

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :/2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: HARHOUZ Fatma

Intitulé

**Etude ab-initio des propriétés
électroniques et optiques des spinelles
GeMg₂O₄, GeZn₂O₄ et GeCd₂O₄.**

Soutenu le 26/06 /2018 devant le jury composé de:

Dr. IBRIR Miloud	MCA	Université de M'sila	Président
Dr. ALLALI Djamel	MCB	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. DEGHEFEL Bahri	Prof	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté me permettant à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.

Je remercie très sincèrement mon encadreur le Dr.Djmel. ALLALI d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa haute modestie.

Je remercie vivement le Dr. Miloud Ibrir d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de Mémoire de Master. Merci aux Dr. Bahri. DHAGFEL, d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements à mon père et ma mère et ma famille, mes collègues et amis pour leur soutien , leur présence et leur encouragement. Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Fatma harhouz

Dédicace

Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans ma vie:

Ma mère et mon père (ALLAH Yahfadhom).

Mes chers frères et sœurs. Toute ma famille.

Tous les professeurs et les enseignants de département physique à l'université de M'SILA.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

Fatma.h



Résumé

Les propriétés électroniques et optiques de trois principaux représentants des oxydes spinelles GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 ont été calculés par la méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés électroniques, incluant la structure de bande et la densité d'états, des matériaux étudiés sont explorées en détail en utilisant, en plus de la LDA et la GGA-PBE, une nouvelle forme de la GGA mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*) proposé par Tran et Blaha; nommée la TB- GGA mBJ, connue pour son amélioration des structures électroniques. Les fonctions optiques, incluant la fonction diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (K), le coefficient de réflectivité (R), le coefficient d'absorption (α) et la fonction de perte d'énergie (L) sont calculée pour un spectre d'énergie 0-34 eV. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

Abstract

The electronic and optic properties of three principal representatives of spinel oxides GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 and GeCd_2O_4 have been investigated using the full-potential (Linearized) augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-(L) APW+lo) within density functional theory. The electronic properties, including the band structure and the density of states, of the studied materials are explored in detail using, in addition to the LDA and the GGA-PBE, a new form of the GGA mBJ (modified Becke Johnson Potentiel) proposed by Tran and Blaha; named the TB-GGA mBJ, known for its improved of the bands gaps. Results obtained for the band structure using GGA mBJ show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Optical functions, including the dielectric function (ϵ), the refractive index (n), the extinction coefficient (K), the reflectivity (R), the linear absorption spectrum (α) and the electron energy-loss (L) are calculated for the energy range 0-34 eV. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.

ملخص

تمت دراسة الخواص الإلكترونية و الضوئية للمواد السبينية GeCd_2O_4 و GeZn_2O_4 ، GeMg_2O_4 باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطأً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة. استعملت ال LDA و ال GGA لمعالجة كمون التبادل والترابط (XC) لحساب الخواص الإلكترونية والضوئية. استعملت ال (TB-GGA mBJ) إضافة إلى ال LDA و ال GGA من أجل تحسين الخواص الإلكترونية والضوئية. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية مباشرة $\Gamma-\Gamma$. كما أظهرت نتائج شرائط الطاقة الإلكترونية المتحصل عليها باستعمال ال (TB-GGA mBJ) تحسناً معتبراً مقارنة بالتقريبات الأخرى وهي أقرب إلى النتائج التجريبية. بين تحليل كثافة الحالات الإلكترونية أن تناقص قيم موانع الطاقة عند المرور من GeMg_2O_4 إلى GeZn_2O_4 ثم إلى GeCd_2O_4 يمكن ارجاعه إلى التفاعل $p-d$ في المركبات GeZn_2O_4 و GeCd_2O_4 . تم حساب الثوابت الضوئية في مجال طاقي من 0 إلى $34 eV$. بينت نتائج الحسابات تزايد ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ مع تناقص موانع الطاقة للمركبات المدروسة. تم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع المعطيات التجريبية والنتائج النظرية الموجودة.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées:

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

LDA Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

LSDA Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

APW Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

LAPW Ondes planes augmentées linéarisées (*linearised augmented plane wave*)

FP-(L) APW+lo full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

EOS Equation d'état (*Equation of state*)

B_0 Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B'_0 Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_{XC} Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

E_F Energie de Fermi (*Fermi energy*)

SG Groupe d'espace (*Space Group*)

E_g Bande interdite (*Energy band gap*)

DOS Densité d'états (*Density of states*)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

mBJ modified Becke Johnson Potentiel

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de Ge est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Mg est entouré par six atomes O.	04
Figure 1.2 : Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie Fonctionnelle de la Densité	19
Figure 2.1: Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région I) pour le cas de deux atomes.	24
Figure 2.2 : Structure du code Wien2k.	30
Figure 3.1: La première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.	36
Figure 3.2 : La structure de bandes d'énergie de GeMg_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ	40.
Figure 3.3 : La structure de bandes d'énergie de GeZn_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ	41
Figure 3.4 : La structure de bandes d'énergie de GeCd_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ	42
Figure 3.5: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeMg_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ.	45
Figure 3.6: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeZn_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ	46
Figure 3.7: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeCd_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ.	47
Figure 4.1: Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière-absorption, réflexion, transmission.	50
Figure 4.2: La partie imaginaire de la fonction diélectrique de GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 à pression nulle ($P= 0\text{GPa}$) et à $P= 30\text{GPa}$.	55
Figure 4.3: La partie réelle de la fonction diélectrique de GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 à pression nulle ($P=0 \text{GPa}$) et $P=30\text{GPa}$.	56
Figure 4.4: Variation de coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 .	57
Figure 4.5: Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 .	58

Figure 4.6: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeMg_2O_4 . 59

Figure 4.7: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeZn_2O_4 . 60

Figure 4.8: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeCd_2O_4 . 60

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 2.1:** Les paramètres de calcul pour les composés GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$). 32
- Tableau 3.1:** Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau. 38
- Tableau 4.1:** La fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ des composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 . 54

TABLE DES MATIERES

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	III
Abstract	III
ملخص	IV
Nomenclature	V
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
INTRODUCTION GENERALE	
1.1 Introduction	2
1.2 Les oxydes spinelles GeX_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd)	2
1.3 Objectif de la mémoire	5
1.4 La structure de la mémoire	5
Bibliographies	6
Première Partie : Cadre Théorique	
Chapitre 1 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
1.1 Equation de Schrödinger d'un cristal	10
1.2 L'approximation de Born – Oppenheimer	11
1.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	12
1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	13
1.5 L'Approximation de la Densité locale	15
1.6 L'Approximation du Gradient Généralisé	16
1.7 Approximation GGA mBJ	16
1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham	17
Bibliographies	20
Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	
2.1 Introduction	22
2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
2.3 La méthode LAPW	25
2.4. La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW+LO)	26
2.5 La méthode APW+lo	27
2.6 Présentation du code WIEN2k	27

2.6.1 Générateur de structure	28
2.6.2 Initialisation	28
2.6.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	28
2.7 Les détails des calculs	31
Bibliographies	33
Deuxième Partie: Résultats et discussions	
Chapitre 3 : Propriétés électroniques des composés GeMg₂O₄, GeZn₂O₄ et GeCd₂O₄	
3.1 Bandes d'énergies	36
3.2 Densité des états électroniques de GeMg ₂ O ₄ , GeZn ₂ O ₄ et GeCd ₂ O ₄	43
Bibliographies	48
Chapitre 4: Propriétés Optiques	
4.1 L'interaction rayonnement- matière	50
4.2 La fonction diélectrique	51
4.3 Résultats et discussions	52
4.3.1 La fonction diélectrique	52
4.3.2 Le Coefficient d'absorption de GeX ₂ O ₄ (X=Mg, Zn et Cd)	57
4.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	58
4.3.4 La réflectivité et la fonction de perte optique de GeX ₂ O ₄ (X=Mg, Zn et Cd)	59
Bibliographies	61
CONCLUSION GENERALE	
Conclusion générale	
1. Propriétés électroniques	63
2. Propriétés optiques	63

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Introduction Générale :

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. Les travaux de recherches réalisés dans ce domaine ont mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. La recherche de nouveaux matériaux solides aux propriétés physique et chimiques spécifiques (propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques, etc...) est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc...). Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et pour servir comme moyen de prédiction.

Diverses méthodes théoriques ont été élaborées par des physiciens et chimistes théoriciens permettant le calcul des structures électroniques des matériaux. Citons d'abord les méthodes semi-empiriques qui nécessitent des données expérimentales pour déterminer les nombreux paramètres ajustables. Mentionnons également les méthodes ab-initio (méthodes de premiers principes), basées sur la théorie de la mécanique quantiques, qui n'ont besoin que des constantes atomiques pour déterminer la structure électronique du solide, telles que la méthode Hartree [1], Hartree-Fock [2] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density functional theory*) [3,4]. Les méthodes ab initio sont devenues aujourd'hui un outil indispensable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Diverses méthodes de calcul des propriétés de matériaux solides ont été développées dans le cadre de la DFT ces dernières années. Parmi ces méthodes, les plus connues et les plus utilisables, on cite

- ✓ la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*)). Cette Méthode est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

1.2. Les oxydes spinelles GeX_2O_4 (X : Mg, Zn et Cd)

Les composés spinelles sont caractérisés par une formule chimique générale de la forme $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}_4$ ou $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{II}}_2\text{C}_4$, où les chiffres romain indiquent la colonne dans le tableau

périodique ($A^{II} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn}$ et $B^{III} = \text{Al, Ga, In}$; $A^{IV} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $B^{II} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn}$; $C = \text{O, S, Se, Te}$) [5]. Les spinelles ayant une formule chimique de la forme AB_2O_4 sont connus sous le nom : oxydes spinelles. Cette famille de matériaux se cristallise dans la structure cubique à face centrée (CFC) sous un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans le tableau international de la cristallographie) [6], décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$. La Figure 1 représente la maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . Cette maille contient 8 unités formulaires ($Z=8$) : 32 anions O, 8 cations A et 16 cations B. Les 32 atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Le réseau CFC formé par les atomes d'oxygène contient 32 sites octaédriques, dont 16 (sites $16d$) occupées par les cations B, et 64 sites tétraédriques, dont 8 (sites $8a$) occupées par les cations A.

En plus, il existe un paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Nous avons deux possibilités différents pour le choix de l'origine dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (# 227), cela provoque un changement des positions des atomes. Il existe deux équi-points ayant un point de symétrie $\bar{3}m$ et $4\bar{3}m$ qui sont les deux choix possibles de l'origine de la cellule unitaire. Si l'origine est au point de symétrie $\bar{3}m$, les positions atomiques sont comme suit : A : $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), B : $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et O : $32e$ (u, u, u) ; le paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Dans un spinelle cubique idéal, le paramètre interne u est égal à 0.25. Si l'origine est au point de symétrie $4\bar{3}m$, les positions atomiques sont A : $8a$ ($0, 0, 0$), B : $16d$ ($5/8, 5/8, 5/8$) et O : $32e$ (u, u, u) ; le paramètre interne u dans ce cas est égale à 0.375.

Les oxydes spinelles possèdent de propriétés physiques intéressantes, telles que la semi conductivité, le magnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité...etc. Ceci offre à cette famille des matériaux un champ large dans les applications technologiques, telles que comme les dispositifs photovoltaïques, les cellules solaires, les batteries à base du lithium et les capteurs [7-10]. En plus, un certain nombre des membres de cette famille de matériaux possède une large bande interdite (plus de 3 eV). La transparence de ces composés dans les conditions normales, leur transmissibilité dans le spectre visible et leurs excellentes propriétés électriques les rendent des potentiels candidats pour des applications dans le domaine des oxydes conducteurs transparents (TCO : *Transparent Conducting oxides*), des dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats et les dégivreurs de pare-brise [11].

