

EPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-MSILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : Ph /MAT / 10 / 2022.



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAU
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par : Djaballah Soumia**

Intitulé

**Etude des propriétés physiques d'un nouveau matériau
Pour le stockage et reconversion d'Energie**

Soutenu le /06 /2022 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Promoteur
Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Toute ma gratitude remerciement au Dieu qui m'a donné la force le
Courage Et la volonté d'élaborer ce travail.

Je remercie mes parents de m'avoir soutenu tout au long de mon chemin.

Mes vifs remerciements à mon encadreur professeur Hakim Baaziz pour m'avoir
accompagné, me bien guide et me fait confiance pour élaboré ce travail de
mimoire.

J'aimerais aussi grandement remercier les membres de mon jury. D'abord, Pr
Zoulikha Charifi que je remercie de m'avoir honoré de presider de jury, mais
également Dr Torkia Ghellab qui est accepté d'examiner ce travail et de me faire
l'honneur de participer au jury.

avec une mention spéciale pour le professeur H'mida Latelli.

Un Grande merci à Toute ma famille qui a toujours été présent lorsque j'en ai en
besoin.

Liste des Tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau (III-1)	Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et des composés $R_{mt} * K_{max}$ M_2Se_2C (Nb, Ta).	38
Tableau (III-2)	Les paramètres structuraux des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta) Calculés par les approximations GGA, LDA.	42
Tableau (III-3)	Les valeurs du $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ des composés Nb_2Se_2C et Ta_2Se_2C calculé par GGA.	58

Liste des Figures

N° de Figure	Titre	Page
Figure.I.1	Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.	7
Figure.I.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	14
Figure (II.1)	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	22
Figure (II.2)	Les fenêtres d'énergies multiples.	31
Figure (II.3)	L'organigramme des programmes du code <i>WIEN2K</i> .	34
Figure (III.1)	La Structure Cristalline du composé M_2Se_2C (M=Ta, Nb)	39
Figure (III.2)	La variation de l'énergie en fonction de volume pour les deux matériaux Ta_2Se_2C et Nb_2Se_2C suivant les deux approximations LDA et GGA.	41
Figure (III.3)	La première Zone de Brillouin des structures (hexagonal).	44

Figure (III.4)	La structure de bandes du composé Nb ₂ Se ₂ C calculée par GGA.	45
Figure (III.5)	La structure de bandes du composé Ta ₂ Se ₂ C calculée par GGA.	45
Figure (II.1)	La densité des états électronique du composé Ta ₂ Se ₂ C calculée par GGA.	47
Figure (II.1)	La densité des états électronique du composé Ta ₂ Se ₂ C calculée par GGA.	47
Figure (II.8)	Schéma des différentes étapes pour calculer la fonction diélectrique complexe.	53
Figure (II.9)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Nb ₂ Se ₂ C et Ta ₂ Se ₂ C par l'approximation GGA.	55
Figure (II.10)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés Ta ₂ Se ₂ C et Nb ₂ Se ₂ C avec GGA.	56
Figure (II.11)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Nb ₂ Se ₂ C et Ta ₂ Se ₂ C Par l'approximation GGA.	59
Figure (II.12)	Spectre de réflectivité des composés Nb ₂ Se ₂ C et Ta ₂ Se ₂ C calculé par GGA.	60
Figure (II.13)	Le coefficient d'absorption des composés Ta ₂ Se ₂ C et Nb ₂ Se ₂ C calculé par GGA.	61

Figure (II.14)	Spectres de conductivité optique des composés Ta ₂ Se ₂ C et Nb ₂ Se ₂ C calculé par GGA.	62
Figure (II.15)	Spectres de perte d'énergie des composés Ta ₂ Se ₂ C et Nb ₂ Se ₂ C calculé par GGA.	64

