_2$ respectivement.

L'énergie d'échange-corrélation des électrons est décrite dans l'approximation à gradient généralisé (GGA-96) [67]. Cette approximation s'est révélée parfaitement adaptée à la description des métaux, mais bien connue pour sous-estimer ou même rater la bande interdite optique des semi-conducteurs et des isolants.

Les développements récents pour surmonter cette faiblesse ont conduit au soi-disant potentiel modifié de Becke-Johnson (mbj-GGA) [68]. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge avec moins de 0,0001 Ry.

IV1.1.1 Équation de Murnaghan

Dans sa forme originale, l'équation d'état de Murnaghan découle de l'hypothèse d'un comportement linéaire du module de masse d'un solide comprimé à une déformation finie par rapport à la pression. Pour un nombre déterminé de particules à la température du zéro absolu, le lien entre la pression P et le volume V est le suivant:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{IV1-1})$$

$$P(V) = - \frac{dE(V)}{dV} \quad (\text{IV1-2})$$

L'intégration de l'équation (IV-1), celle de Murnaghan pour $E(V)$, est présentée sous deux formes différentes.

E_a est obtenu par une intégration simple de l'équation (IV-1) en supposant que B_0 et B'_0 soient indépendants du volume,

$$E_a(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] + C_a \quad (\text{IV1-3})$$

E_b est obtenu à partir de E_a par un changement de la constante d'intégration, C_a le remplaçant par $C_a - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$

$$E_b(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + C_b \quad (\text{IV1-4})$$

Dans les deux équations précédentes, V_0 , B_0 , B'_0 et $C_{a,b}$ sont les paramètres d'ajustement ajustés pour faire coïncider $E_{a,b}(V)$ avec $E_{\text{calc}}(V)$.

Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [50] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV1-5})$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} , et le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV1-6})$$

IV1. 2 Etude des propriétés structurales de TeO_2

Avant de procéder aux propriétés structurales, il est indispensable de présenter brièvement la structure de phases cristallines à base de TeO_2 afin de justifier la prise en compte différentes phases géométriques de ce composé dans notre étude.

Le TeO_2 présente plusieurs variétés polymorphiques stables et métastables actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural. Ce sont la variété stable paratellurite α , la phase tellurite β forme naturelle métastable qui se transforme irréversiblement à 600°C en la variété α , et la variété métastable γ , obtenue au cours de la cristallisation de verres riches en oxyde de tellure TeO_2 .

Le TeO_2 a été étudié suivant ses différentes phases géométriques citées précédemment en utilisant les fonctionnelles GGA, mbj-GGA et EV-GGA. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système pour chaque phase en fonction du volume et des paramètres structuraux.

La figure IV1.4 montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume calculées par GGA.

D'après ces spectres, on constate que la structure la plus stable est la phase PbcA vue que l'énergie correspondante est la plus basse.

Elle est réalisée à l'aide du programme de visualisation XCRYSDEN qui interagit avec le code WIEN2k.

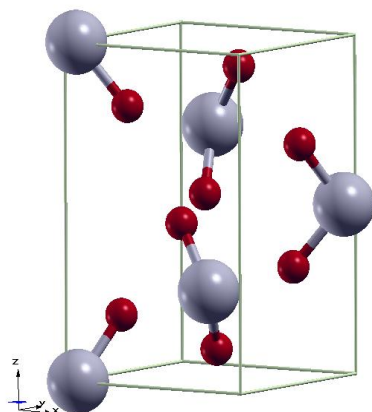
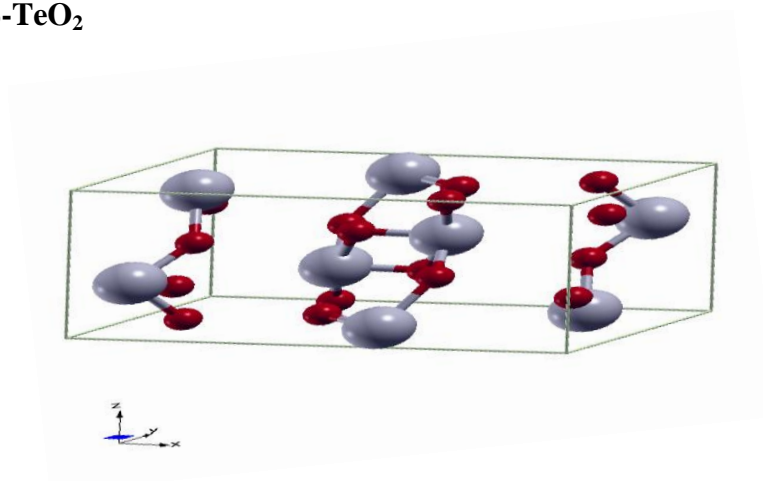
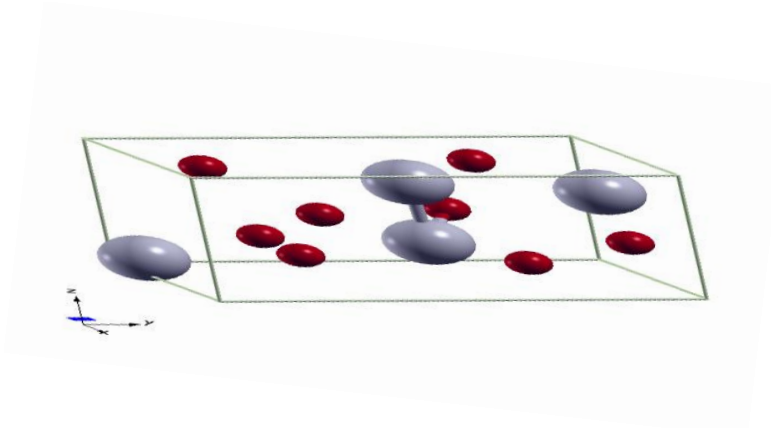
-Phase α -TeO₂**Figure IV1. 1:** La structure α -TeO₂ .**-Phase β -TeO₂****Figure IV1.2:** La structure β -TeO₂ .**- Phase γ -TeO₂****Figure IV1.3:** La structure paratellurite γ -TeO₂ .

Tableau IV1.1: Paramètres structuraux calculés pour les trois phases α , β et γ de TeO_2 comparés aux données expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature.

	$\alpha\text{-TeO}_2$			$\beta\text{-TeO}_2$				$\gamma\text{-TeO}_2$			
	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(GPa)
Present	4.979 (+3.55%)	7.713 (+1.33 %)	121	12.333 (+2.48%)	5.595 (+2.39%)	5.647 (+0.71%)	124	5.052 (+3.25%)	8.703 (+1.48%)	4.414 (+1.45%)	123
Expt.^a	4.808	7.612		12.035	5.464	5.607		4.893	8.576	4.351	
Calc.^b	4.819	7.338		12.232	5.523	5.803		5.176	8.797	4.467	
Calc.^c	4.802	7.772		13.166	5.453	4.464		5.112	8.707	4.392	

^a Données expérimentales de Ref [55] pour $\alpha\text{-TeO}_2$, Ref [57] pour $\beta\text{-TeO}_2$ et Ref [59] pour $\gamma\text{-TeO}_2$

^bRef[60]

^cRef[51]

Les propriétés structurales calculées, incluant les paramètres du réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivées sont collectés dans le tableau (IV1.1).

Les paramètres de réseau d'équilibre d'un cristal sont les paramètres de réseau qui minimisent l'énergie totale du système. Dans les calculs des premiers principes, la quantité première est la dernière, l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement géométrique donné. Si nous pouvons obtenir une énergie totale avec précision, alors d'autres propriétés peuvent être déduites. La minimisation de cette énergie en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles auto cohérents, de sorte que le processus d'itération se répète jusqu'à ce que l'énergie totale du système calculé converge à moins d'une certaine valeur bien définie 10^{-4}Ryd .

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état et l'interpolation de l'énergie totale du système en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) conduit à la détermination des paramètres de réseaux optimisés (Volume 0, B_0 et B_0').

L'indice "0" indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0 .

Avec les résultats *ab-initio*, il est également possible de déterminer B_0 et B_0' en ajustant une équation d'état (EOS). Puisque l'énergie dans les calculs des ondes planes est plus précise que la pression, il est généralement préférable d'utiliser les équations d'état sous la forme $E(V)$.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left(\frac{(V_0)^{B_0}}{V} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (\text{IV1-7})$$

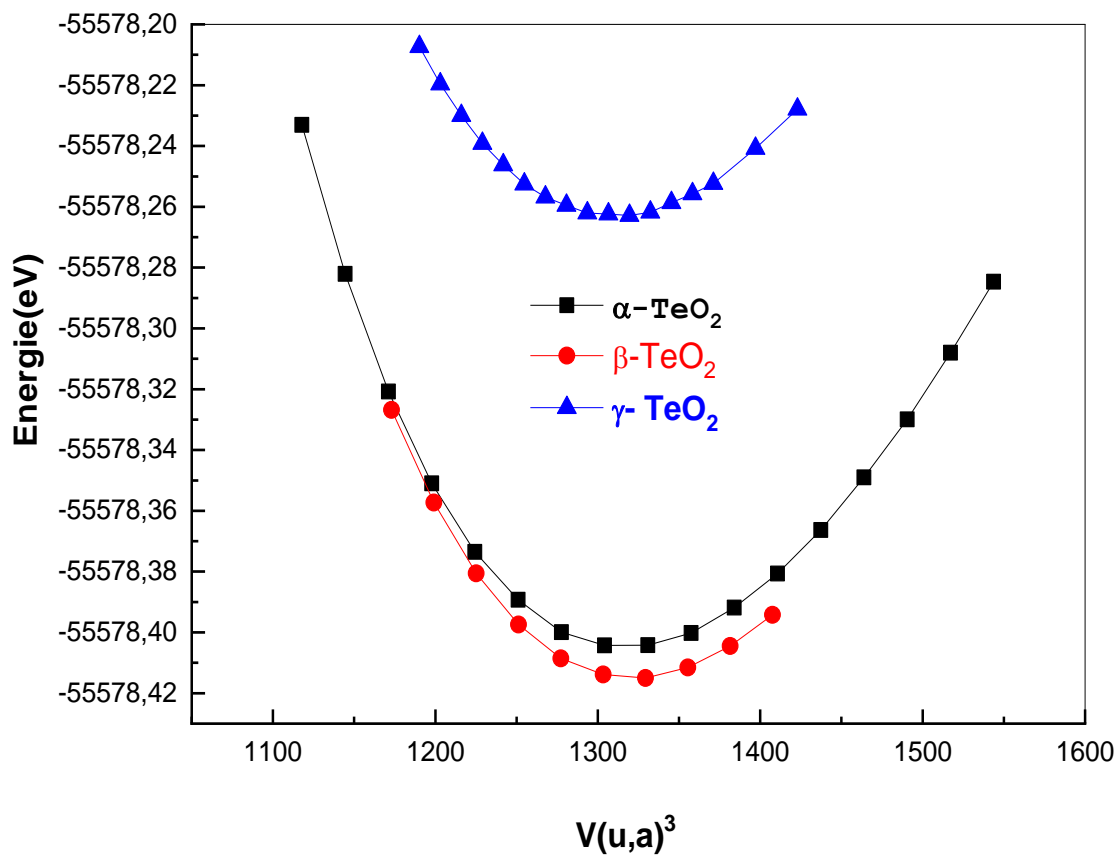


Figure IV1.4 : Énergies totales calculées en fonction du volume primitif de TeO₂ dans les cellules primitives pour les phases α , β et γ .