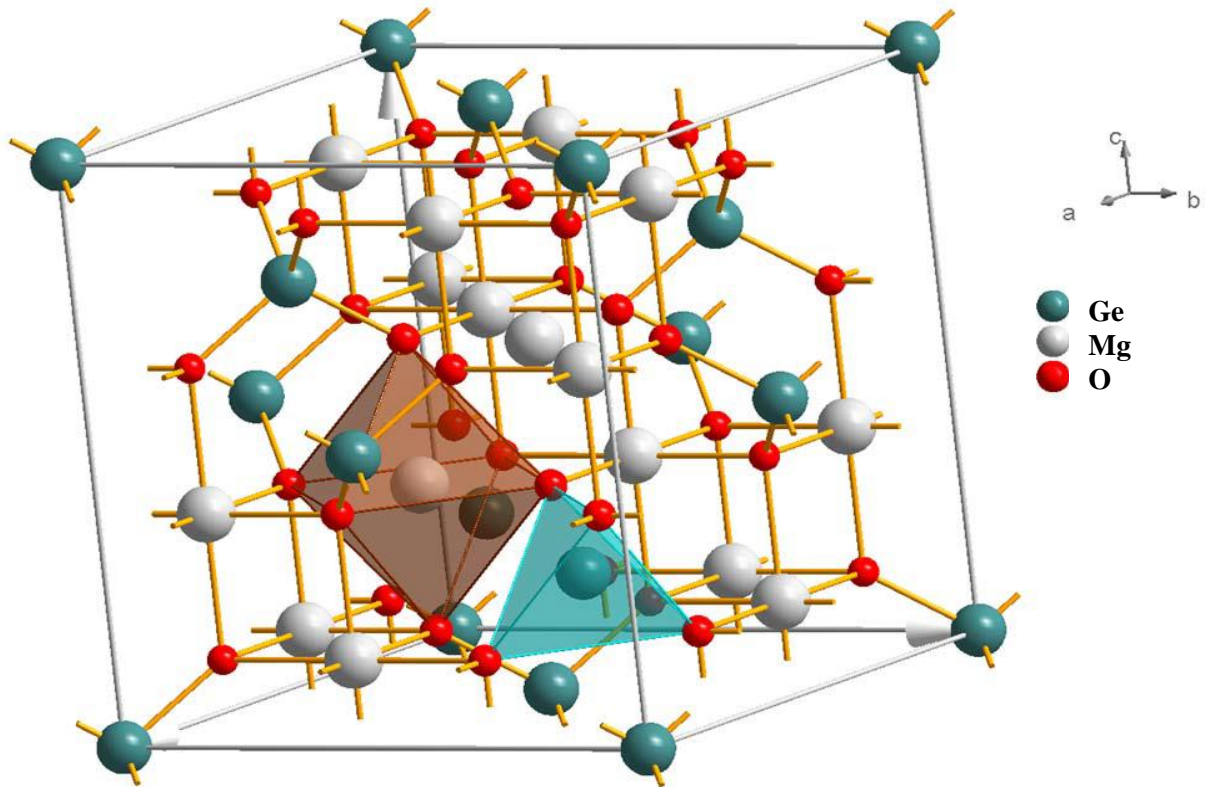


Figure 1: La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de Ge est entouré par quatre d'atomes O. L'atome Mg est entouré par six d'atomes O.

Wei et Zhang [12] ont étudié la distribution des cations et des ions dans 18 oxydes spinelles $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ et $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{O}_4$ tels que : (A^{II} : Mg, Zn et Cd) ; (B^{III} : Al, Ga et In) ; (A^{IV} : Si, Ge et Sn) et (B^{II} : Mg, Zn et Cd). Segev et Wei [11] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des oxydes conducteurs transparents GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 en utilisant un calcul du premier principe.

A cause de leurs intéressantes propriétés, les spinelles GeX_2O_4 ($\text{X}=\text{Mg}$, Zn et Cd) ont été le sujet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques, en se concentrant sur les propriétés structurales [12–16], électroniques [17–19], mécaniques [13–15, 20–22] et optiques [23–29]. ils sont caractérisés par plusieurs propriétés souhaitables, par ex. un point de fusion élevé, haute réflectivité haute résistance, résistivité chimiques des températures élevées et faible électricité perte [28, 30] qui les rendent candidats à de nombreuses applications en géophysique, le magnétisme, la catalyse et l'environnement [31–35]. Dans ce contexte, Bouhemadou [36] ont examiné les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des oxydes spinelles GeX_2O_4 ($\text{X} = \text{Mg}$, Zn, Cd) en utilisant la méthode du pseudopotentiel onde plan (*PP-PW: Pseudopotential Plane-Wave*); et la LDA pour terme d'échange et de corrélation dans le cadre de la DFT.

1.3 L'objectif de la mémoire :

Le présent travail est une partie d'un grand effort visant à comprendre les propriétés chimiques et physiques des oxydes spinelles. Les calculs précis de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont les outils les plus utilisés pour étudier en détail les propriétés des oxydes spinelles sans avoir besoin de données expérimentales.

Les objectifs fondamentales de ce travail de recherche mené au cours de la préparation de cette mémoire de master, réalise au sien du l'Université Mohamed BOUDIAF -M'sila, sous la direction du monsieur le Professeur ALLALI Djamel, sont :

- ✓ L'étude des propriétés électroniques, incluant la structure de bande et la densité d'états, des matériaux sont explorées en détail
- ✓ L'étude des propriétés optiques, incluant la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité, la fonction de perte optique et de la conductivité optique en utilisant, en plus de la LDA [4] et la GGA [37], une nouvelle forme de la GGA mBJ propose par Tran et Blaha [38]. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales dans l'études scientifique pour tester la précision des résultats

1.4. La structure de la mémoire:

Cette mémoire, en plus de l'introduction générale et de la conclusion, contient deux parties : La première partie présente le cadre théorique de nos calculs ; et elle divisée en deux chapitres. Le premier chapitre présente les principes fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). et l'approximation GGA mBJ. Le deuxième chapitre montre les principes de la méthode des ondes linéaires augmentée linéairement avec le potentiel complète (FP-LAPW) basé sur le théorème de (DFT), implémentée dans le code Wien2K.

La deuxième partie expose nos résultats (en utilisant les méthodes décrites dans la première partie), leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature scientifique. Cette partie regroupent les chapitres 3, 4. Le troisième chapitre est destiné à l'étude des propriétés électroniques des composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 . Le quatrième chapitre est dédié aux résultats des calculs des propriétés optiques. Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les principaux marquants résultats de ce travail.

Bibliographies:

- [1] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126 ; 62 (1930) 795.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001)
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B.45 (1992) 13244.
- [5] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem. 52 (1984) 187.
- [6] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz. Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci, 54 (1998) 714.
- [7] K.Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M Hirano, H. Hosono. Science, 300(5623)(2003) 1269.
- [8] B.Tan, E. Toman, Y. G. Li, Y.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc, 129 (14) (2007) 4162.
- [9] A. Rong, X.P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu, D. Y. Song, J. Phys. Chem. B, 110 (30) (2006) 14754.
- [10] T. Minami, MRS Bull, 25 (2000) 38.
- [11] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [12] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B, 63 (2001) 045112.
- [13] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Eur. Phys. J. B. 56 (2007) 1.
- [14] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.
- [15] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [16] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [17] D. Mo Shang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.
- [18] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [19] Xu. Yong-Nian, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [20] A. Wanner, Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [21] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luaña, Phys. Rev. B 62 (2000) 13970.
- [22] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [23] P. Thibaudeau, F. Gervais, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [24] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.
- [25] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sickafus Vacuum 58 (2000) 2.

- [26] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [27] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. R´erat J. Algerian Adv. Mater. 3 (2006)171.
- [28] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petitet, A.S. Pereira, J. Jordana, A.H Nature 383 (1996) 401.
- [29] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38 (2007) 203.
- [30] W. Jones, L. Miles, J. Proc. Br. Ceram. Soc. 19 (1971)161.
- [31] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, Rao C N R J. Mater. Res. 14 (1999) 2567.
- [32] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno, J. Am. Ceram. Soc. 6 (1993) 743.
- [33] N.J. Van der Laag, *Environmental effects on the fracture of oxide ceramics* (Doctoral (Thesis Technical University, Eindhoven (2002))).
- [34] T. Irifune, K. Fujino, E. Ohtani, Nature 349 (1991) 409.
- [35] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [36] A. Bouhemadou, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **16** (2008) 055007
- [37] J.P.Perdew, Burke, M.Ernzerhof, Phys.Rev.Let.77 (1996)3865.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Wien, Austria, Karl Heinz Schwarz, Techn. Universität, ISBN: 3-950131-1-2 (2011)

PREMIERE PARTIE

CADRE THEORIQUE

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1,2]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{l'énergie cinétique des électrons}) \quad (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{interaction répulsive (électron-électron)}) \quad (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{interaction répulsive (noyaux-noyaux)}) \quad (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{interaction attractive (noyaux-électron)}) \quad (1.7)$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse du noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [3]. Il est plus évident qu'on va

pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des séries d'approximations.

1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [4], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle de l'interaction noyau-noyau V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (1.8)$$

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (1.9)$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (1.11)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera:

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (1.12)$$

On peut conclure que grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais

qui reste encore très complexe en particulier dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

1.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [5]. Cela permet de remplacer le potentiel de type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression

définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire:

$$H = \sum_i H_i \quad (1.13)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1.14)$$

Tel que: $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (1.15)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des

énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \tag{1.16}$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{1.17}$$

avec: $H_i\Phi_i = E_i\Phi_i$ (1.18)

$$H_e\Phi_e = E_e\Phi_e \tag{1.19}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\frac{1}{2m} \nabla^2 \Phi_i(r) + U(r) + V_i(r) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \tag{1.20}$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{1.21}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations (1.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile.

1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique [7,8]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [9].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory (DFT)) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [9]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe

est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (1.24)$$

Il reste à déterminer $F_{HK}[\rho]$ Formellement:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

Où: $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons-électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [8] ont proposé les séparations suivantes:

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.26)$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction

$$\begin{aligned} V_c[\rho(r)] &\text{ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock} \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.27)$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\begin{aligned} \text{Donc: } F_{HK}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\text{tel que: } E_{xc}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (1.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H

On en déduit les équations de Kohn et Sham [10] qui permettent de résoudre le problème:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (1.31)$$

$$\text{Tel que: } V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées:

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \quad (1.33)$$

Où:

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet \quad V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \quad (1.34)$$

$$\bullet \quad V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \quad (1.35)$$

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

1.5 L'Approximation de la Densité locale

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]dr^3 \quad (1.36)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA: Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.38)$$

1.6 L'Approximation du Gradient Généralisé

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA: *generalized Gradient Approximations*) où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Becke (B88) [12], Perdew et Wang (PW91) [13], Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [14], Hammer et al. (RPBE) [15], Wu et Cohen (WC-2006) [16] et Perdew et al. (GGA-PBESol) [17]. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion. Dans le présent travail nous avons utilisé une des plus simples d'entre elles, proposée par Perdew et al. (GGA-PBESol) [17], qui donne des résultats tout à fait satisfaisants.

1.7 Approximation GGA mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [Becke (2006)], a été récemment publiée par Tran et Blaha [Tran(2009)]. Il s'agit du potentiel mBJ « *modified Becke Johnson Potentiel* » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio WIEN2k.

En (2007), Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange par Becke et Johnson(BJ)[18] qui a été proposé en (2006) [19], conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « *the optimized effective potentiel (OEP)* » . Ils ont montré que le potentiel BJ améliore plus les gaps que la LDA et la PBE. Cependant,

l'amélioration a été modérée. Pour suite de l'amélioration a été obtenue par une version modifiée (TB-MBJ) [20] en (2009) du potentiel d'échange BJ qui introduit un paramètre pour changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ :

$$v_{X,\sigma}^{\text{TB-MBJ}}(\vec{r}) = c v_{X,\sigma}^{\text{Br}}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (1.40)$$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (1.41)$$

La façon dont cette combinaison linéaire est écrite fait en sorte que, pour toute valeur de c le potentiel d'échange de LDA est récupéré pour une densité électronique constante.

Nous allons à présent intéresser à l'influence de la variation de c sur les gaps électroniques.

Pour $c = 1$, le potentiel BJ original est récupéré, donnant un meilleur gap que la LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour $c > 1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson [19,20].

1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham:

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.42)$$

Tel que: $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham

pour une seul particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.43)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision.