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	3

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.1. Introduction.....	4
I.1. 2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	4
I.1.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	6
I.1.4. Approximation de Hartree –Fock	7
I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.1.5.2 L'approximation de Thomas-Fermi	9
I.1.6. Théorème de Hohenberg et Kohen	10
I.1.6.1. Théorème 1	10
I.1.6.2. Théorème 2 de Hohenberg et Kohn.....	11
I.1.6.3. Equations de Kohn-Sham	12
I.1.6.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham	13
I.1.7. Différents types de fonctionnelles	15
I.1.7.1. Approximation de la densité locale L(S) DA.....	15
I.1.7.2. Approximation du gradient généralisé GGA	16
I.1.7.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	17
Références.....	19

Chapitre II : Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

II.2.1. Introduction	21
I.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées(LAPW)	21
I.2.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	21

I.2.4. Principe de la méthode LAPW	24
I.2. 5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	26
I.2.6. Constructions des fonctions radiales.....	26
I.2.6.1 Les fonctions radiales non relativistes	27
I.2.6.2 Les fonctions radiales relativistes	28
I.2.7. Amélioration de la méthode (<i>FP-LAPW</i>)	30
I.2.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples.....	30
I.2.7.2. La méthode LAPW+LO.....	31
I.2.8. Le code Wien2k	31
I.2.8.1. L'initialisation.....	32
I.2.8.2. Calcul SCF	32
I.2.8.3. Détermination des propriétés	32
Référence.....	35

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	36
III.2. La structure cristalline des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	36
III.3. Détails des calculs	37
III.3.1. Convergence de RMT*Kmax et NK-point	38
III.3.1La Structure cristalline des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	39
III.4. Les propriétés structurales du composé M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	40
III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta).....	41
III.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	42
III.5. Les Propriétés électroniques des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	43
III.5.1. Structure de bandes d'énergie	43
III.5.2. La densité d'états électronique	46
III.6. Les propriétés optiques des M_2Se_2C (M=Nb, Ta)	49
III.6.1. Rappel théorique	49

III.6.1.1 Interaction rayonnement matière	49
III.6.1. 2. La réflexion des ondes planes	49
III.6.2. Propriétés diélectriques	50
III.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k.....	52
III.7. Résultats et discussions	54
III.7.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	54
III.7.2. Coefficient d'extinction.....	56
III.7.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction.....	57
III.7.4 Le spectre de réflectivité.....	60
III.7.5. Le coefficient d'absorption.....	61
III.8. La conductivité optique.....	62
III.9. La fonction de perte d'énergie.....	63
Références.....	65
Conclusion générale	67

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont des matériaux clés pour la technologie d'aujourd'hui. Parmi eux, les MXénes sont des exemples courants de matériaux 2D. Les carbures et nitrures de métaux de transition précoces (TM) forment les matériaux appelés MXénes [1]. Ce sont également les matériaux les plus efficaces et les plus prometteurs pour la technologie de production. Les MXénes sont idéaux pour le stockage d'énergie [2-3], l'électronique et le magnétisme [4-5], la catalyse [6-7], etc. Comme les premières MT bien connues comprennent les éléments Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W. Par ailleurs, différents agencements de ces éléments conduisent à la formation de divers MXénes. Émergent avec des aspects magnétiques, optiques et électroniques distingués et accordables. Il est donc toujours important de clarifier les caractéristiques physiques de cette variété. La littérature implique de nombreux travaux, notamment pour Ti-C [8-9] MXénes. Cependant, les aspects physiques intrigants d'autres combinaisons de MXénes restent encore flous. D'autre part, comme on le sait, comme d'autres matériaux 2D, les nano feuilles de MXene ont tendance à s'empiler via les interactions de van der Waals. Cet empilement conduit au nombre limité de sites actifs, à une cinétique ionique lente et enfin aux performances ordinaires des matériaux/dispositifs MXene. La construction de nano feuilles MXene 2D dans des architectures 3D s'est avérée être une stratégie efficace pour réduire le ré empilement. Il est donc possible d'obtenir une surface spécifique plus grande, une porosité plus élevée et une distance de transport d'ions et de masse plus courte sur des structures 1D et 2D normales [10]. Pour cette raison, nous avons abordé les différentes propriétés globales des MXénes Nb₂CSe₂ et Ta₂CSe₂ pour la première fois dans ce travail.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression), les propriétés électroniques (structure de bandes, la densité d'états) et les propriétés optiques des composés dichalcogénures de métaux de transition M₂Se₂C (M=Nb, Ta) à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [11,12].