IV1.3 Les propriétés électroniques

IV1.3.1 Structure de bande

Pour étudier l'influence de la géométrie atomique, plus précisément le polymorphe de TeO_2 , les densités totales d'états et de structure de bande en utilisant à la fois l'approximation GGA, EV-GGA et les schémas mbj pour les trois phases α , β et γ de TeO_2 sont calculés.

Les résultats calculés sont présentés aux figures (5, 6, 7) et (8, 9). La forme fonctionnelle du GGA est simple, mais elle n'est pas suffisamment souple pour reproduire avec précision l'énergie d'échange – corrélation et son dérivé de charge.

Le potentiel mbj se reproduit dans la plupart des cas de la bande interdite expérimentale des semi-conducteurs avec une précision de plusieurs ordres de grandeur. Par conséquent, le mbj est appliqué pour les propriétés électroniques et l'approximation GGA pour les propriétés structurales.

D'après les structures de bande, la structure de $\alpha\text{-TeO}_2$ est un semi-conducteur avec un intervalle de bande indirecte (Γ -M) de 2,89 eV prédit avec une approximation de GGA, en accord avec la valeur obtenue de 2,78 eV par Yanlu Li et al. [51], mais elle est bien inférieure à la valeur expérimentale (3,50 eV) [70, 71], alors que la bande interdite calculée à l'aide du mbj est de 3,25 eV, très proche de la valeur expérimentale rapportée de 3,50 eV [70, 71].

Le gap dans la phase $\beta\text{-TeO}_2$ s'avère être un semi-conducteur à bande interdite directe avec une valeur de bande interdite de 2,2 eV obtenue par approximation GGA. Ce résultat est légèrement inférieur à ceux indiqués dans [60] pour le calcul LDA.

Pour la structure $\gamma\text{-TeO}_2$, il a été montré que TeO_2 avait une bande interdite indirecte et que la valeur de la bande interdite était de 3,08 eV obtenue par le mbj, ce résultat est donc raisonnablement proche de la valeur expérimentale de 3,41 eV.

En comparant les structures de bande de ces trois phases, le TeO_2 présente une bande interdite indirecte dans les structures α et γ et une bande interdite directe dans les structures β .

La bande interdite est la plus petite dans la phase β et la plus grande dans la structure α .

A partir de la densité partielle d'états, nous pouvons identifier le caractère de moment angulaire des différentes structures.

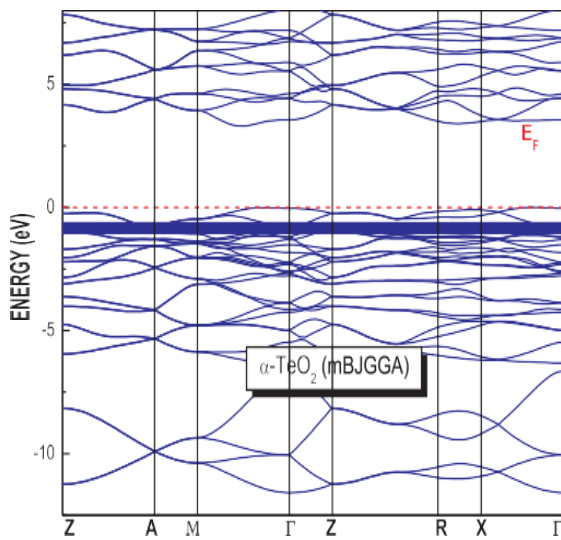
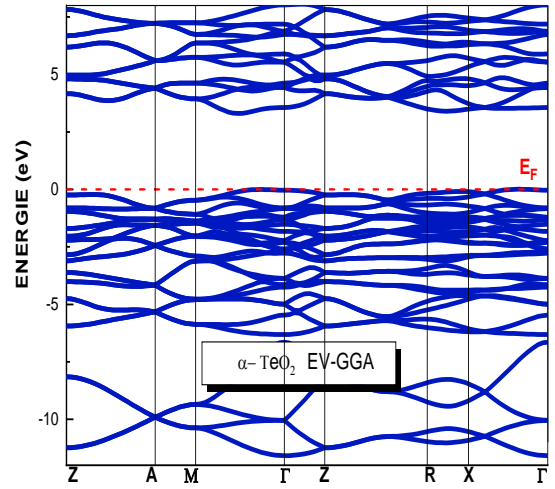
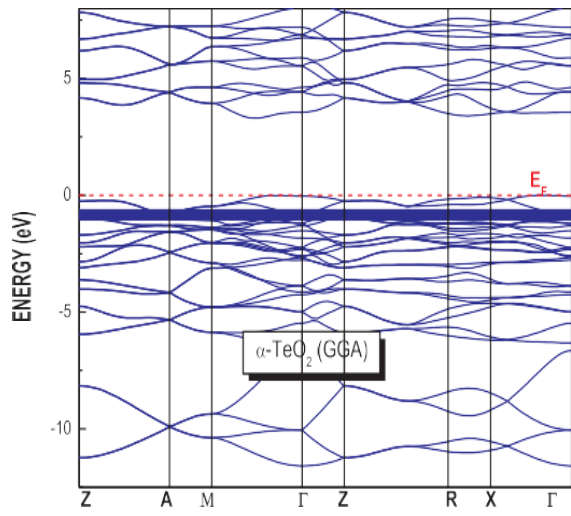


Figure IV.5 : Structures des bandes électroniques des polymorphes la phase $\alpha\text{-TeO}_2$, par GGA, EV-GGA et mBJ-GGA.

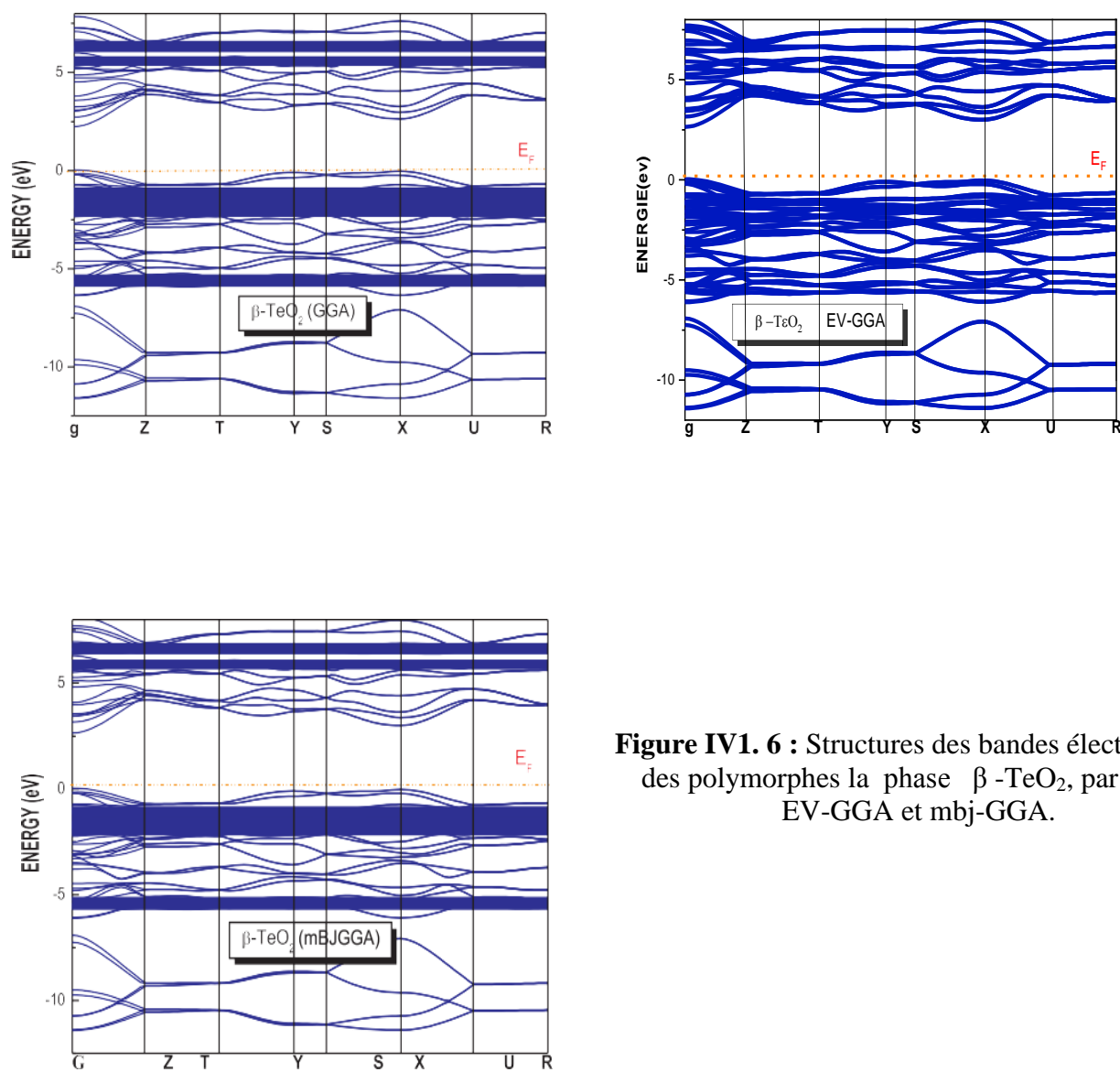


Figure IV.1. 6 : Structures des bandes électroniques des polymorphes la phase β - TeO_2 , par GGA, EV-GGA et mBJ-GGA.