Dans cette thèse nous avons choisi un type de représentation appelé (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local Orbitals* (FP-(L) APW+lo)) que nous allons

voir en détail dans le chapitre qui suit. Dans la méthode FP-(L) APW+lo les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (1.44)$$

Où $\Phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement). La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la Figure 1.1 [21]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (1.45)$$

(tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.44). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.46)$$

où l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et α le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

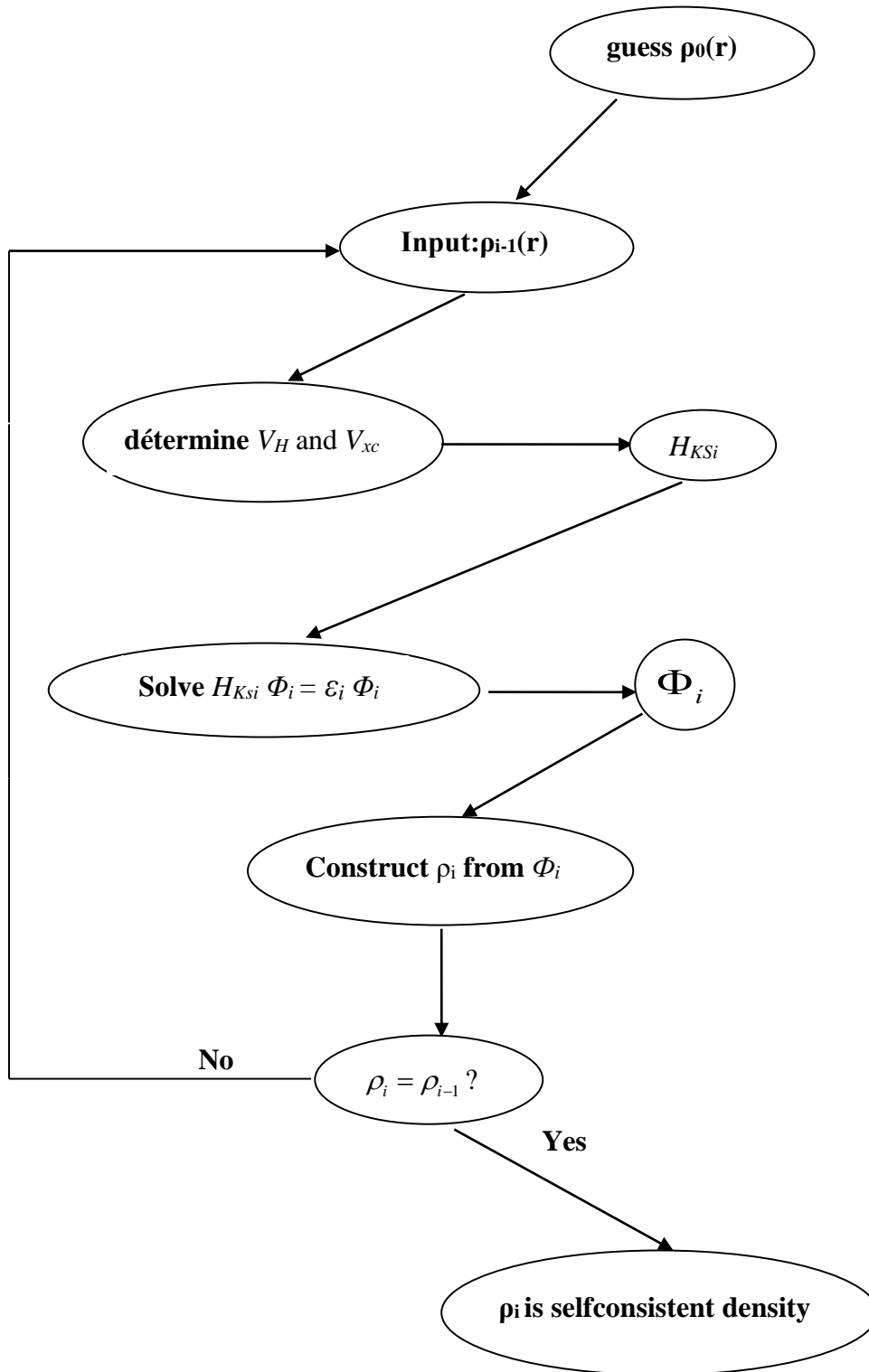


Figure 1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

Bibliographies

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteur* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87 (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [12] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38 (1989) 3098.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [18] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter.19 (2007)196208.
- [19]A. D Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101
- [20] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [21] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).

CHAPITRE 2

ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES (FP-LAPW)

2.1 Introduction :

La recherche pour détermine une manière efficace de résoudre l'équation de Kohn et Sham pour les solides et les molécules :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r)$$

Développer de plusieurs méthodes plus précises et plus efficaces pour calcul la structure électronique, comme la méthode des Ondes planes et pseudopotentiels (*Pseudo-potential Plan-Wave*. (PP-PW)) Et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*)) etc.

Dans cette mémoire, l'étude des propriétés électroniques, optiques son été réalisée en utilisant le code WIEN2k [1], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT [2]. La méthode LAPW est un système de calcul très précis pour l'étude de la structure électronique des cristaux. Elle se caractérise par l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base particulièrement adaptée au problème. Cette méthode est essentiellement dérivée de l'approche des ondes planes augmentées (APW) de Slater [3, 4] (1937), avant d'entamer la méthode FP-LAPW, nous rappelons brièvement la méthode APW.

2.2 Ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**: *Linearised Augmented Plane Wave*), développée par Andersen [5], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW: *Augmented Plane Wave*) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [3] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron; cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions (Figure 2.1):

- (i) Des sphères appelées «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (région I)
- (ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (région II).

Deux catégories appropriées de bases sont utilisées dans ces deux régions:

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques «Muffin-tin» (région I).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_{lm}^{\alpha}(r', E) y_{lm}(\hat{r}') \dots r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots r \in II \end{cases} \quad (2.1)$$

Où $\varphi(\vec{r})$, Ω , $u_{lm}^{\alpha}(r, E)$, $y_{lm}(\vec{r})$, C_G , a_{lm}^{α} , \vec{r}' , r' , \hat{r}' , R_{α} , R_{β} , \vec{k} et \vec{G} représentent respectivement la fonction d'ondes, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique, la position à l'intérieur des sphères qu'est donnée par rapport au centre de chaque sphère par $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ (\vec{r}_{α} est la position atomique dans la maille primitive), le module de \vec{r}' , indique la direction de \vec{r}' dans la base des coordonnées sphériques (r' , θ' et ϕ'), le rayon de la sphère α , le rayon de la sphère β , le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque

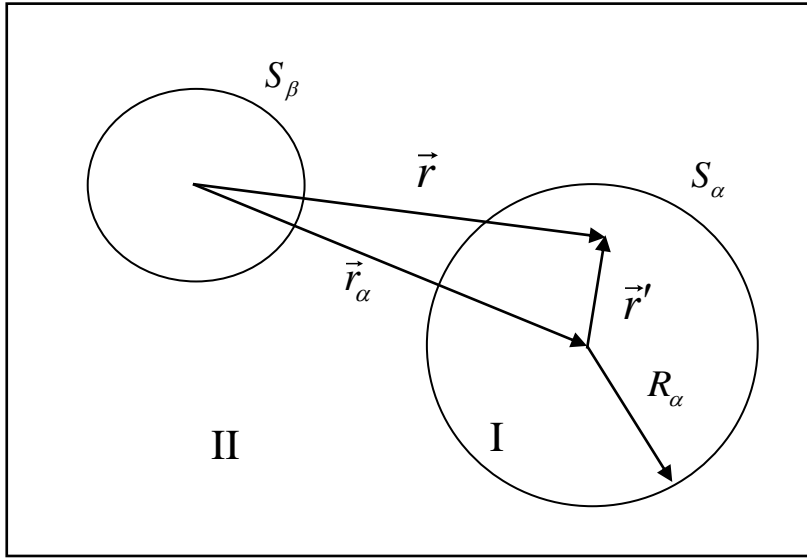


Figure 2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

(I): Zone «Muffin-tin»; (II): Zone interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.2)$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin» et E_l représente l'énergie de linéarisation. Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre. Les coefficients a_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère «Muffin-tin». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin». On obtiendra:

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) y_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.3)$$

A partir de l'équation (2.3), les a_{lm}^α sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm}^α donnés par l'équation (2.3) contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $u_l^\alpha(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi une séparation des ondes planes par rapport aux fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales u_{lm}^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{u}_{lm}^α , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.3 Ondes planes augmentées linéarisées

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin» sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW (Eq. 2.2), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ doivent satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_l \right\} r\dot{u}_{lm}^\alpha(r) = ru_{lm}^\alpha(r) \quad (2.4)$$

Les fonctions de bases sont données par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] & \left\{ r > R_\alpha (r \in II) \right. \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(\hat{r}) & \left. \left\{ r < R_\alpha (r \in I) \right. \right. \end{cases} \quad (2.5)$$

Où b_m^α sont les coefficients correspondant à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients a_m^α . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères «Muffin-tin» on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note:

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit la non discontinuité à la surface de la sphère «Muffin-tin» des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

2.4 La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories: les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin», ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin» et participent à la liaison chimique, ces états sont traités par la méthode LAPW. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre: une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ de valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique «Muffin-tin» dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère «Muffin-tin», en particulier lorsque le composé est étudié

en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [6] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

2.5 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [7] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée «APW+lo» et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

2.6 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K, un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs [1]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [8], les minéraux [9], les surfaces des métaux de transition [10], les oxydes non ferromagnétiques [11], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [12].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qu'ils sont liés

par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La Figure 2.2 représente la structure du code Wien2k. La procédure de calcul passe par les étapes suivantes:

2.6.1 Générateur de structure

Dans cette étape, on crée le fichier principale appeler “case.struct” qui contient toutes les informations sur le matériau à étudier (le groupe d'espace, les paramètres structurales (les paramètres du réseau, les positions atomiques) et les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) de chaque atome

2.6.2 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, l'énergie de coupure pour la base des ondes planes et rayon de coupure L_{max} pour les fonctions angulaires.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires:

NN: un sous-programme permettant de calculer les distance entre les plus proches voisins et par conséquent aide pour la détermination des rayons des sphères «Muffin-tin».

SGROUP: il détermine le groupe d'espace de la structure donnée.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

KGEN: il détermine l'échantillonnage des points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

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

2.6.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson a partir de la densité électronique.

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

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

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

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

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (les propriétés structurales, densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques,...etc.) peuvent être alors déterminées.