Le travail présenté dans cette mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre présente les méthodes de calcul qui inclut la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [11,12,13], les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou *LDA* et celle du gradient généralisé ou *GGA* [14] et encore l'approximation mbj-GGA.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la méthode (*FP-LAPW*) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k [15].

Le dernier chapitre (troisième chapitre) est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$).

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

- [1] Y. Zhang, Q. Zhu, Q. Yan, S.X. Dou and W. Sun, *Adv.Funct. Mater.*,27,1702317, 2017.
- [2] X. Zhang, Z. Zhang and Z. Zhou *Energy Chem*,27,73, 2018.
- [3] C. R Zhu, D. Gao, J. Ding. Chao and J. Wang, *Chem.Sem. Soc.Rev.*47,4332, 2018.
- [4] X. Chia, A. Adriano, P. Lazar, Z. Sofer, J. J, J, Luxa and M. Pumera, *Adv.Funct. Mater* ,26,4306, 2016.
- [5] Z. Li and Y. Wu, *Small*,15,1804736, 2019.
- [6] X. Chia and M. Pumera, *Nat.catal*, 1,909.2018,
- [7] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelykh, L. Clark, S. SinandY.H. Lee, *Mater.Today*,29, 7633,2017.
- [8] V.M. HongNg, H. Huang, K. Zhou, P.S. Lee, W. Que, J.Z. Xu and L. B. Kong. *J. Mater. Chem. A*,2017,29,7633,2017.
- [9] D. Voiry, Yang and M. Chhowalla, *Adv.Mater*,28, 6197.2016.
- [10] X. Qiu, Y. Huang, Z. Nice, B, Ma, Y. Tan, Z. Wu, N, Zhang and X.Xi e, *Nanoscale* ,12 ,1109,2020.
- [11] L. H. Thomas, *Pro. Cambridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [12] E. Fermi, *Z. phys.* 48, 73 (1928).
- [13] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12,3060 (1975).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.*124, 221101 (2006).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, (1993).

Chapitre I

*La Théorie de La Fonctionnelle de
La densité (DFT)*

I.1. Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide dépendent du comportement de la structure électronique, cette étude est basée sur mécanique quantique, la description d'un système solide (de plusieurs atomes) a besoin application de l'équation de Schrödinger, on a un nombre considérable d'équations différentielles donc n'est pas possible solution cette équation, pour résoudre ce problème doit être recouru à des différents d'approximations nous en discuterons, Dans ce Chapitre, les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système solide. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixe. Puis l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'ondes multiélectroniques en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, et la DFT est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide. La réduction du problème de laquelle elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un grand nombre d'électrons [1].

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation fondamentale de la physique quantique est l'équation de Schrödinger, cette équation est une équation d'onde qui généralise l'approche de Broglie (aux particules non-relativistes soumise à une force dérivant d'une énergie potentielle), l'équation de Schrödinger à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [2], Pour un système composé N_e électrons de coordonnées r_i et de masse m_i et de charge e , et de N_N noyaux de coordonnées R_N et de nombre atomique Z_N , et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Dans laquelle :

- \hat{H} : est l'opérateur *Hamiltonien* qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : La fonction d'onde du cristal.
- E : L'énergie totale du système.

L'Hamiltonien \hat{H} est défini par :

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

➤ T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (I.3)$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

➤ V_{n-n} Est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.4)$$

V_{n-e} Est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.5)$$

➤ V_{ee} Est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$$

➤ T_e Est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (I.7)$$

Telle que m_e est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

Donc Hamiltonienne totale écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.8)$$

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'hypothèse de Born et Oppenheimer peut s'exprimer ainsi : on considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons, qui base sur la grande différence de masse entre Les électrons et noyaux [3], le proton, a une masse au repos égale à 1836 fois celle de l'électron.