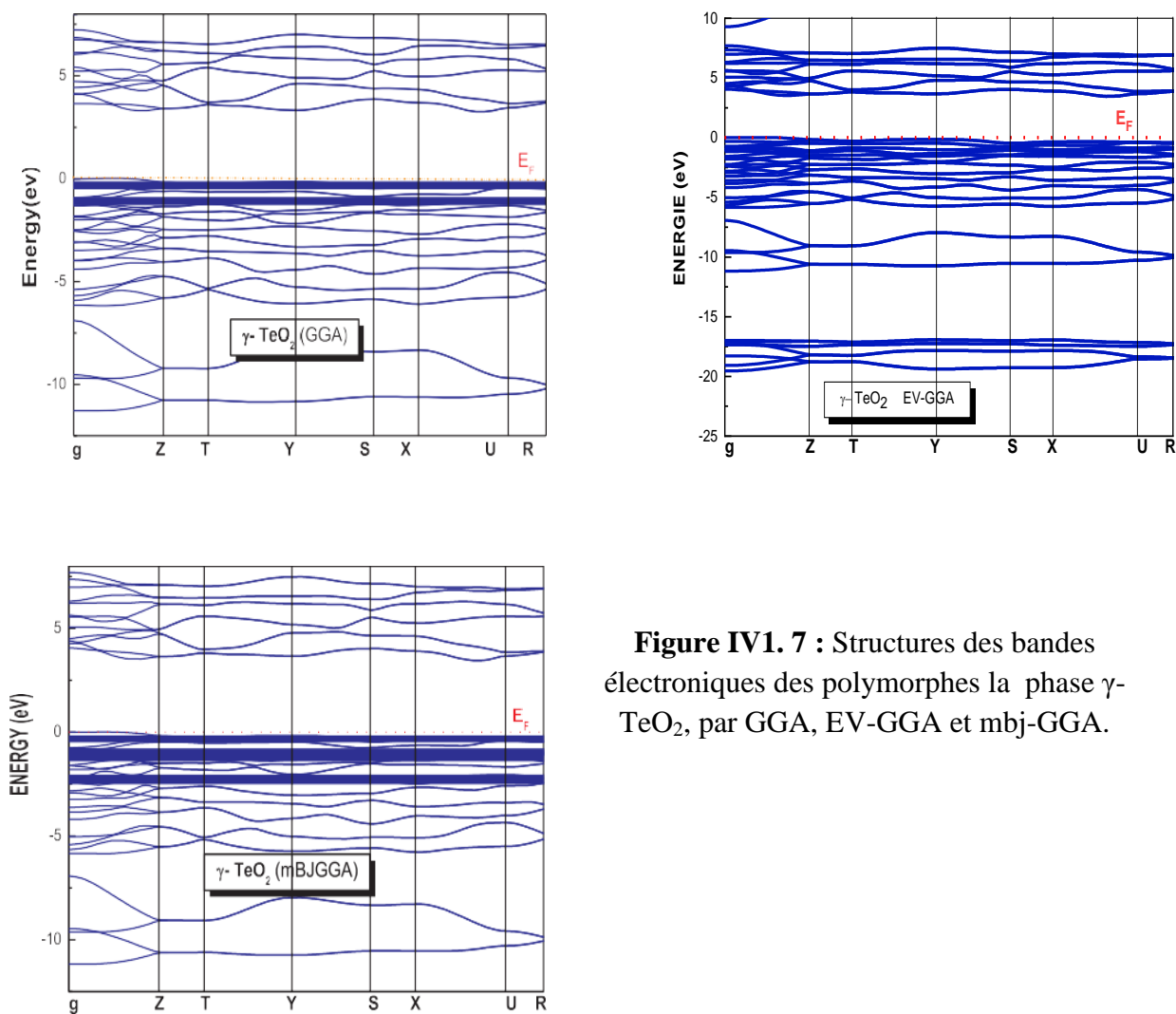


Figure IV1. 7 : Structures des bandes électroniques des polymorphes la phase γ -TeO₂, par GGA, EV-GGA et mBJ-GGA.

Tableau IV1. 2: Les valeurs de bande interdite résumés dans le tableau ces résultats sont comparés à d'autres valeurs expérimentales et théorique.

Phase TeO ₂	Groupe Espace		E _g (eV)
α	Tetragonal 292_P4 ₁ 2 ₁ 2	Exp	3.50 ^[70]
		Nos travaux GGA EV-GGA mbj-GGA	2.893 3.590 (Γ – Γ) 3.25
β	Orthorhombique 361_Pbca	Exp	3.4 ^[71]
		Nos travaux GGA EV-GGA mbj-GGA	2.20 2.75(Y-Y) 3.08
γ	Orthorhombique 319_P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Exp	3.41 ^[70]
		Nos travaux GGA EV-GGA mbj-GGA	2.76 3.82 (Y-Y) 3.08

IV1.3.2 Densité d'états

La densité totale d'états présente trois régions, nos calculs suggèrent que la partie inférieure de la bande de valence est dominée par l'orbitale Te5s et la partie supérieure par l'orbitale O 2p. La partie inférieure de la bande de conduction est dominée par l'orbitale Te 5p.

Une description plus qualitative des états de bandes est mentionnée par les spectres de densités d'états (DOS) totales et partielles (TDOS) de TeO₂ projetés entre -10 eV et 8 eV en utilisant respectivement la mbj-GGA.

Ces spectres sont représentés par les figures (IV1.8).

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$).

La tendance isolante de cet oxyde est bien confirmée par les spectres DOS. Les états à proximité de niveau de Fermi dérivent principalement des états d-Te et les états p-O, ceci présage une hybridation entre ses états.

Au-dessous de ces états se trouvent les bandes de valence supérieures, formées des états d et p de Te et les états p d'oxygène O.

La bande de conduction est essentiellement constituée des orbitales p du chalogène Te avec une très faible contribution des orbitales s et p des atomes d'oxygène O et de Tellure Te.

Le minimum de la bande de conduction de la zone de Brillouin, est principalement formé d'états électroniques Te-3d.

Enfin, les orbitales de plus basse énergie (~ -10 eV) sont originaires des états 2s de l'oxygène.

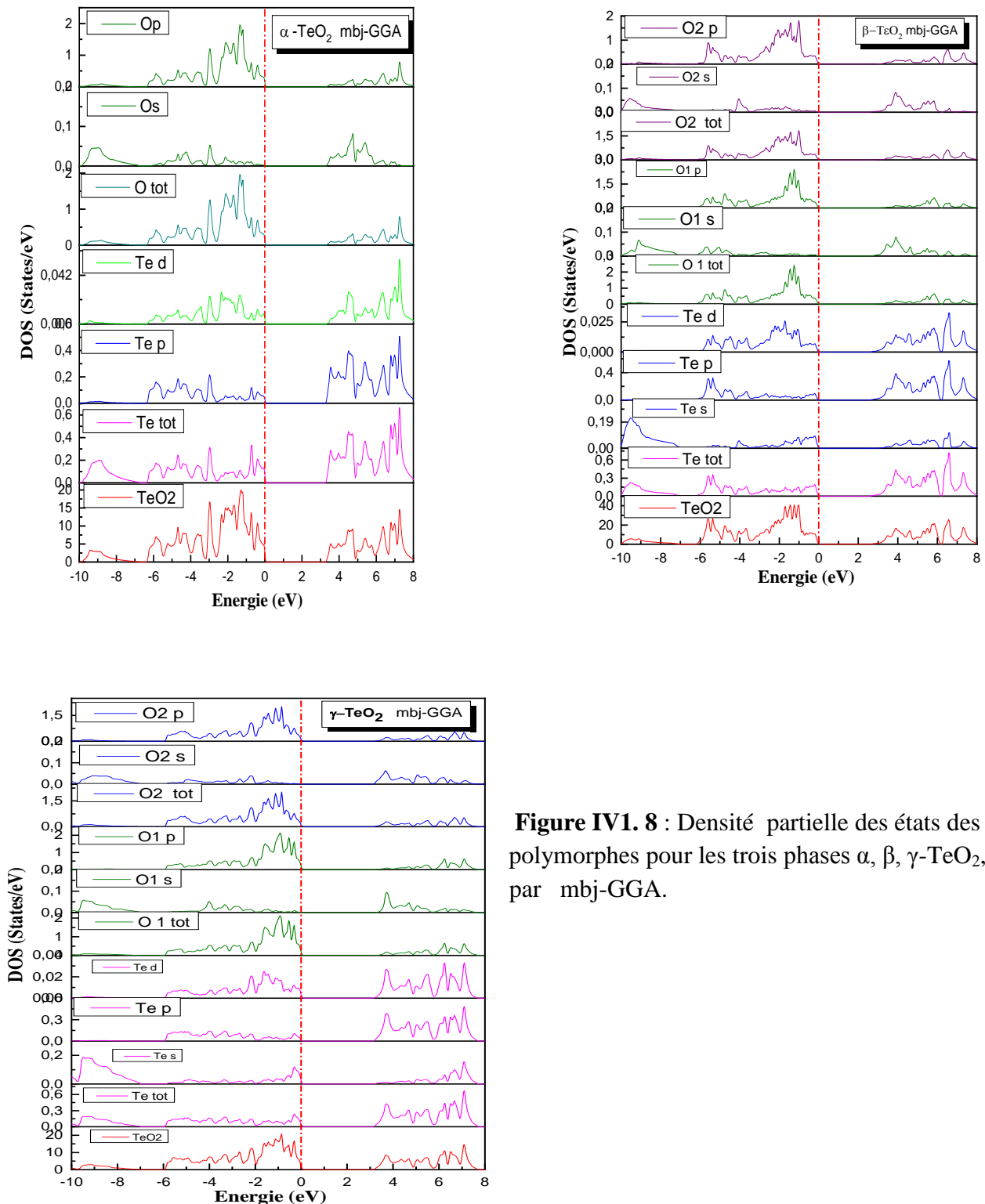


Figure IV.8 : Densité partielle des états des polymorphes pour les trois phases α , β , γ - TeO_2 , par mbj-GGA.