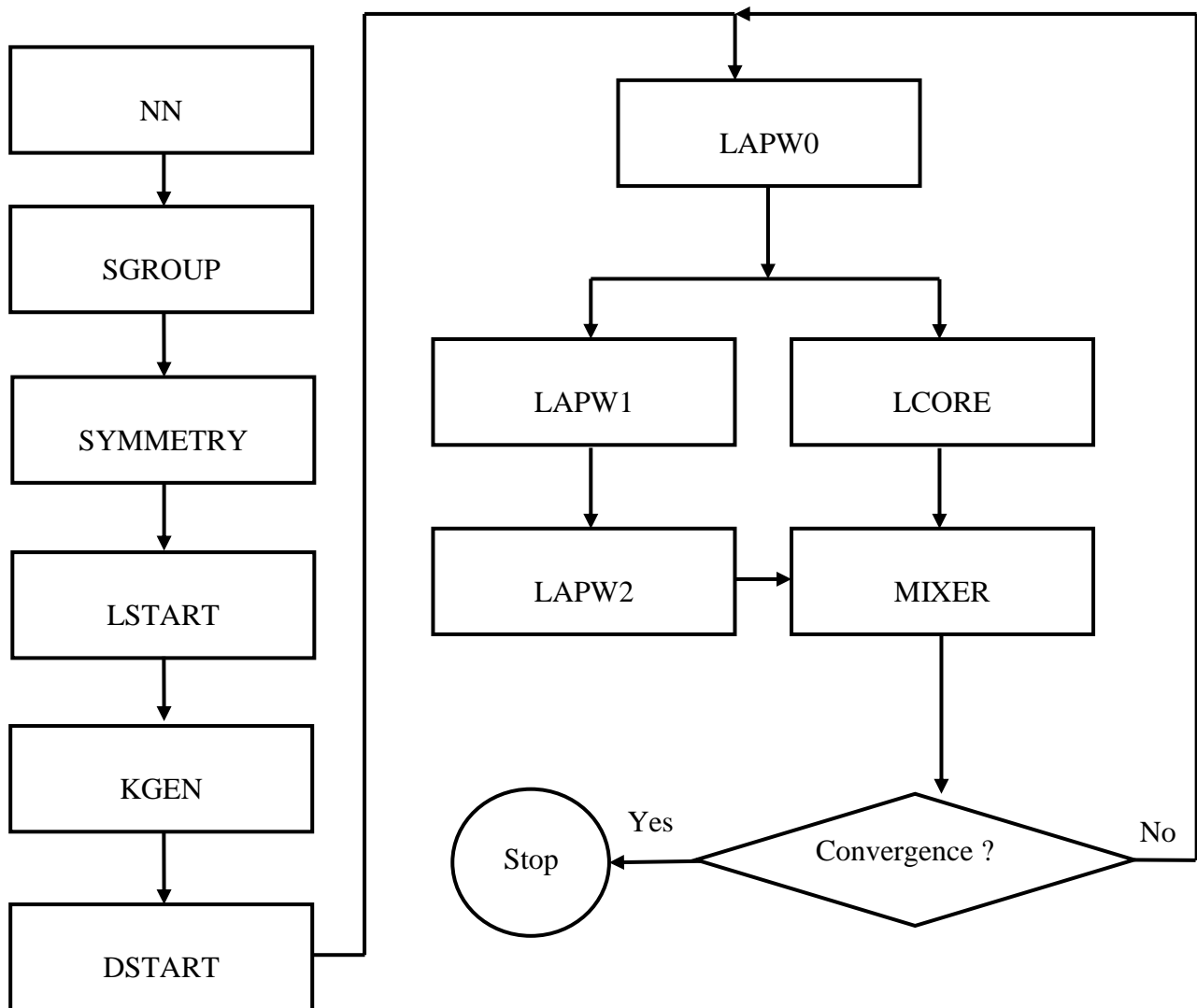


Figure 2.2: Structure du code Wien2k.

2.7 Les détails des calculs

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1], qui est une implémentation de la méthode FP-(L) APW+lo [7,13,14] dans le cadre de la DFT [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes:

- L'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*) paramétrisée par Perdew et Wang [15].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) paramétrisées par Perdew, Burke et Ernzerhop, appelé GGA-PBE [16].
- Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation aux dépens de moins d'accord en ce qui concerne l'énergie d'échange. Cette approche, qui s'appelle GGA-EV [17], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

La lacune majeure dans ces deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, ce qui implique le développement d'autres approximations comme l'approximation (EV-GGA) et l'approximation (GGA mBJ) implémentés seulement dans le code WIEN2k.

Dans la méthode FP-(L) APW+lo, la cellule unitaire est devisée en deux régions

(i) Les sphères «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .

(ii) La région interstitielle (l'espace qui reste).

Du point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à « potentiel complet», c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères

«Muffin-tin» avec un rayon de coupure (un cutoff) $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une énergie de coupure $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ (où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin», K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul à savoir:

A. Les rayons «Muffin-tin». Le choix des rayons «Muffin-tin» (R_{MT}) est basé sur deux critères:

- (i). Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère «Muffin-tin».
- (ii). Eviter le chevauchement des sphères «Muffin-tin».

B. Le paramètre de coupure $R_{MT}^{min} * K_{max}$; R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin» et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

C. G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

D. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le Tableau 2.1 regroupe l'ensemble des paramètres des calculs effectués sur les composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$. Les états Ge ($4s^2 4p^2$), Mg ($2p^6 3s^2$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), Cd ($4d^{10} 5s^2$) et O ($2s^2 2p^4$) sont considérés comme des états de valence.

Tableau 2.1: Les paramètres de calcul pour les composés GeX_2O_4 (X =Mg, Zn, Cd).

Composés	R_{MT} (u.a.)	$R_{MT}^{min} * K_{max}$	Nombre de points spéciaux k	G_{max}	l_{max}
GeX_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd)	Ge (1.70)	7	47 (10x10x10)	14	10
	Mg (1.83)				
	Zn (1.99)				
	Cd (2.18)				
	O (1.54)				

Bibliographies

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Vienna, Austria), ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] J.C. Slater, Phys. Scr. 51 (1937) 846.
- [4] J.C. Slater Advances in Quantum Chemistry. 1 (1964) 35.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [7] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun*, 114 (2000) 15.
- [8] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. 42 (1990) 2051.
- [9] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz. *Am. Mineralogist*, 81 (1996) 545.
- [10] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1387.
- [11] X.G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1038.
- [12] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [14] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, *phys Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [17] E. Engel, S.H. Vosko, *phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164.

DEUXIEME PARTIE
RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

3.1 Bandes d'énergies

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure spinelle cubique a la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie: W ($1/2, 1/4, 3/4$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), $\Gamma(0, 0, 0)$, X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points (Figure 3.1).

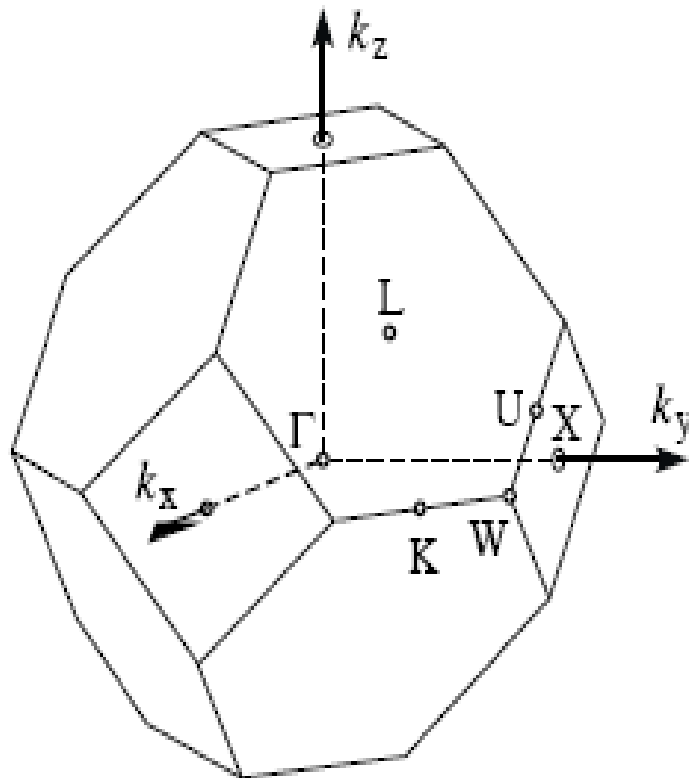


Figure 3.1: La première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA et la GGA mBJ, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la GGA et GGA mBJ sont montrées dans les figures 3.2, 3.3 et 3.4 pour les composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , respectivement.

Selon la valeur de l'énergie du gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, métal et conducteur. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour les composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , le maximum de la bande de valence (VBM: *Valence Band Maximum*) et le minimum de la bande de conduction (CBM: *Conduction Band Minimum*) se trouvent au point de symétrie Γ , par conséquent, GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 possèdent des gaps fondamentaux directs Γ - Γ . Le Tableau 3.1 regroupent les valeurs calculées des gaps Γ - Γ , W-W, L-L, X-X, K-K, Γ -K, Γ -L et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW: *Upper Valence Band Width*) à pression nulle en utilisant la LDA, la GGA et la GGA mBJ pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 comparées aux valeurs théoriques [1,2] disponibles dans la littérature scientifiques.

D'après le Tableau 3.1, la valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) diminue en allant de GeMg_2O_4 (6,812 eV) à GeZn_2O_4 (8,230 eV) à GeCd_2O_4 (7,722 eV), Un caractère évident est que le gap d'énergie de GeMg_2O_4 est plus grand que celui de GeZn_2O_4 et celui de GeCd_2O_4 , ce qui signifie que l'interaction entre Mg et O est plus covalente que celle entre Zn et O et cette dernière est plus covalente que celle entre Cd et O.

Tableau 3.1: Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$ en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau.

	K - Γ	L - Γ	Γ - Γ	L - L	X - X	K - K	W - W	UVBW
GeMg₂O₄								
Nos résultats								
E_g (0) (LDA)	5,633	4,969	3,388	5,142	5,941	5,842	6,132	5,083
E_g (0) (GGA)	5,957	5,212	3,184	5,371	6,250	6,154	6,456	5,031
E_g (0) (GGA mBJ)	7,988	7,341	5,530	7,492	8,280	8,174	8,434	6,812
Others			3,81 ^a					
			5,8 ^b					
GeZn₂O₄								
Nos résultats								
E_g (0) (LDA)	4,668	3,665	1,571	2,953	3,822	4,801	5,149	6,866
E_g (0) (GGA)	5,008	3,858	1,424	4,018	5,182	5,138	5,518	6,866
E_g (0) (GGA mBJ)	6,760	5,75	3,534	5,882	6,939	6,872	7,180	8,230
Others			1,91 ^a					
GeCd₂O₄								
Nos résultats								
E_g (0) (LDA)	4,136	2,942	0,732	2,792	3,876	4,324	4,681	8,987
E_g (0) (GGA)	4,038	2,961	0,585	3,209	4,254	4,226	4,498	8,891
E_g (0) (GGA mBJ)	6,144	5,156	2,916	5,349	6,300	6,294	6,569	7,722
Others			0,82 ^a					
			1,8 ^b					

^a Ref [1] A. Bouhemadou, Modél. Simul. Mater.Sci. Eng. 16 (2008) 055007.

^b Ref [2] A. Manzar, G. Murtaza, R. Khenata, S. Muhammad, Hayatullah, Chin. Phys. Lett. 12 (2013) 127401

Nos résultats sont comparés avec des données théoriques [1, 2] disponibles dans la littérature. en utilisant la méthode des Ondes planes et pseudopotentiels (*pseudopotential plane-wave*) PP-PW et la LDA, a obtenu un gap direct Γ - Γ de 3,81 eV pour $GeMg_2O_4$, 1,91 eV pour $GeZn_2O_4$ et 0,82 eV pour $GeCd_2O_4$ Bouhemadou [1], en utilisant la méthode FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*) et la GGA mBJ, ont obtenu un gap direct Γ - Γ de 5,8 eV pour $GeMg_2O_4$ et de 1,8 eV pour $GeCd_2O_4$. Il est intéressant de noter ici que nos résultats ainsi que les résultats théoriques précédents [1,2] montrent que une la largeur du gap fondamental diminué dans l'ordre suivant:

$$E_g(GeMg_2O_4) > E_g(GeZn_2O_4) > E_g(GeCd_2O_4)$$

D'après le Tableau 3.1, nous pouvons constater que la valeur du gap fondamental de $GeMg_2O_4$ (3,388eV en utilisant la LDA et 3,184eV en utilisant la GGA) et pour $GeCd_2O_4$ (0,732eV en utilisant la LDA et 0,585eV en utilisant la GGA) est sous-estimée par rapport à sa correspondante valeur théoriques [2]. Par-contre, la valeur du gap obtenue en utilisant la LDA (3,388 eV, 1,571 eV et 0,732 eV) et la GGA (3,184 eV 1,424 eV et 0,585 eV) pour $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$, respectivement est surestimée par rapport à sa correspondante valeur théoriques [1].

D'après le Tableau 3.1, il est évident que la valeur du gap fondamental calculée en utilisant la GGA mBJ est plus proche de la valeurs théoriques par comparaison avec celle obtenue en utilisant la LDA et la GGA. La GGA mBJ apporte une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la LDA/GGA, mais elle ne trouve pas exactement le résultat de l'expérience.