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est celle de Born-Oppenheimer [4], négligée l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie de répulsion noyaux-noyaux devient constant dans l'équation de Schrödinger, cette approximation dit approximation adiabatique de BO [5], qui consiste à séparer la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. La fonction d'onde du système sera alors par le produit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-9})$$

L'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique :

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (\text{I.10})$$

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex}

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.11})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = E \psi_e \quad (\text{I.12})$$

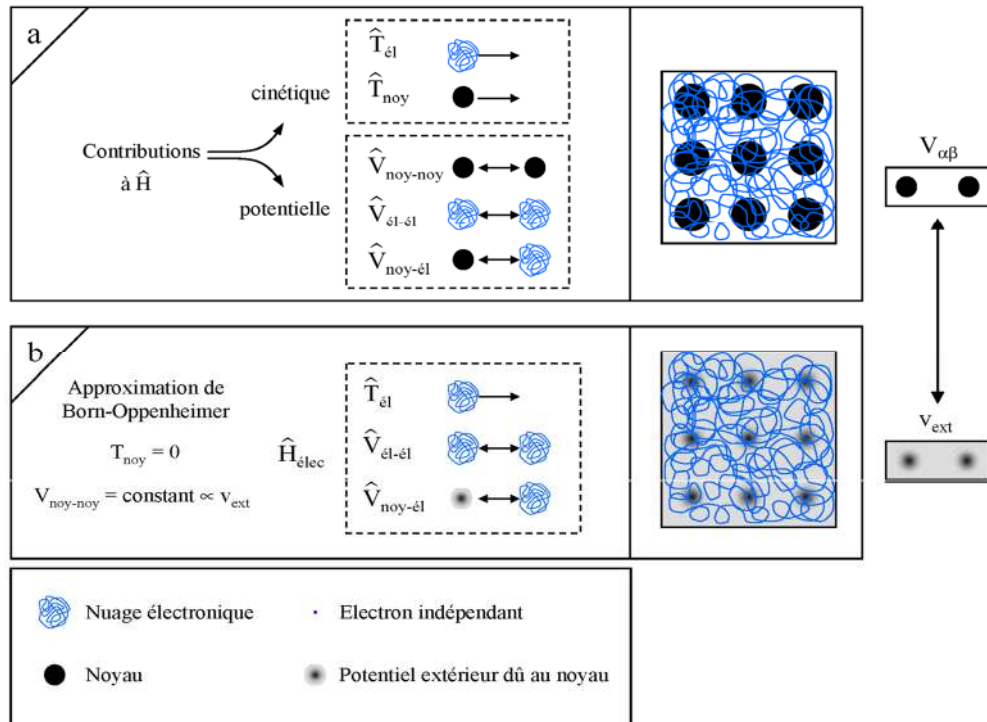


Figure I.1 : Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons [6].

I.4. Approximation de Hartree –Fock

La méthode de Hartree-Fock est une méthode d'interaction originale fondé sur l'auto-cohérence du champ électronique (self-consistency-Field) SCF [7], Hartree est de considérer qu'es les électrons se déplacement indépendant les uns des autres, et chaque électrons soumis à une potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion due autres électrons, la fonction d'onde totale est le produit de fonction d'onde mono-électronique :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \tag{I.13}$$

Cependant, La méthode de Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons, l'électrons étant un fermion (particule de spin_{1/2}) donc la fonction d'onde totale des électrons devait être antisymétrique. L'amélioration de cette méthode a en fait été apportée par Slater et Fock en 1930[8].

Une expression de la fonction d'onde est donnée sous forme d'un déterminant de Slater [9] :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation [7].