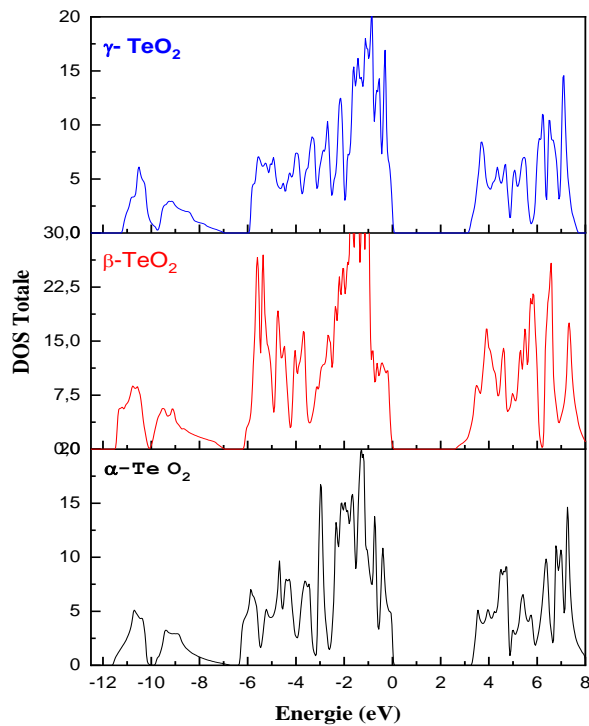


Figure IV. 9: La densité totale d'états pour les trois phases α , β et γ de TeO_2 par mbj-GGA

IV1. 4 Propriétés optique

IV1.4.1 Classification des effets optiques

La grande variété des effets optiques que nous observons ou que nous mesurons peut se classer en un nombre réduit de phénomènes figure IV1.10.

- La réflexion
- La réfraction
- L'absorption
- La luminescence
- La diffusion

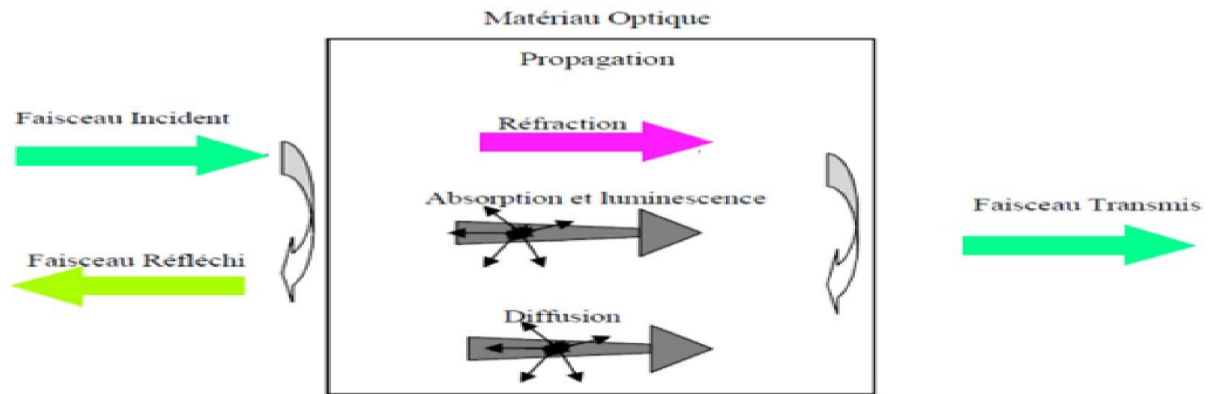


Figure IV.10: Réflexion, propagation et transmission d'un faisceau lumineux incident dans un matériau optique

IV1.4 .2 Fonction diélectrique complexe : absorption et dispersion

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$ qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ε .

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau. La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV1-8})$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. Généralement les contributions à $\varepsilon(\omega)$ résultent des transitions intra bandes et des transitions inter bandes. La contribution des transitions intra bandes n'est importante que dans le cas des métaux. Les transitions inter bandes peuvent être directes ou indirectes. Dans nos calculs, nous ignorerons les transitions indirectes qui mettent en jeu la diffusion par un phonon et dont la contribution à $\varepsilon(\omega)$ est faible devant celle des transitions directes.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est directement reliée à la structure de bandes électroniques et peut être calculée en sommant sur toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{i \in c} \sum_k |\langle \psi_k^c | \mu \cdot r | \psi_k^u \rangle|^2 \delta[E_k^c - E_k^u - \hbar\omega] \quad (\text{IV1-9})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega'^2 \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV1-10})$$

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchiée à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité $R(\omega)$ découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{IV1-11})$$

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV1-12})$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction, appelé également indice d'atténuation. L'indice de réfraction complexe N est directement relié à $\varepsilon(\omega)$ par :

$$\varepsilon = N^2 \quad (\text{IV1-13})$$

Les parties réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de ε s'écrivent alors :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{IV1-14})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{IV1-15})$$

Ainsi, si ε est réelle et positive ($k = 0$), l'onde se propage sans amortissement. Si ε est réelle et négative ($n = 0$), l'onde est évanescence (réfléchi).

Enfin, si ε est complexe ($n \neq 0$ et $k \neq 0$), l'intensité de l'absorption et celle de la réflexion dépendent des valeurs de ε_1 et ε_2 (ou n et k).

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k se déduisent facilement à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV1-16})$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV1-17})$$

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{IV1-18})$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide. Ainsi, plus le coefficient d'extinction d'un matériau est élevé, plus le matériau est absorbant.

Aux basses fréquences ($\omega \approx 0$), les équations IV 1-14 et IV1-15 se réduisent à :

$$n_0 = n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{IV1-19})$$

$$k(0) = 0 \quad (\text{IV1-20})$$

où n_0 et $\epsilon_1(0)$ sont l'indice de réfraction statique et la constante diélectrique statique respectivement.

En premier lieu une partie de la lumière incidente peut être réfléchi à la surface du matériau. C'est la réflexion, qui peut être spéculaire en cas de faisceau incident collimaté et de surface plane ou diffuser dans les autres cas (surface rugueuse ou lumière diffusé).

Le reste pénètre dans le matériau et se propage au travers, C'est la propagation.

On parle de réfraction dans le cas de matériau totalement transparent (le seul effet dû au matériau est une diminution de la vitesse de propagation de l'onde lumineuse).

Dans la plus part des cas, l'onde lumineuse est absorbée, on parle alors d'absorption ou diffusée par les défauts ou les impuretés on parle alors de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à l'atténuation de l'onde au cours de sa propagation.

Enfin, une partie de l'onde absorbée dans le matériau peut être réémise, on parle alors de luminescence. A l'interface de sortie, une partie de l'onde restante peut être réfléchi de nouveau vers l'intérieur du matériau et ce qui sort finalement, ou lumière transmise est nommée transmission.

IV1.4.3 Résultats et discussion

Les propriétés optiques de α , β et γ -TeO₂ sont déterminés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Les propriétés optiques calculés à l'état d'équilibre sont représentés dans les figures (IV1.11), (IV1.12).

Pour calculer la réponse optique à partir de la structure de bande, on a choisi un intervalle d'énergies de photon de 0 - 20 eV.

On a représenté les propriétés optiques pour un intervalle d'énergie de photon de 0 – 8 eV pour deux raisons:

- ✓ Montrer le comportement optique du matériau au sein du spectre de la lumière visible,
- ✓ Illustrer la limite de l'anisotropie des propriétés optiques du matériau.

L'évolution de la partie imaginaire (absorptive) de la fonction diélectrique est représentée sur la figure IV1.11 :

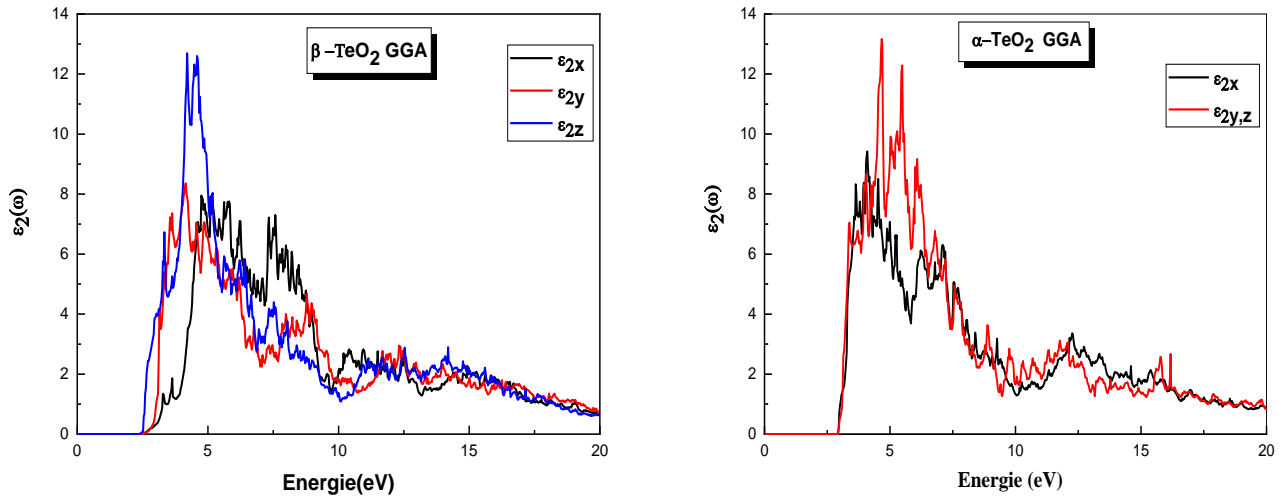


Figure IV.11 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les phases β -TeO₂ et α - TeO₂.

En dessous de ces énergies du photon incident, pour la phase β -TeO₂, le semi- conducteur est transparent ($\epsilon_2(\omega) \approx 0$).

Au-delà de ces points, la courbe augmente rapidement, ce qui est dû au fait que le nombre de points critiques contribuant à $\epsilon_2(\omega)$ augmente brusquement.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est donné par la limite inférieure de l'énergie de $\epsilon_1(\omega)$ comme la montre la figure (IV1.12). Les valeurs calculées des constantes diélectriques statiques sont données dans le tableau IV1. 1.

Tableau IV1. 1: Les constants diélectriques statiques et les indices de réfractons pour les deux phases β -TeO₂, α - TeO₂.