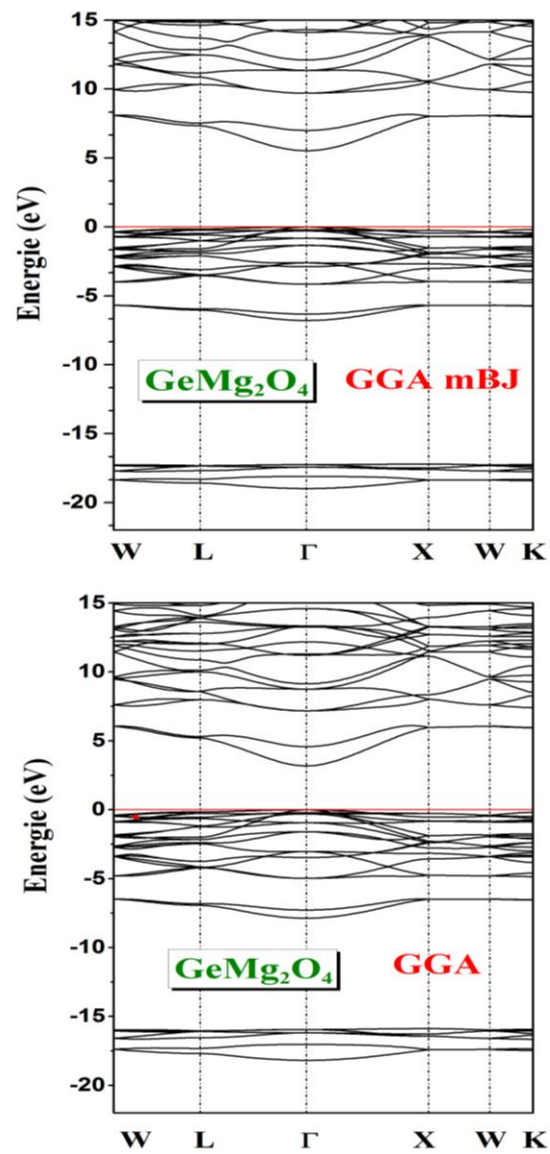


Figure 3.2 : La structure de bandes d'énergie de GeMg_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ.

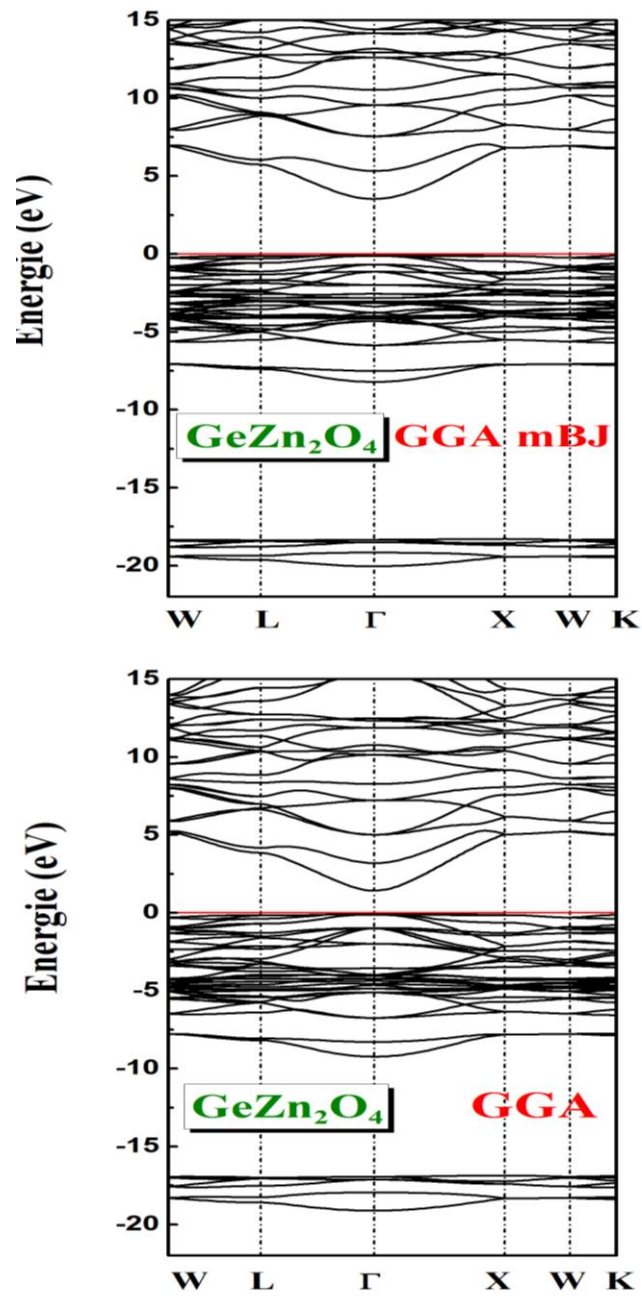


Figure 3.3 : La structure de bandes d'énergie de GeZn_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ.

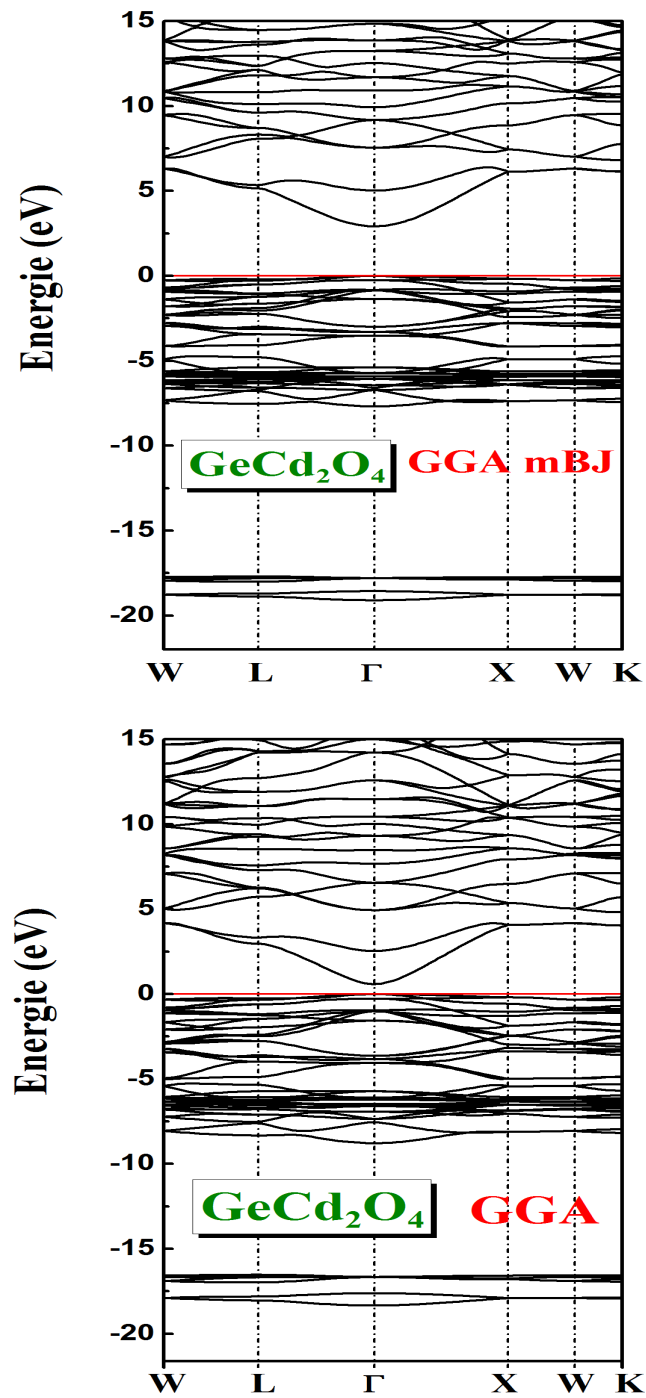


Figure 3.4 : La structure de bandes d'énergie de GeCd_2O_4 calculée en utilisant la GGA et la GGA mBJ

3.2 Densité d'états électroniques de GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$ et Cd)

Pour déterminer la nature d'états électroniques des bandes d'énergie, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) de GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 . Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures 3.5, 3.6 et 3.7, illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA mBJ pour les trois composés. A partir des densités partielles, nous pouvons identifier le caractère angulaire des différentes structures. La bande de valence de GeMg_2O_4 est constituée de trois régions séparées par des gaps que nous appelons: VB1, VB2 et VB3. La région VB3, la plus basse en énergie (-17,33 eV), très étroite, est formée des états O-2s avec une faible contribution des états Mg-2p. Le groupe de bandes de valence VB2 d'une largeur de 1,17 eV (entre -6,74 eV et -5,57 eV) est dominée par les états Ge-s avec une faible contribution des états Mg-s, Mg-p et O-p. La dernière structure VB1 de largeur de 4,27 eV (entre -4,27 eV et le niveau de Fermi). VB1 est séparée de VB2 par un gap de 1,61 eV. Les densités partielles d'états de GeMg_2O_4 montrent que la contribution des états O-2p et Ge-p est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états Mg-s et Mg-p.

La bande de valence de GeZn_2O_4 est constituée de quatre régions séparées par des gaps que nous appelons: VB1, VB2, VB3 et VB4. La région VB4, la plus basse en énergie (-18,78 eV), très étroite, est formée des états O-2s et Ge-4s. Le groupe de bandes de valence VB3 d'une largeur de 0,63 eV (entre -18,14 eV et -17,51 eV) est dominée par les états O-2s et Ge-d avec une faible contribution des états Ge-4s et Ge-4p. Le groupe de bandes de valence VB2 d'une largeur de 3,05 eV (entre -7,62 eV et -4,57 eV) est dominée par les états Ge-4s. La dernière structure VB1 de largeur de 4,19 eV (entre -4,19 eV et le niveau de Fermi). VB1 est séparée de VB2 par un gap de 0,46 eV. Les densités partielles d'états de GeZn_2O_4 montrent que la contribution des états Zn-3d et Ge-4p est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états Ge-4p et Ge-d.

La bande de valence de GeCd_2O_4 est constituée de quatre régions séparées par des gaps que nous appelons: VB1, VB2, VB3 et VB4. La région VB4, la plus basse en énergie (-18,72 eV), très étroite, est formée des états O-2s et Ge-4s. Le groupe de bandes de valence VB3 d'une largeur de 0,50 eV (entre -18,04 eV et -17,54 eV) est dominée par les états O-2s et Ge-d avec une faible contribution des états Ge-4s et Ge-4p. Le groupe de bandes de valence VB2 d'une largeur de 2,93 eV (entre -7,56 eV et -4,63 eV) est dominée par les états Ge-4s et Cd-4d. La dernière structure VB1 de largeur de 4,20 eV (entre -4,20 eV et le niveau de Fermi). VB1 est séparée de VB2 par un gap de 0,43 eV. Les densités partielles d'états de GeCd_2O_4

montrent que la contribution des états O-2p et Ge-4p est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états Ge-4p et Ge-d.

Le rôle des états d dans la définition des propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI [3], l'aluminate de zinc [4] et AB_2O_4 (où $A = \text{Si}$ et Ge , et $B = \text{Mg}, \text{Zn}$ et Cd) [1,5] a été discuté. Il a été rapporté que l'hybridation des états $p-d$ au point Γ repousse le maximum de bande de valence vers le haut sans modifier le minimum de la bande de conduction. D'après le Tableau 3.1, nous constatons que le gap d'énergie diminue en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 à GeCd_2O_4 . La diminution du gap de 5,53 eV dans GeMg_2O_4 (résultat GGA mBJ) à 3,534 eV dans GeZn_2O_4 et à 2,916 eV dans GeCd_2O_4 peut être attribuée à la présence des états $3d$ et $4d$ dans les deux matériaux GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , respectivement. La décroissance du gap d'énergie dans l'ordre suivant: $E_g(\text{GeMg}_2\text{O}_4) > E_g(\text{GeZn}_2\text{O}_4) > E_g(\text{GeCd}_2\text{O}_4)$ signifie que le caractère ionique baisse et que le caractère métallique augmente en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 à GeCd_2O_4 . Cela implique une diminution de la robustesse des liaisons chimique en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 à GeCd_2O_4 .