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'onde se minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

$V_X(\vec{r})$ Est le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$

$$V_X(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.16})$$

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [8], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.5.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT :Density functional theory), tire ses origines du modèle du liewllyn Thomas [10] et Enrio Fermi [11] en 1927 le principal de la théorie est remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs, alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ coordonnées (N est le nombre des électrons de système), la densité est seulement fonction de 3coordonnée la théorie de thomas et fermi est moins précise que celle de Hartree-

Foock a couse de l'absence du terme d'échange -corrélacion ,mais beaucoup plus simple et plus facile d'emploi, la théorie de la DFT, permet de reformuler le problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions en utilisant la densité électronique comme en fonction de base , cette théorie est la conséquence de deux théorème développées par Hohenberg et Kohn[12] en 1964 qui ont prove la possibilité de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique puis Kohn et sham [13] en 1965 qui ont rendu la DFT en un outil pratique en chimée quantique.

I.5.2 L'approximation de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en Interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas -Fermi permet d'estimer les contributions à l'énergie électronique totale : l'énergie potentiel est calculée en appliquant la loi Colomb, l'énergie cinétique en essimant de nuage électronique à l'un gaz de fermi complètement dégénéré. Subdivisant le système inhomogène en volumes élémentaires d^3r sont implicitement dV , Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélacion du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I. 17})$$

$E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$ Où représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume h^3 on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [12]. Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$, il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au l'impulsion de Fermi [14] ρ_f :

$$V = 4/3\pi\rho_f^3(r) \quad (\text{I.18})$$

(,

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3h^3} \pi\rho_f^3(r) \quad (\text{I. 19})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I. 20})$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée

par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.21})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I. 22})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I. 23})$$

Un peu plus tard, Dirac [15] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.6. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système plusieurs corps, la formulation est applicable pour tout système de particule en interaction évoluant dans un potentielle externe et propose sur deux théorèmes essentiels qui forent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [12].

I.6.1 Théorème 1

La premier théorème de Hohenberg et Kohn *consiste* à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel V_{ext} est, en effet, déterminé, à une constante près par la densité électroniques $\rho(r)$, puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système l'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamentale soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (I. 24)$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (I. 25)$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohen.

$V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{e-e} Est l'interaction électron-électron.

I.6.2. Théorème 2

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho[r]$. Valide pour tout potentiel externe V_{ext} , pour chaque V_{ext} particulier l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho[r]$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0[r]$ de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (I. 26)$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du Système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle.

I.6.3. Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham[13] publié en 1965, constituent une vers l'applicabilité de la DFT .Kohn et Sham ont démontré qu'il est possible de remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif de N électrons indépendants ,se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de telle sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction, de ce fait les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent au système non interactif de même façon que le système réel .l' équation de Kohn et Sham sont coupées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I. 27)$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (I. 28)$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (I. 29)$$

E_H L'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')drdr'}{|r-r'|} \quad (I. 30)$$

Et E_{xc} L'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (\text{I. 31})$$

Avec $V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$ (I. 32)

Et $V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I. 33})$$

Dans cette expression (II-19) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

I.6.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (\text{I. 34})$$

Où les $\phi_i(r)$: sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (*Figure I.1*). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi_i S) C_i = 0 \quad (\text{I. 35})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une

sommation sur toutes les orbitales occupées (I.27). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I. 36})$$