	$\epsilon_{1x}(0)$	$n_{1x}(0)$	$\epsilon_{1y}(0)$	$n_{1y}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$n_{1z}(0)$
α -TeO ₂ GGA	5.80	2.40	6.55	2.55	6.55	2.55
β -TeO ₂ GGA	5.11	2.26	5.45	2.33	6.29	2.50

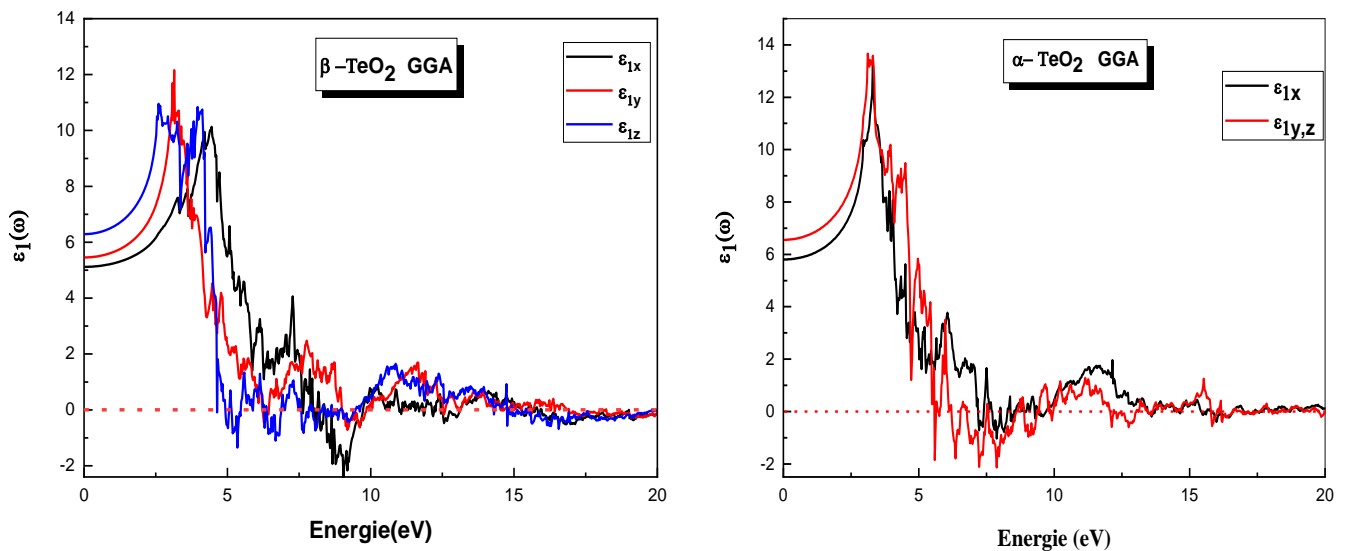


Figure IV1.12 : La partie réelle de la fonction diélectrique pour les phases β -TeO₂ et α - TeO₂.

Les figures IV1.13, représentent la variation de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient de réflexion $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption optique respectivement en fonction de l'énergie du photon incident pour chaque phase β -TeO₂ et α - TeO₂.

➤ **L'indice de réfraction**

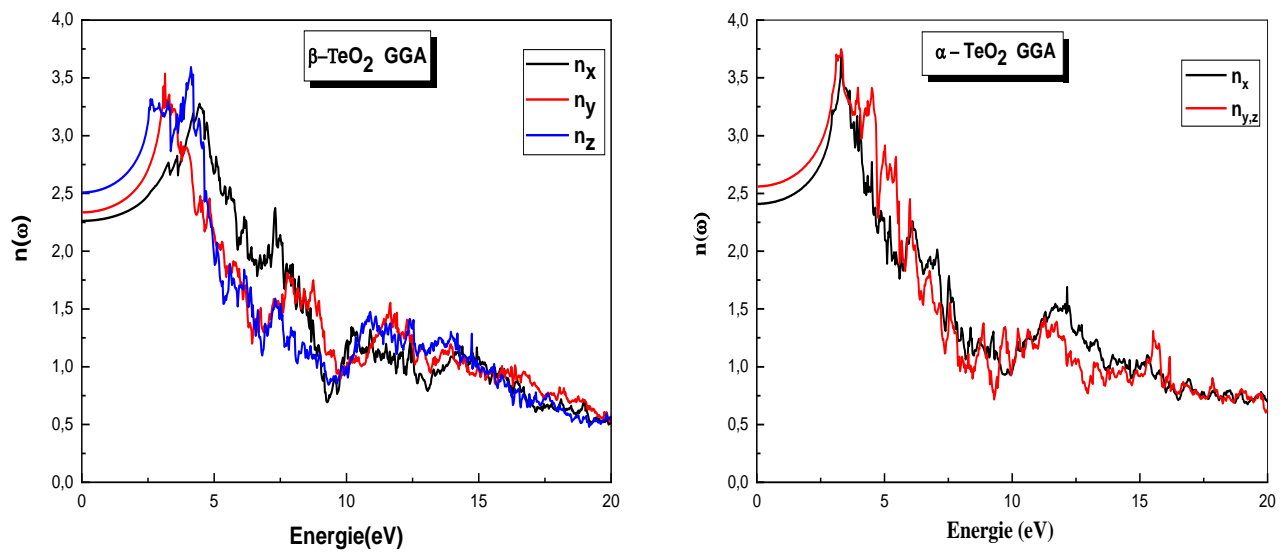


Figure IV.13 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les phases β -TeO₂ et α -TeO₂.

La figure IV.13, montre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incident. L'indice de réfraction statique $n(0)$ de chaque composition de x est donné dans le tableau 1. Nous remarquons que les valeurs de $n(\omega)$ pour les deux phases augmentent avec l'augmentation de l'énergie de photon dans la région de transparence .

➤ **Le coefficient de réflexion**

Les spectres de réflectivité des polymorphes de TeO₂ pour les deux phases β -TeO₂ et α -TeO₂, indiquent une série de petits pics dans les mêmes plages de réflexion de 0 à 20 eV. En exploitant les résultats de la figure IV.14, nous observons que la réflectivité maximale se produit dans les domaines d'ultraviolet où l'énergie varie entre [8.4 , 9.3 eV].

Il est à noter qu'un minimum de réflectivité évident sur environ 12eV pour la phase α -TeO₂, observée, confirmant la survenue du collectif résonance plasmatique.

La profondeur du minimum de plasma est déterminée par la partie imaginaire de la fonction diélectrique au niveau de la résonance du plasma est représentative du degré de chevauchement entre les régions d'absorption inter-bandes.

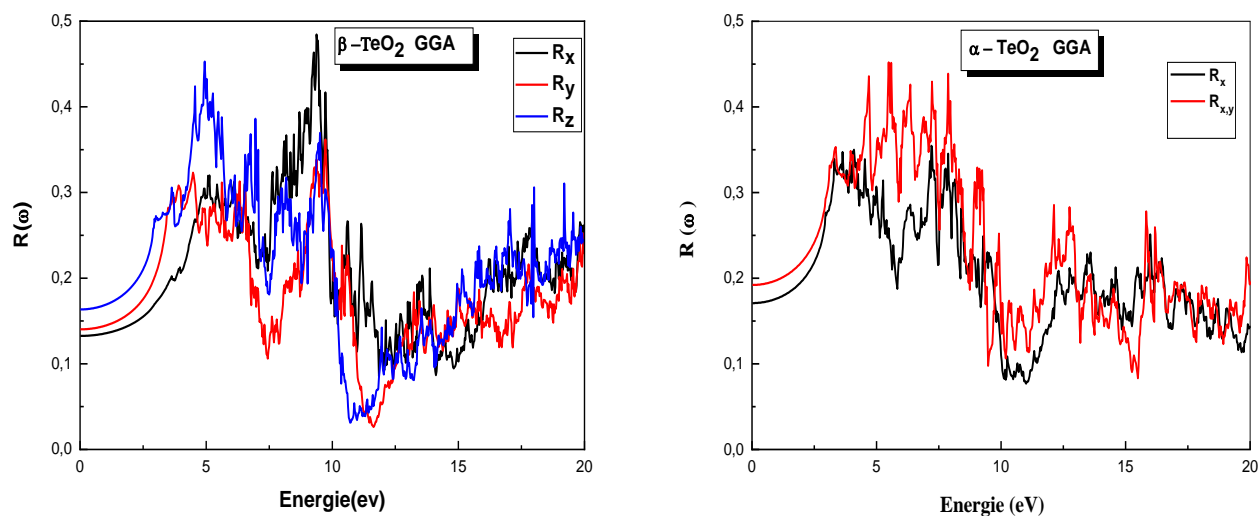


Figure IV.14 : La variation de l'indice de réflectivité en fonction de l'énergie pour les phases β -TeO₂ et α - TeO₂.

➤ **Le coefficient d'absorption**

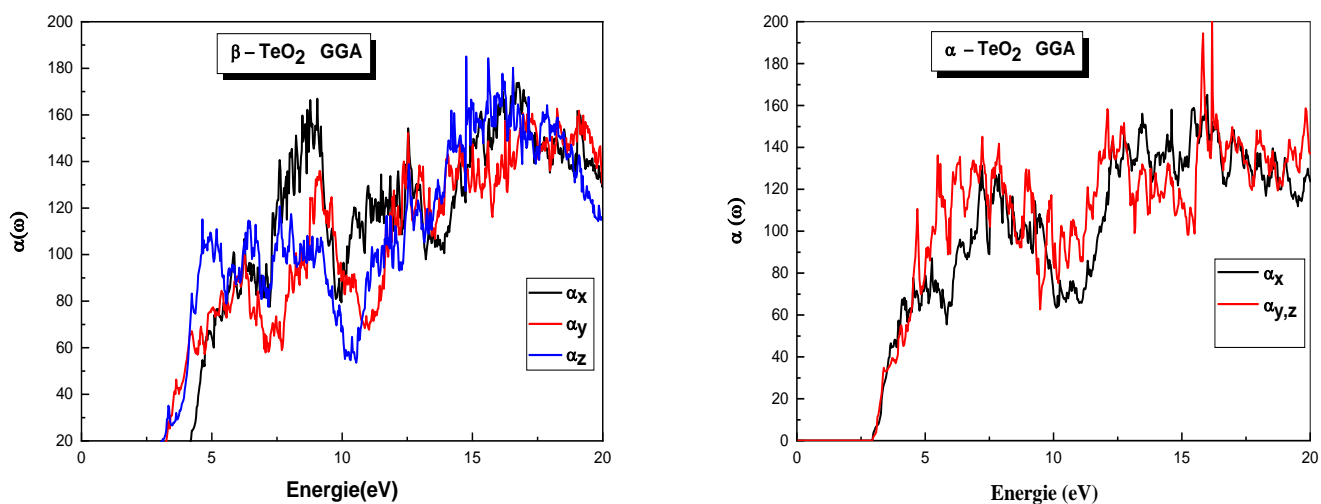


Figure IV.15 : Le coefficient d'absorption pour les différentes phases β -TeO₂ et α - TeO₂.