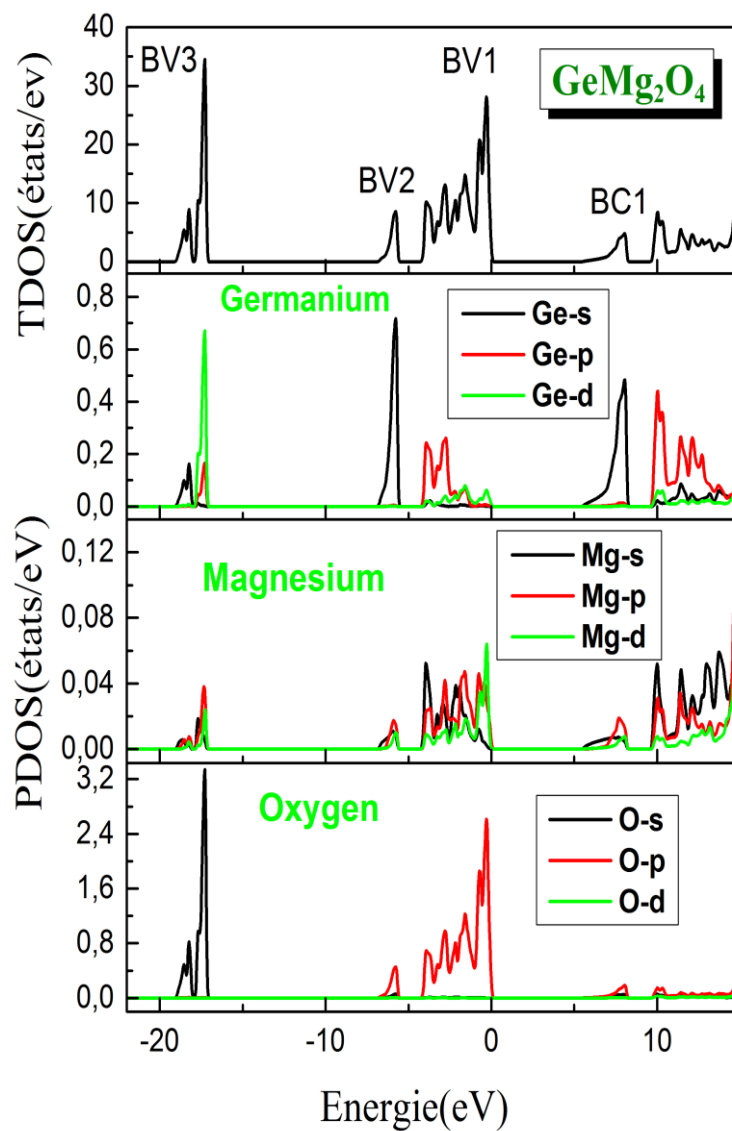


Figure 3.5: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeMg_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ.

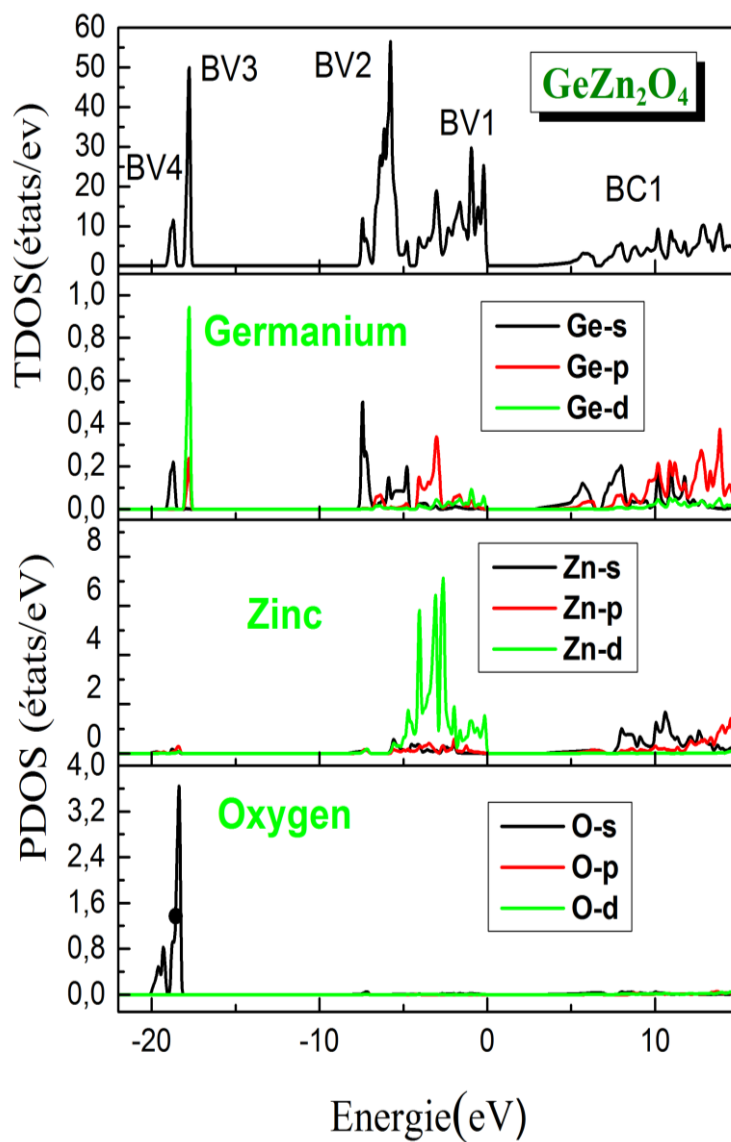


Figure 3.6: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeZn_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ

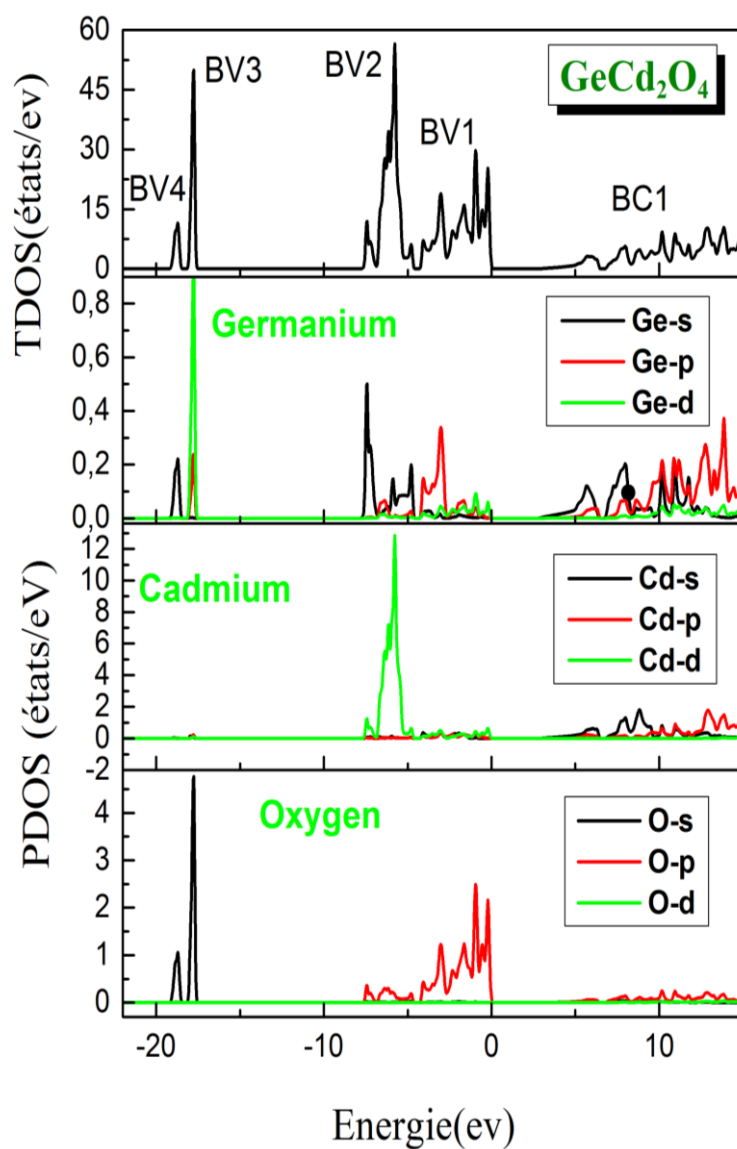


Figure 3.7: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé GeCd_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA mBJ.

Bibliographies

- [1] A. Bouhemadou, *Modell. Simul. Mater.Sci. Eng.* 16 (2008) 055007.
- [2] A. Manzar, G. Murtaza, R. Khenata, S. Muhammad, Hayatullah, *Chin. Phys. Lett.* 12 (2013) 127401.
- [3] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 8958.
- [4] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.
- [5] W.R.L. Lambrecht, A.V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segal, B.K. Meyer, *Phys. Rev. B* 65 (2002) n075207.

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

4.1 L'interaction rayonnement-matière

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres sont réfléchies par l'objet (voir Figure 4.1). Une partie du rayonnement peut éventuellement être transmise à travers l'objet si celui-ci est plus ou moins transparent, avec un changement de direction de la propagation dû à la réfraction. La partie du rayonnement absorbée modifie l'énergie interne de l'objet et produit de la chaleur qui sera réémise sous forme d'un rayonnement à une plus grande longueur d'onde.

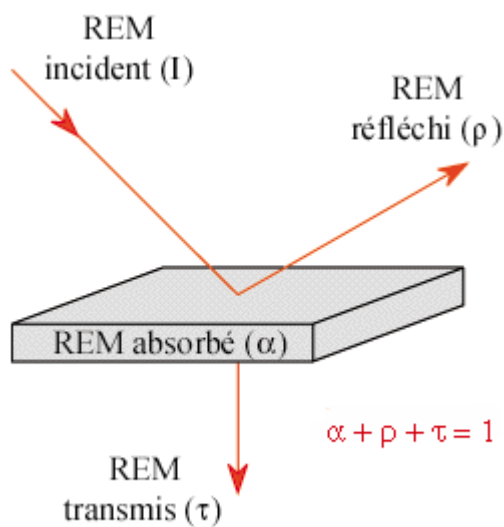


Figure 4.1: Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière-absorption, réflexion, transmission.

4.2 La fonction diélectrique

Les propriétés optiques de la matière sont généralement décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ caractérise la réponse linéaire de la matière aux radiations électromagnétiques et elle gouverne la propagation de ces radiation dans le milieu. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique caractérise l'absorption des radiations électromagnétiques par le milieu et elle peut être calculée à partir des éléments matricielles du moment dipolaire entre les fonctions d'ondes occupées et non occupées [1]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \dots\dots\dots(4.1)$$

Où $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon incident, les $\langle kn | P | kn' \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, kn et kn' sont les états initial et final, respectivement, $|kn\rangle$ est la fonction propre de valeur propre E_{nk} , $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. Le produit $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états kn de la bande de valence et les états kn' de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$. Il est à noter qu'il existe deux genres de contributions pour $\epsilon(\omega)$, les transitions inter-bande (transitions "bande à bande" directes et indirectes) et les transitions intra-bande (transitions électroniques au sein de la même bande et elle sont importantes dans le cas des métaux).

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, liée à la polarisation du milieu, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [2, 3].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots\dots\dots(4.2)$$

Où ω est la fréquence du phonon incident et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy. La détermination des deux parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que la réflectivité $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \dots\dots\dots(4.3)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(4.4)$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(4.5)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \dots\dots\dots(4.6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) * \omega}{c * n} \dots\dots\dots(4.7)$$

A basse fréquence ($\omega = 0$), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \dots\dots\dots(4.8)$$

Le calcul des propriétés optiques nécessite un nombre élevé de point k . Nous avons pris un nombre de point k égale à 3500 dans la première zone de Brillouin, qui correspond à 120 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. avec un facteur d'élargissement égal à 0.02.