Concernant les phases de β -TeO₂ et α -TeO₂ qui ont un gap direct à Γ , Le processus d'absorption est direct où le photon absorbé crée un exciton (électron - trou).

- ✓ **Un Gap indirect** : le coefficient d'absorption augmente doucement → absorption plus faible.
- ✓ **Gap direct** : le coefficient d'absorption augmente brutalement → absorption forte.

En exploitant les résultats de la figure IV1.15, nous observons que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les deux phases β -TeO₂ et α -TeO₂ s'étend d'environ 3 à 20 eV, indiquant que l'on peut observer par les deux phases β -TeO₂ et α -TeO₂ transparents dans des conditions expérimentales.

Il est bien connu que le point au genou de départ de la courbe du coefficient d'absorption correspond au bord d'absorption propre. nous pouvons obtenir que les arêtes d'absorption de α -TeO₂ et β -TeO₂ sont respectivement à 3,65 eV , 4,53 eV .

Partie.2.

IV2. Introduction

Nous avons utilisé une technique *ab-initio* d'onde plane augmentée linéarisée par potentiel complet dans la théorie fonctionnelle de densité dans l'approximation de gradient généralisée (GGA-96) pour étudier les propriétés structurales et optoélectroniques de la pyrite FeS₂. Diverses grandeurs physiques, telles que le paramètre de maille, le module d'encombrement, la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge de valence.

Récemment, la pyrite de fer FeS₂ a été largement étudiée en raison de ses applications photovoltaïques et photoélectriques potentielles issues de sa compatibilité environnementale, de son coefficient d'absorption élevé, de sa bande interdite et de son efficacité quantique élevée [72]. De plus, la pyrite est composée d'éléments très abondants, bon marché et non toxiques [73]. Une connaissance plus approfondie de ses propriétés permettrait d'améliorer la compréhension de ce composé et de stimuler le développement de nouvelles applications.

De nombreuses études ont porté sur les propriétés électroniques et structurales du FeS₂, à la fois sur les aspects expérimentaux [74-82] et théoriques de la masse [83-93] ainsi que sur la surface [94-98].

À notre connaissance, il n'y a pas de calculs théoriques explorant les propriétés optiques de ce composé. Par conséquent, le but principal de ce travail est de fournir des informations supplémentaires aux données existantes sur les propriétés physiques du FeS₂ en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel. Après l'introduction du problème.

IV2.1 Méthode de calcul

Les calculs de premiers principes effectués sont basés sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Les énergies totales ont été calculées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentielles (FP-LAPW) + orbitales locales (lo), implémentée dans le code WIEN2k [47]. Dans ce code, les structures cristallines ont été décidées à la condition que l'énergie totale soit minimisée à partir de toutes les configurations atomiques. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA-96) basée sur Perdew et al. [67]. Les rayons de sphère utilisés dans les calculs pour Fe et S sont respectivement de 2,14 et 1,96 u.a. Dans ces sphères, le potentiel est élargi sous la forme.

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad (\text{IV2-1})$$

$$V(r) = \sum_k V_k e^{ikr} \quad (\text{IV2-2})$$

où $Y_{lm}(r)$ est une combinaison linéaire de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques. Dans ce schéma de calcul, il n'y a pas d'approximation de forme de la densité de charge ou du potentiel. Une attention particulière a été accordée à la convergence de l'énergie totale par rapport à l'énergie de coupure (voir Figure IV2.1). En considérant le coût de calcul, nous choisissons l'énergie de coupure dans 241 eV, et les paramètres de maille d'échantillonnage de la zone de Brillouin pour l'ensemble de k points sont de 45.

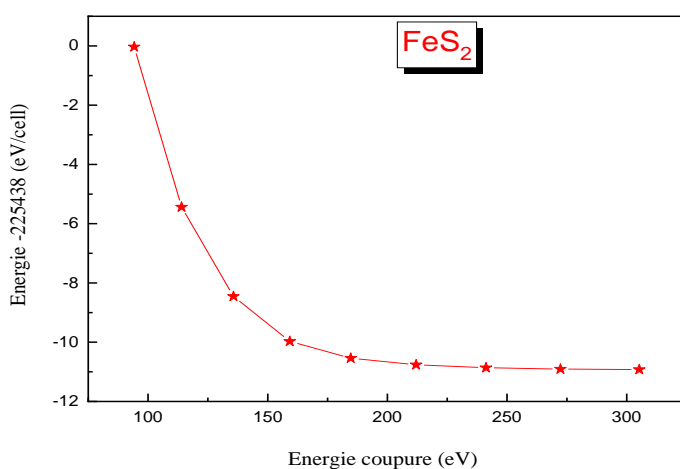


Figure IV2. 1: Test de convergence de l'énergie totale de FeS₂ en fonction de l'énergie de coupure

IV2. 2 Propriétés structurales

Après le test de convergence, on étudie les propriétés structurales de FeS₂ en calculant l'énergie totale pour la cellule unitaire en fonction du paramètre de réseau a et du paramètre Wyckoff. Les énergies totales calculées ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [101].

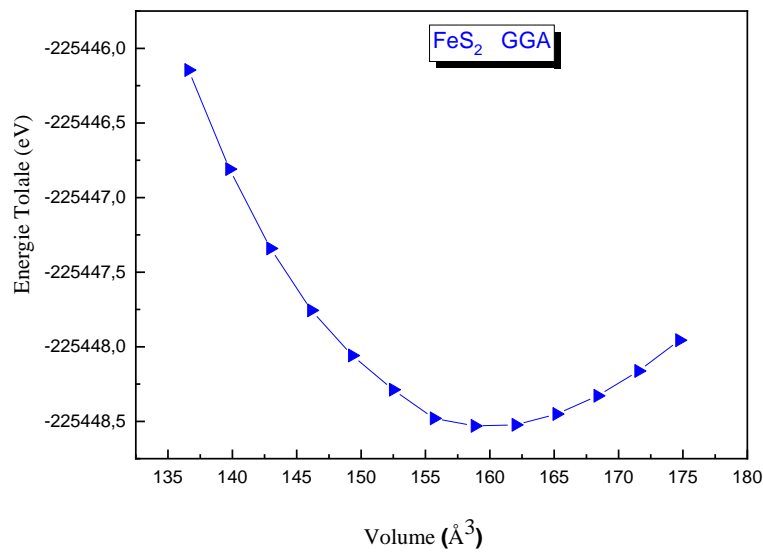


Figure IV2.2: L'énergie en fonction du volume de FeS₂ dans la structure de la pyrite.

	$a_{eq}(\text{Å})$	u_{eq}	$B_{eq}(\text{GPa})$	B'
Ce travail	5.434	0.383	167.219	3.573
Expérience	5.416 ^a	0.385 ^a	133.5±5.2 ^b	5.73±0.58 ^c
Other	5.407 ^d , 5.415 ^e , 5.520 ^f , 5.299 ^g	0.380 ^f 0.383 ^g	164 ^f , 154 ^d , 138 ^e ,	4.5 ^d , 4.8 ^e ,

^a Ref. [81], ^b Ref. [82], ^c Ref. [76], ^d Ref. [92], using GGA:PAWPP. ^e Ref. [92], using GGA+U: PAWPP.

^f Ref. [85], ^g Ref. [89].

Tableau IV2.1 : Constante de réseau calculée a , paramètre interne u , module de masse B et son dérivé de pression B' , comparé à l'expérience et à d'autres travaux théoriques de FeS_2 .

La figure IV2.2, montre les données d'énergie totale en fonction du volume et les résultats sont donnés dans le tableau IV2.1, avec quelques calculs *ab-initio* antérieurs et des mesures expérimentales disponibles. En général, l'accord des structures calculées avec l'expérience est bon.

IV2. 3 Propriétés électroniques

Les structures de bande de FeS_2 , calculées en utilisant l'approche FP-LAPW et GGA, sont montrées sur la figure IV2.3, (panneau de gauche). Cette figure montre que la phase de pyrite est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. La bande de conduction minimale située au point Γ et le maximum de la bande de valence sont situés près du point X' , ce qui donne une bande interdite indirecte de 0,683.

Cette valeur est un peu inférieure au résultat expérimental déterminé par Schlegel [80]. Il est bien connu que les calculs de structure de bande basés sur la méthode GGA sous-estiment la bande interdite, en raison de son annulation incomplète de l'auto-interaction. Il y a une ressemblance topologique globale de la structure de bande actuelle et celles calculées par Opahle et al. [84]. La figure IV2.4, montre la densité d'état partielle (PDOS) avec le DOS total de FeS_2 , et nous pouvons distinguer quatre régions importantes de la bande de valence, que nous appelons de simplicité VB1, VB2, VB3 et VB4 du haut des bandes de valence. Les bandes de valence supérieures VB1 sont formées par les états Fe -d et S -p, et les contributions principales proviennent des états Fe-d.

Le groupe suivant de bandes VB2 est également formé par les états Fe -d et S -p, et les contributions principales proviennent des états S -p. Les deux bandes les plus basses VB3 et VB4 sont presque entièrement originaires des états S -s. La bande de conduction est formée principalement par Fe-d et S -p hybrides. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs d'Opahle et al. [84] et Cai et al. [94].

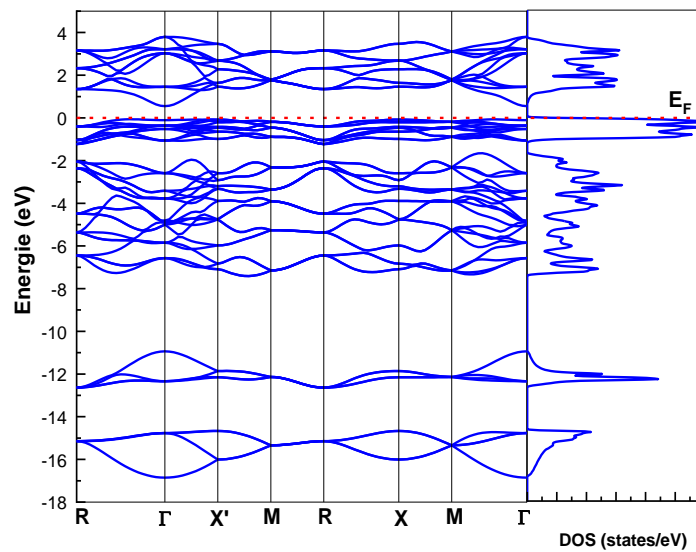


Figure IV.2.3: Structures de bande (panneau de gauche) et densité d'états (panneau de droite) de FeS_2 . L'énergie zéro est prise à E_f .