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 La fonction diélectrique

Les spectres des parties imaginaire ($\varepsilon_2(\omega)$) et réel ($\varepsilon_1(\omega)$) de la fonction diélectrique des composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$, calculés pour une plage d'énergie entre 0 et 34eV en utilisant la GGA mBJ, sont présentés dans les figures 4.2 et 4.3. A première vue, la topologie de nos courbes pour $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$ est semblable à celle des courbes tracées par Karazhanov *et al* [4]. L'analyse des spectres de $\varepsilon_2(\omega)$ (partie imaginaire) montre que le premier point critique se produise à environ 4,95, 3,50 et 3,07 eV pour $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$, respectivement. Ce point représente le seuil des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction $\Gamma^V - \Gamma^C$; ceci est connu comme le seuil d'absorption fondamentale. La contribution la plus importante à ce seuil peut probablement être attribuée à des transitions inter-bandes formées par le transfert des électrons entre les états occupés, dominés par les états O- p , et les états inoccupés formés par l'hybridation des états Ge- s et les états Mg- p pour $GeMg_2O_4$, les états

Ge-s, Cd-s et Cd-p pour $GeCd_2O_4$ et les états occupés Zn-d et les états inoccupés Ge-s, Zn-s et Zn-p pour $GeZn_2O_4$. Ce point critique est suivi par trois pics localisés à 9,44, 12,75 et 15,60 eV pour $GeMg_2O_4$, à 6,82, 11,55 et 14,24 eV pour $GeZn_2O_4$ et à 6,25, 9,10 et 11,04 eV pour $GeCd_2O_4$. Le pic principal, qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 12,75, 11,55 et 11,04 eV pour les composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$, respectivement.

Lorsque ces matériaux sont comprimés, les positions de tous les points critiques cités ci-dessus sont décalées à des énergies plus élevées par rapport à celles qui sont à pression nulle (voir Figure 4.2). La raison réside dans l'augmentation des largeurs des gaps sous l'effet de la pression. Bien que leurs positions sont décalées sous pression, ces points ont encore la même forme que celle à pression nulle. Il est à noter, par ailleurs, que les principaux sommets sont décalés et leurs maximums ont diminué sous pression. La figure (4.3) montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$. Le passage à zéro des trois spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes: 21.14 eV ($GeMg_2O_4$), 19.71 eV ($GeZn_2O_4$) et 19.58 eV ($GeCd_2O_4$), où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

Les valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, une quantité importante, donnée par la limite inférieure ($\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$) des composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$ sont illustrées dans le Tableau 4.1. A partir de ces résultats, nous remarquons qu'il y a une augmentation de $\varepsilon_1(0)$ avec la croissance du numéro atomique de l'atome X, i.e., en allant de $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$. A notre meilleure connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant ces grandeurs dans la littérature scientifique pour être comparées avec nos résultats. Nous constatons que les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ augmentent avec la diminution du gap d'énergie E_g . Ce résultat peut être expliqué par le modèle de Penn [5,6] donné par l'expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2, \text{ où } \hbar\omega_p \text{ est l'énergie du plasma; un faible gap d'énergie donne une grande valeur de } \varepsilon_1(0).$$

Tableau 4.1: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ des composés $GeMg_2O_4$, $GeZn_2O_4$ et $GeCd_2O_4$.

	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$E (n=1)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp} (10^{-5} (GPa)^{-1})$
$GeMg_2O_4$				
Nos calculs	2.603	1.613	20.23	-2.57
$GeZn_2O_4$				
Nos calculs	3.135	1.770	18.42	-2.69
$GeCd_2O_4$				
Nos calculs	3.145	1.773	19.39	-2.76

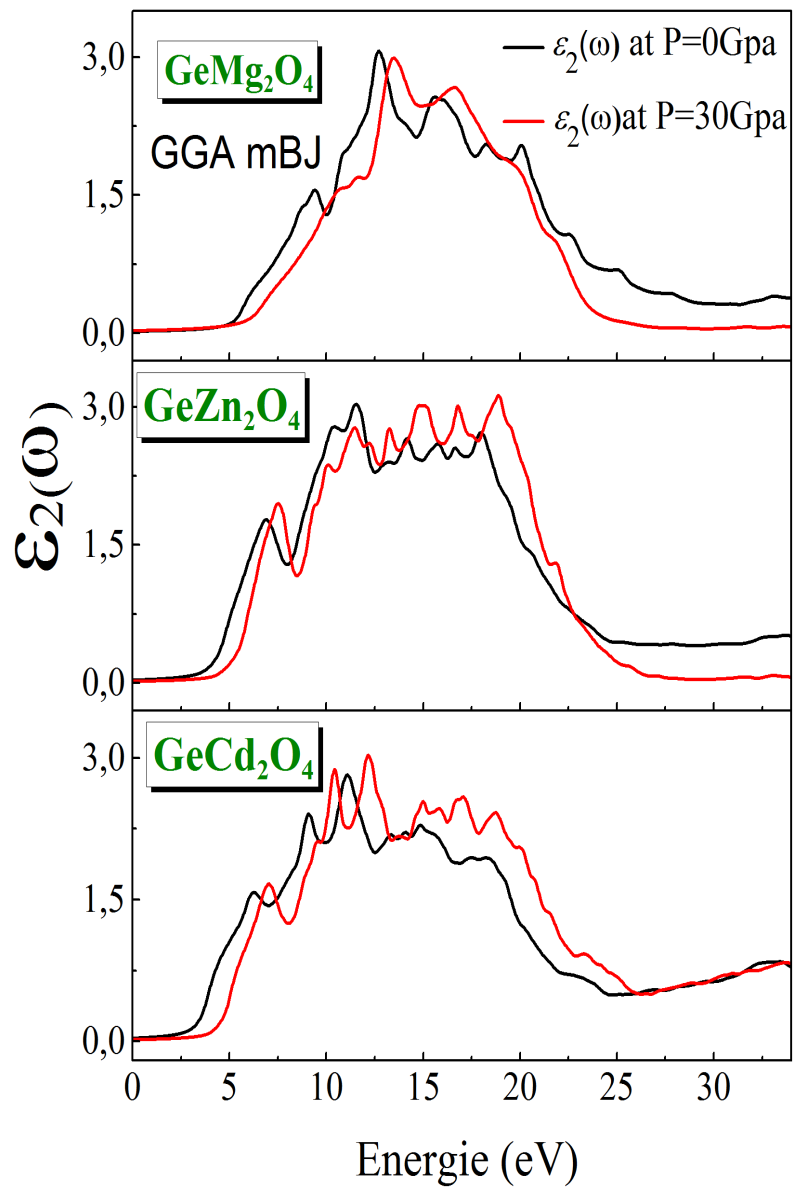


Figure 4.2: La partie imaginaire de la fonction diélectrique de GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 à pression nulle ($P=0$ GPa) et à $P=30$ GPa.

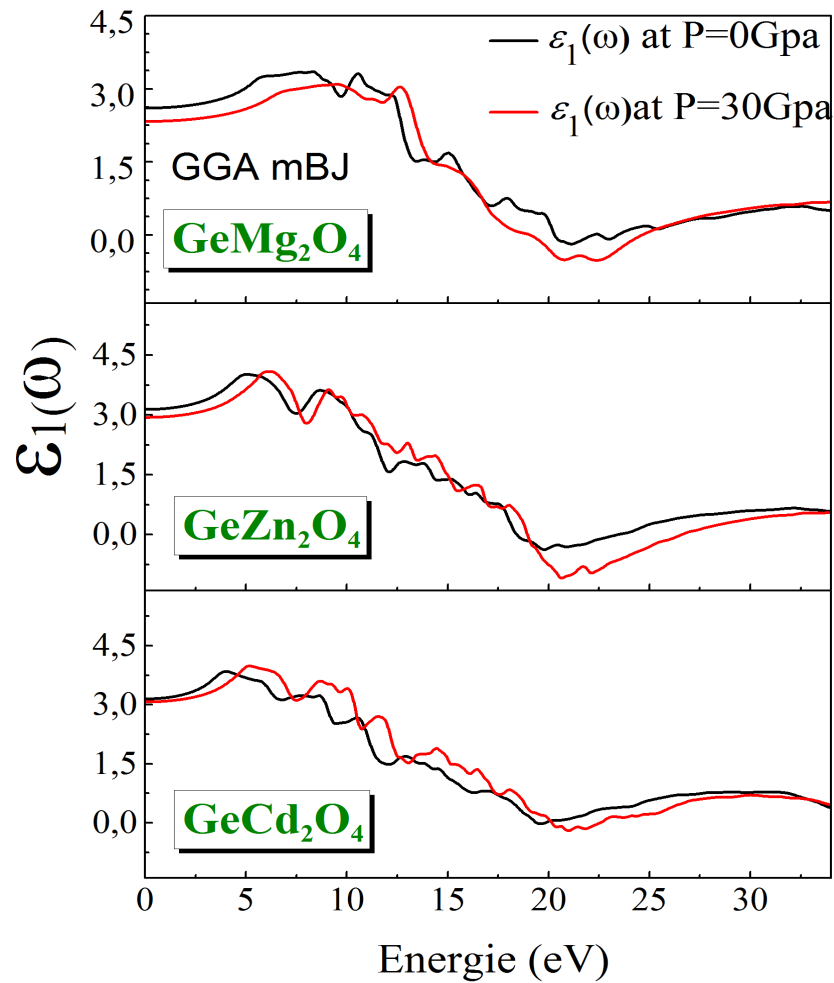


Figure 4.3: La partie réelle de la fonction diélectrique de GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 à pression nulle ($P=0$ GPa) et $P=30$ GPa.

4.3.2 Le coefficient d'absorption

Les spectres d'absorptions linéaires des composés considérés sont présentés sur la Figure 4.4. Le seuil d'absorption, correspondant au gap d'énergie $\Gamma^V-\Gamma^C$, commence à environ 5,12eV, 4,07 eV et 3,22eV pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , respectivement. Le seuil d'absorption est due aux transitions électroniques des états occupés O-2p situés au sommet des bandes de valence vers les états vides Ge-s qui dominent la partie inférieure de la bande de conduction. Le premier pic dans le spectre d'absorption se produit à 9,35eV pour GeMg_2O_4 , 7,03 eV pour GeZn_2O_4 et 6,46eV pour GeCd_2O_4 . D'autres pics se produisent à 12,94, 16,68, 20,33 et 25,20eV pour GeMg_2O_4 , 11,81, 19,70, 35,20 et 37,24eV pour GeZn_2O_4 et 9,14, 11,46, 19,21 et 33,79eV pour GeCd_2O_4 .

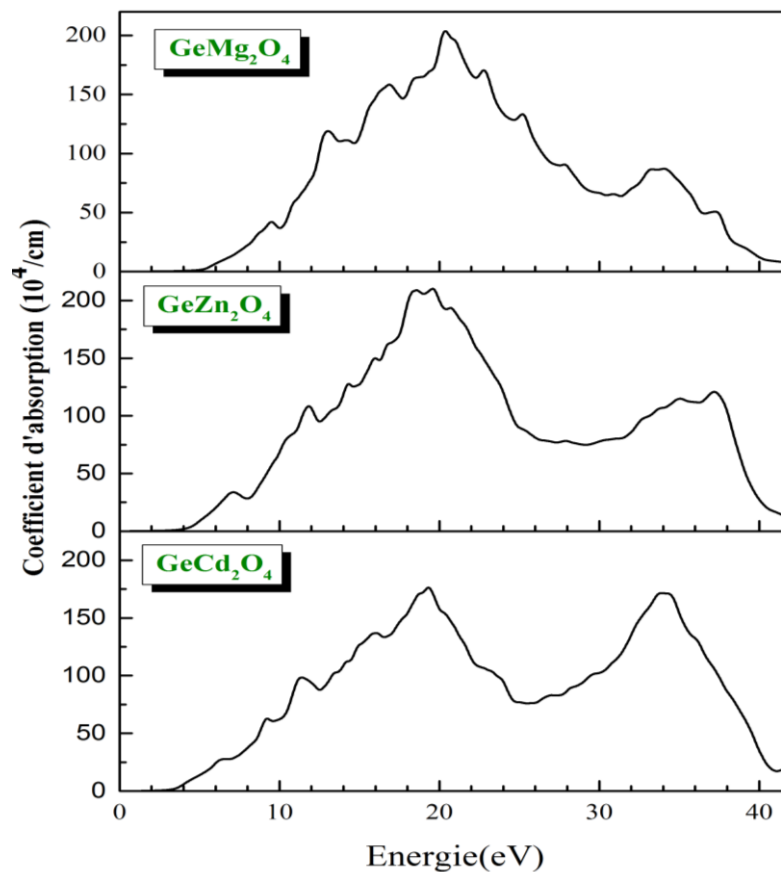


Figure 4.4: Variation de coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 .