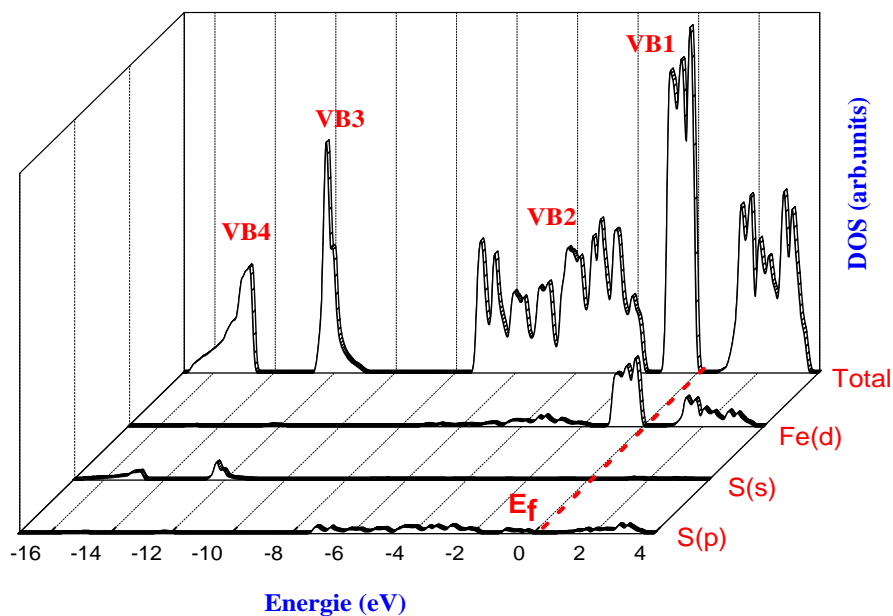


Figure IV.2.4: Densité partielle des états calculée et densité totale des états de FeS_2 .

IV2. 4 Propriétés optiques

Il est connu que les propriétés optiques d'un milieu peuvent être bien représentées par une fonction diélectrique complexe dépendant de la fréquence. Afin de calculer le tenseur diélectrique associé, un schéma de tétraèdre amélioré [103] est appliqué pour l'intégration BZ comme prévu dans le paquet WIEN2k.

La partie imaginaire a été réalisée en calculant la structure électronique, en utilisant la densité commune des états et les éléments de la matrice optique. La partie réelle du tenseur diélectrique a été obtenue en utilisant la relation de Kramers-Krönig. Pour une description détaillée de cette approche utilisée pour le calcul des propriétés optiques, le travail d'Ambrosch-Draxl et Sofo sera très utile [104].

À notre connaissance, aucun calcul théorique explorant les propriétés optiques n'a encore été fait de FeS_2 . D'où notre travail est une première tentative dans cette direction. En utilisant la méthode ci-dessus, nous avons calculé les parties imaginaires et réelles pour FeS_2 et les résultats sont montrés sur la Figure IV2.5. Nos fonctions diélectriques montrent que le pic de seuil apparaît à 0,83 eV. Cette énergie est liée à la transition directe entre le maximum de la quatrième bande de valence absolue et la première bande de conduction minimale Γ_v - Γ_c . Toutes les transitions de bande qui contribuent aux structures de sont principalement des états Fe-d (t_{2g}) aux états Fe-d (par exemple).

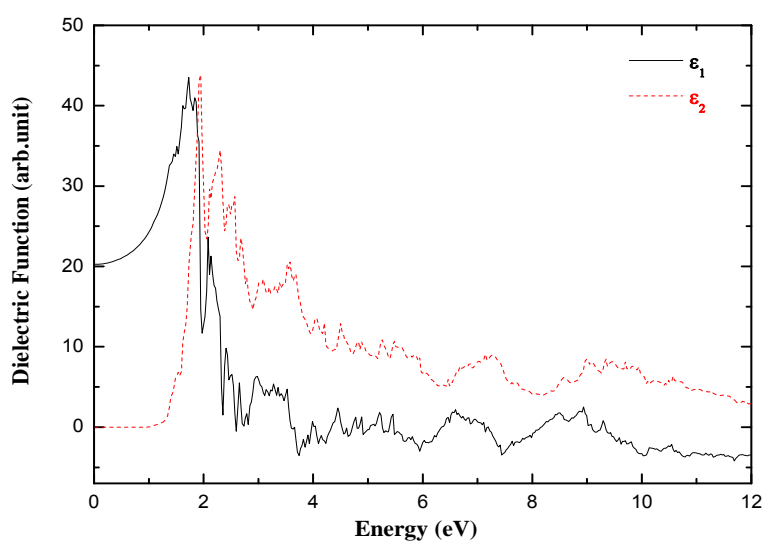


Figure IV2.5 : Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique du FeS_2 .

Conclusion Générale

L'objectif de notre étude était de simuler une cellule thermo-photovoltaïque en utilisant le modèle d'une cellule solaire traditionnelle avec les verres et les pyrites.

Le solaire est remplacé par un corps gris avec un spectre bien défini, seule une partie du spectre atteint la cellule. Le choix du filtre est très important pour le bon fonctionnement de la cellule TPV.

En conclusion les points suivants sont à signaler :

- la température de la cellule TPV est très importante pour son fonctionnement, et elle doit être maintenue le plus bas possible. Afin d'éviter l'échauffement de la cellule, un système de refroidissement doit être incorporé dans ces cellules.

La structure électronique et les propriétés optiques des polymorphes de TeO_2 ont été systématiquement étudiées à l'aide de calculs d'énergie initiale *ab-initio*. La constante de réseau d'équilibre, la distribution de la densité d'états et la structure de la bande d'énergie ont tous été fournis.

Les propriétés structurales calculées pour les polymorphes de TeO_2 montrent un excellent accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. Une analyse de densité d'états a montré que la partie inférieure de la bande de valence est dominée par l'orbitale $\text{Te}5s$ et la partie supérieure par l'orbitale $\text{O}2p$ dans TeO_2 .

La partie inférieure de la bande de conduction est dominée par l'orbitale $\text{Te}5p$. Le calcul de la structure de bande révèle que les trois polymorphes cristallins sont tous des semi-conducteurs à large intervalle. De plus, les résultats obtenus avec la méthode *mbj* concordent généralement mieux avec la valeur expérimentale que d'autres calculs théoriques. Les propriétés optiques donnent un aperçu approfondi de la structure électronique.

Le verre est un matériau qui présente une nécessité importante dans plusieurs domaines dus à ces différentes propriétés qui assurent son existence (la transparence, la dureté), il est constitué par trois constituants (formateur /vitrifiant, modificateurs et stabilisant) le verre réagit avec son environnement suite au phénomène de corrosion.

En utilisant les calculs de premiers principes, nous avons obtenu les résultats de FeS₂ dans la phase de pyrite. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit:

- Les propriétés structurales calculées (paramètre du réseau d'équilibre, paramètre interne, module d'élasticité et son dérivé de pression) concordent bien avec les travaux antérieurs rapportés dans la littérature.
- La bande interdite calculée montre que FeS₂ est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 0,683 eV.
- L'analyse de la densité des états a montré que la partie inférieure des bandes de valence est dominée par l'orbitale S-s et la partie supérieure par l'orbitale Fe-d dans le FeS₂.
- Le caractère de liaison a été examiné en termes de densité de charge.

Les calculs rapportés fournissent de nouveaux résultats structurels, électroniques et optiques à partir des premiers principes pour le FeS₂. Par conséquent, cette étude fait partie d'un effort théorique important pour explorer les propriétés de ce composé.

References

- [1] Donald L. Chubb, FUNDAMENTALS OF THERMOPHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, ELSEVIER, UK, 2007.
- [2] Giovanni Mattarolo, Development and Modelling of a Thermophotovoltaic System, Kassel, Univ, Diss, 2006.
- [3] R. E. Nelson. A brief history of thermophotovoltaic development. Semicond. Sci. Tech., 18(5) : S141, 2003.
- [4] L. M. Fraas, J. E. Avery, V. S. Sundaram, V. T. Dinh, T. M. Davenport et J. W. Yerkes, « Over 35% efficient GaAs/GaSb stacked concentrator cell assemblies for terrestrial applications », dans Photovoltaic Specialists Conference, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE, vol. 1, p. 190-195, 21-25 mai 1990.
- [5] C. Algora et D. Martin, « Modelling and Manufacturing GaSb TPV », dans AIP Conference Proceedings, 653, 452-461, 2003.
- [6] R. E. Nelson, « A brief history of thermophotovoltaic development [[archive](#)] », dans Semiconductor Science and Technology, 18, S141–S143, 2003.
- [7] F.E.T. Technologies, “Le photovoltaïque,” 1921, pp. 1-10.
- [8] Emery, K.; Burdick, J.; Caiyem, Y.; Dunlavy, D.; Field, H.; Kroposki, B.; Moriarty, T.; Ottoson, L.; Rummel, S.; Strand, T.; Wanlass, M.W.; Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems Photovoltaic Specialists Conference, 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, Page(s):1275 – 1278, 13-17 May.
- [9] C. Lerouge, et al., *Recherche & Industrie Photovoltaïque (PV) aux Etats-Unis 2006*, SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS.
- [10] Zarzycki, Jerzy, « Les verres et l'état vitreux », Paris, Masson, DL 1982.
- [11] B., S.B.a.B., Crystal structure of tellurium dioxide. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949.116: p. 595-607.
- [12] Guillemet, C, Barton, J, Le verre : Science et Technologie, Ed. Les Ulis, Cedex A, France (2005).
- [13] El jouhari, N, « classification des verres » 2005.