4.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont présentés sur la Figure 4.5 pour les trois composés étudiés. La valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 est 1,613, 1,770 et 1,773, respectivement. Les spectres de l'indice de réfraction montre que les valeurs de ce dernier des composés GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 atteignent une valeur maximale de 1,89, 1,99 et 1,97 aux énergies 10,43, 5,34 et 4,36 eV, respectivement, ensuite elles diminuent à une valeur minimale aux énergies 23,14, 23,83 et 21,87 eV pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , respectivement.

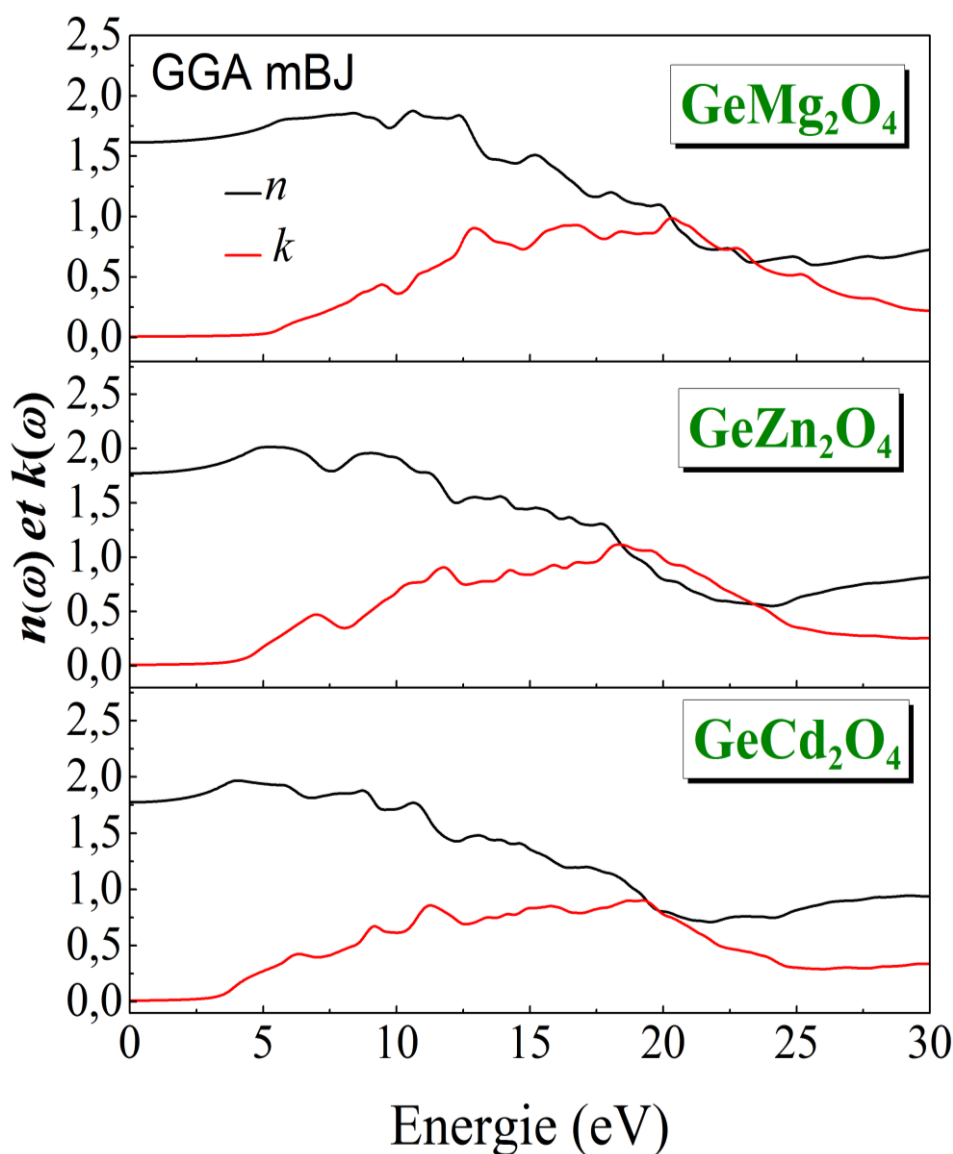


Figure 4.5: Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4

4.3.4 La réflectivité et la fonction de perte d'énergie

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent les spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et les spectres de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 , respectivement. L'analyse des spectres de la réflectivité $R(\omega)$, montre que la réflectivité commence à augmenter à partir d'une valeur relativement faible 5,49% pour GeMg_2O_4 , 7,82% pour GeZn_2O_4 et 7,84% pour GeCd_2O_4 pour atteindre une valeur maximale 21,25% à 21,11 eV pour GeMg_2O_4 , 24,62% à 19,9 eV pour GeZn_2O_4 , et 18,50% à 19,46 eV pour GeCd_2O_4 , ensuite, la réflectivité décroît rapidement pour les énergies plus élevées. Cela signifie que ces substances se comportent comme des semi-conducteurs. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière. Les pics apparaissant dans le spectre $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance du plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et la fréquence correspondante est désignée comme la fréquence du plasma ω_p [8]. Les pics importants de la fonction $L(\omega)$ sont situés à des énergies 21,15 eV pour GeMg_2O_4 , 24,23 eV pour GeZn_2O_4 et 21,84 eV pour GeCd_2O_4 correspondants à des réductions brusques de $R(\omega)$.

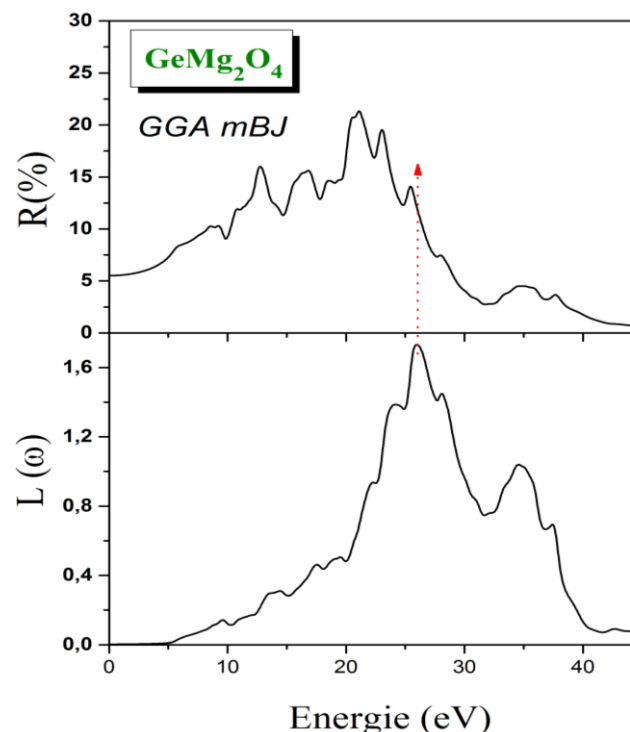


Figure 4.6: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeMg_2O_4

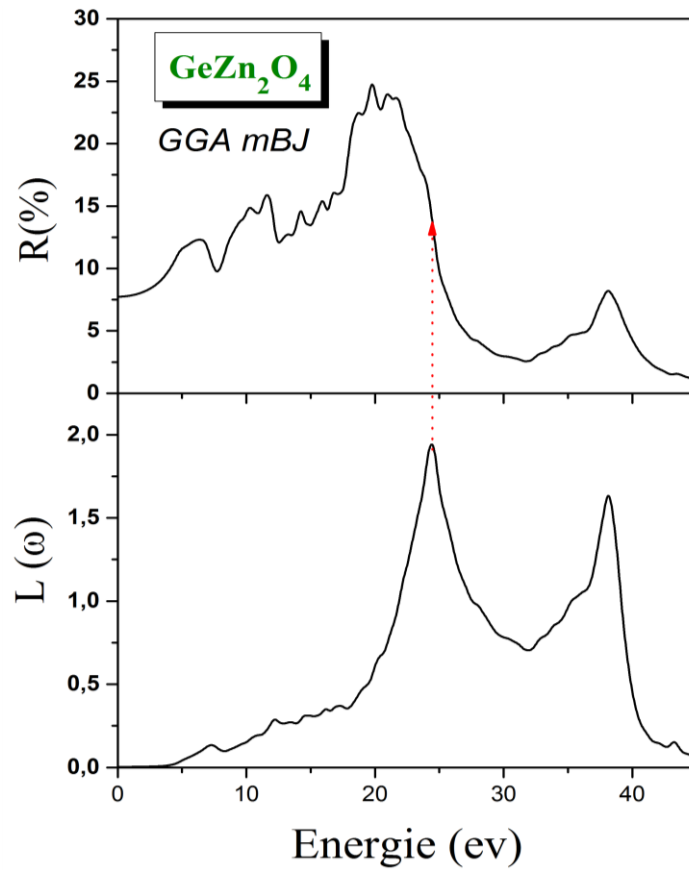


Figure 4.7: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeZn_2O_4 .

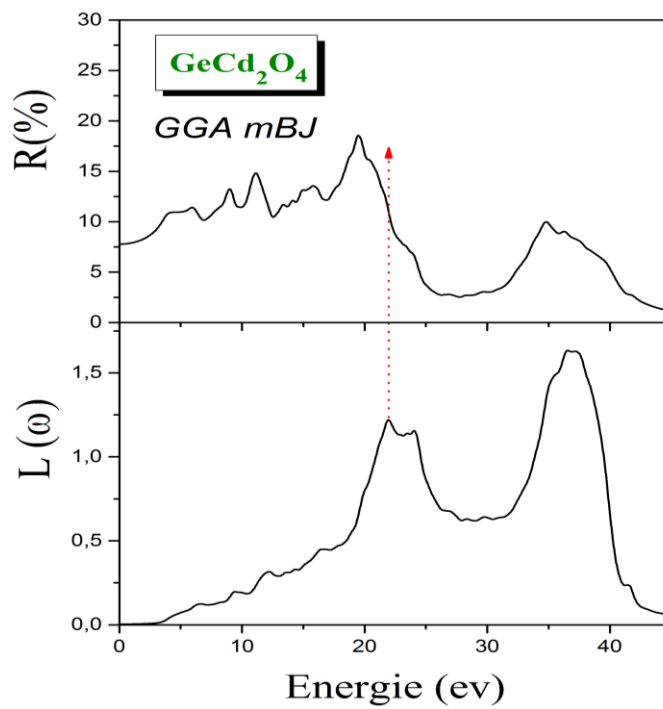


Figure 4.8: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour GeCd_2O_4 .

Bibliographies

- [1] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [2] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [3] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [4] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335.
- [5] D.R. Penn, Phys.Rev.128(1960)2093.
- [6] A.H.Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, Eur. Phys. J. B60 (2007) 463.
- [7] W.R.L. Lambrecht, S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Solid. (b) 217 (2000) 599.
- [8] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, (1972).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la présente mémoire de master, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés électroniques, optiques des composés spinelles GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$ et Cd), par la méthode FP-(L) APW+lo dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour calculer les propriétés électroniques (structure du bande (les gaps), Densité d'états électroniques (DOS) En plus de la LDA et la GGA, une autre version de la GGA mBJ a été utilisé pour le calcul des propriétés électroniques et optiques. Un sommaire de nos résultats et comme suit:

1. Propriétés électroniques

- Nos calculs montrent que GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 et GeCd_2O_4 ont des gaps directs Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec ceux d'autres calculs *ab-initio* utilisant les mêmes fonctionnelles.
- L'utilisation de la GGA mBJ a apporté une amélioration pour le calcul de gaps comparativement à la LDA et la GGA.
- Le calcul de la densité d'état totale TDOS et partielle PDOS donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

2. Propriétés optiques

- Les spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. et de la partie réelle. $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction Diélectrique $\varepsilon(\omega)$, de la réflectivité. $R(\omega)$, de l'indice de réfraction. $n(\omega)$, du coefficient d'extinction $K(\omega)$, de la fonction de la perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ sont calculés dans une plage d'énergie allant de 0 eV jusqu'à 34 eV.