- [14]Rehouma.F « Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre alumino boro silicate application à un procédé d'enterrage sélectif des guides », thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994).
- [15] Papon P, J. Leblond et P. H.E.Meijer, « Physique des transition de phases, Concepts et applicatiuons »,Dunod, (2002).
- [16]. B., S., Crystal structure of tellurium dioxide. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949.116: p. 595-607.
- [17]. Leciejewicz J., The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. Zeitschriftfür Kristallographie, 1961. 116: p. 345-353.
- [18]. O., L., Refinement of the structure of tellurium dioxide. ActaChemicaScandinavica, 1968. 22(3): p. p.977-982.
- [19]. P.A., T., The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂. Journal of Physics C : Solid State Physics, 1988. 21(25): p. p.4611-4627.
- [20]. H., B., Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit, demrhombischen TeO₂. ZeitschriftfürKristallographie, 1967. 124: p. p.228-237.
- [21]. NOGUERA, O., 2003, thèse de l'universite de Limoges.
- [22]. Thomas, P.A., *The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1988. 21(25): p. 4611-4627.
- [23].Beyer, H., *Refinement of the crystal structure of tellurite, the orthorhombic TeO₂*. ZeitschriftfuerKristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1967. 124(3): p. 228-237.
- [24]. Blanchandin, S., P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, *New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization*. Journal of Materials Science, 1999.34(17): p. 4285-4292.
- [25]. Chagraoui, A., *Matériaux cristallisés et amorphes appartenant au système Bi₂O₃-TeO₂-WO₃ : structures et propriétés*. 1996, Thèse de l'université Hassan IIMohammedia (Maroc). p. 186.
- [26]. M.Fox, "Optical properties of solids" Oxford University Press(2001).
- [27] Papon P, J. Leblond et P. H.E.Meijer, « Physique des transition de phases, Concepts et applicatiuons »,Dunod, (2002).
- [28] Hormillosa, C., S. Healy, and S. Tamon, *Bond Valence Calculator*. 1993, Institute for

Materials research, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada: Hamilton.

- [29] Liu, L.G., *Polymorphism and compression of TeO₂ at high pressure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987.48(8): p. 719-722
- [30] E.Schrodinger,Phys.Rev.28,1049(1926).
- [31] M.Born and R.Oppenheimer, *Annealen der Physik* 389,457(1927).
- [32] K.Schwarz,CRC Crit.Rev.Solid State Mater.Sci.13,211(1987).
- [33]M.Weinert,E.Wimmer,and A.J.Freeman,Phys.Rev.B26,4571(1982).
- [34]P.Blaha,K.Schwarz, and P.Herzig,Phys.Rev.Lett 54.1192(1985).
- [35]S.H.Wei,H.Krakauer, and MWeinert,Phys.Rev.B32,7792(1985).
- [36]S.H.Wei,H.Krakauer, and MWeinert,Phys.Rev.B32,7792(1985).
- [37] El-Mallanwany R. A. H , CRC Press Boca Raton (FL), *Tellurite glasses handbook* , (2002).
- [38] Dai D, F, Tassone A, Bassi Ali, Russo V, Bottani C E, D'Amore D, *IEEE Photonic Technology Letters* 16 (2004)1011.
- [39] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, *Nature* 410, 63 (2001), *Résultats et Interprétations* 81 000.
- [40] Vogt T, Schneider G, Hriljac J A, Yang G, Abell J S, *Phys.Rev*, 63(2001) 220505(R).
- [41] F.Herman,J.p.Van Dyke, and I.P.Ortenburger,Phys.Rev.Rev.Lett.22.807,(1969).
- [42]L.Ryen,X.Wang,U.Helmersson,and E.Olsson,J.Appl.Phys.85,2828(1999).
- [43] Payne M C ,Teter M P, and Allan D C, *Rev Mod Phys*, 64 (1992)1045.
- [44] Prabhakar P, Singh. *Cond- Mat* , (2008) 0104563V1.
- [45] S. Meenakshi, V. Vijyakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S. Tkachev, H.D. J. *Phys. Chem. Solids*67, (2006) 1660.
- [46] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164.

[48] 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), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

[49] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399.

[50] P.A. Thomas

The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂
J Phys C, 21 (1988), pp. 4611-4627

[51] Y. Li Y, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li and X. Zhao
Structural, electronic, and optical properties of α , β , and γ -TeO₂
J Appl Phys, 107 (2010), p. 093506

[52] N. Berkaiine, E. Orhan, O. Masson, P. Thomas and J. Junquera
Nonlinear optical properties of TeO₂ crystalline phases from first principles
Phys. Rev. B, 83(2011), p. 245205

[53] D. M. Korn, A. S. Pine, G. Dresselhaus, and T. B. Reed
Infrared Reflectivity of Paratellurite, TeO₂
Phys Rev B, 8 (1973), pp. 768-772

[54] P. S. Peercy, I. J. Fritz, and G. A. Samara
Temperature and pressure dependences of the properties and phase transition in paratellurite (TeO₂: Ultrasonic, dielectric and Raman and Brillouin scattering results
J Phys Chem Solids, 36 (1975), pp. 1105-1122

[56] H. Schweppe

Elastic and piezoelectric properties of paratellurite (TeO₂)
Ultrasonics, 8 (1970), pp. 84-87

[57] V. H. Beyer

Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO₂
Z Kristallogr, 124 (1967), pp. 228-237

- [58] N. Dewan, K. Sreenivas, and V. Gupta
Comparative study on TeO₂ and TeO₃ thin film for γ -ray sensor application
Sens Actuators A, 147(2008), pp. 115-120
- [59] I. P. Kondratuk, L. A. Muradyan, I. V. Pisarevsky, and V. I. Simonov
Precisional X-ray structural investigation of acoustooptical α -TeO₂ single-crystals
Kristallografiya, 32 (1987), p. 609
- [60] M. Ceriotti, F. Pietrucci, and M. Bernasconi
Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂: The α , β , and γ phases
Phys Rev B, 73(2006), p. 104304
- [61] E.R. Barney, A.C. Hannon, and D. Holland
Short-Range Order and Dynamics in Crystalline α -TeO₂
J Phys Chem C, 116 (2012), pp. 3707-3718
- [62] O. Noguera, T. Merle-Mejean, A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P. Thomas, and J.C. Champarnaud-Mesjard
Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂
J Non-Cryst Solids, 330(2003), pp. 50-60
- [63] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J. C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit
Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO₂-rich part of the TeO₂-Nb₂O₅ system
J Mater Chem, 9(1999), pp. 1785-1788
- [64] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky,
T. Merle-Mejean, and B. Frit
Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium
dioxide: γ -TeO₂
J Phys Chem Solids, 61(2000), pp. 1499-1507
- [65] Y. Ohmachi and N. Uchida

Temperature Dependence of Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Constants in TeO₂ Single Crystals

J ApplPhys,41(1970), pp. 2307-2311

[67] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof

Generalized Gradient Approximation Made Simple

Phys Rev Lett,77 (1996), pp.3865-3868

[68]F. Tran and P. Blaha

Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential

Phys Rev Lett,102(2009), p. 226401

[69] F.D. Murnaghan

The compressibility of media under extreme pressures

ProcNatlAcadSci USA,30(1944), pp.244-247

[70] A. Svane and E. Antoncik

Electronic structure of rutile SnO₂, GeO₂ and TeO₂

J PhysChem Solids,48(1987), pp. 171-180

[71] Naoya Uchida

Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite (TeO₂)

N., Phys. Rev. B4 (1971), pp. 3736-3745

[72] A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bukker, Ch. Hofner, H. Tributsch, Solar Energy Mater and Solar Cells 29 (1993) 289.

[73] J.R. Ares, M. Leon, N.M. Arozamena, J. Sanchez-Paramo, P. Celis, I.J. Ferrer, C. Sanchez, J. Phys. 10 (1998) 4281–4289.

[74] N. Hamdadou, A. Khelil, J.C. Bernède, Mater. Chem. Phys. 78 (2003)591

[75] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. BessaR, M. Hajji, M. Kanzari, H. Ezzaouia, N. Hamdadou, J.C. Bernède, Materials Letters 59 (2005) 734

- [76] T. Chattopadhyay and H. G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 113.
- [77] K.C. Prince, K. Kuepper, M. Neumann, D. Cocco1, F. Bondino, M. Zangrando, M. Zacchigna, M. Matteucci and F. Parmigiani, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 7397
- [78] M.S. Seehra, S.S. Seehra, *Phys. Rev. B* 19(1979) 6620.
- [79] Y.H. Liu, L. Meng, L. Zhang, *Thin Solid Films* 479 (2005) 83
- [80] A Schlegel and P Wachter, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9(1976)3363.
- [81] E. D. Stevens, M. L. DeLucia, and P. Coppens, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 813.
- [82] S. Merkel, A. P. Jephcoat, J. Shu, H.-K. Mao, P. Gillet, and R. J. Hemley, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 1.
- [83] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Fiechter and H. Tributsch, *Phys. Rev. B* 57(1998) 6350.
- [84] I. Opahle, K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 60(1999) 14 035.
- [85] J. Muscat, A. Hung, S. Russo, and I. Yarovsky, *Phys. Rev. B* 65(2002) 054107.
- [86] G. L. Zhao, J. Callaway, and M. Hayashibara, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 15 781.
- [87] D W Bullett, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 6163.
- [88] W. Folkertst, G. A. Sawatzky, C. Haas, R A de Groote and F. U. Hillebrecht, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 4135
- [89] P Raybaud, J Hafner, G Kresse and H Toulhoat, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 11107.
- [90] S. Lauer, A.X. Trautwein, *Phys. Rev. B* 29 (1983) 6774.
- [91] M. Womes, R.C. Karnatak, J.M. Esteva, I. Lefebvre, G. Allan, J. Olivier-Fourcade and J.C. Jumas, *J. Phys. Chem Solids* 58 (1997)345.
- [92] K. Persson, G. Ceder and D. Morgan, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115201.
- [93] Y. Zeng, N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* 50(1994) 8214.
- [94] J. Cai, M.R. Philpott, *Computational Materials Science* 30 (2004) 358.

- [95] G. Qiu, Qi Xiao, Y. Hu, W. Qin, and D. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 270 (2004) 127.
- [96] Q. Guanzhou, X. Qi, H. Yuehua, *Computational Materials Science* 29 (2004) 89.
- [97] A. Hung, J. Muscat, I. Yarovsky, S. Russo, *Surface Science* 520 (2002) 111
- [98] K. Andersson, M. Nyberg, H. Ogasawara, D. Nordlund, T. Kendelewicz, C. S. Doyle, G. E. Brown, Jr., L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson¹, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195404.
- [101] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [102] O. Jepsen and O.K. Andersen, *Solid state Commun.* 9, 1763 (1971);
G. Lehmann and M.Taut, *Phys. Status Solidi b* 54, 496 (1972).
- [103] C. Ambrosch-Draxl and J O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175, 1 (2006).
- [104] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962).