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

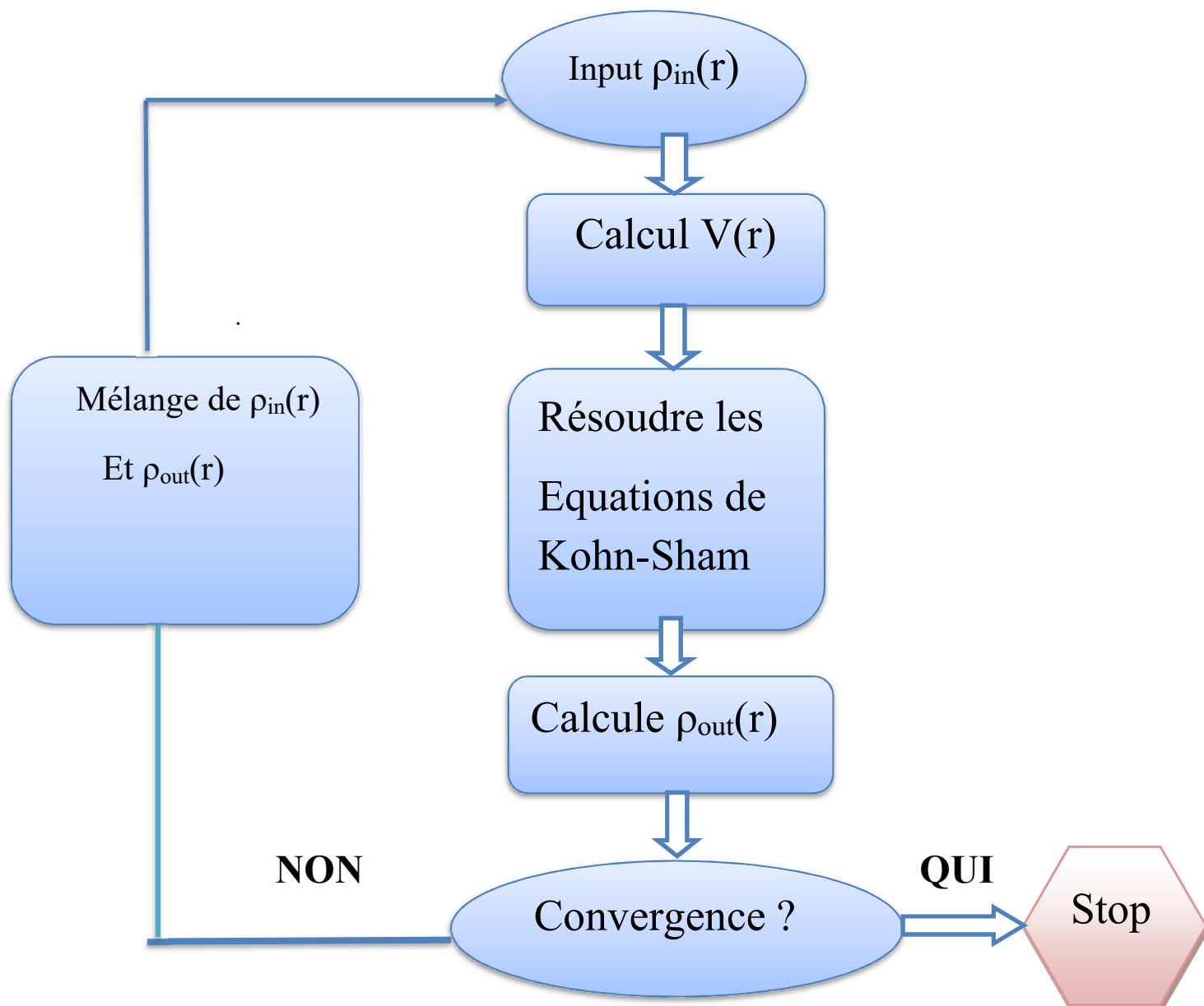


Figure.I.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.7. Différents types de fonctionnelles

I.7.1. Approximation de la densité locale L(S) DA

L'idée de l'approximation de la densité locale LDA de l'anglais (Local Density Approximation) est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales des résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut être définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I.37})$$

Où ξ_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.38})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{xc}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left[1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right]; \quad (\text{I.39})$$

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.40})$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.41})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{I.42})$$

$$v_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}))\xi_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.43})$$

La L(S) DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules donc raccourcit les distances de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.7.2. Approximation du gradient généralisé GGA

L'approche *LDA* se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomique ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale. On peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes C'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA. Parfois aussi appelées méthodes non locales. Ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (C'est-à-dire sa dérivée première $|\nabla\rho(\vec{r})|$). De manière générale. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.44})$$

Où $\xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation de la *GGA* a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la *LDA*, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Elle tend à augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion et à augmenter les paramètres de maille.

I. 7.3. Approximation MBJ

Tran et Blaha proposent une version modifiée de fonctionnelle de Becke-Johnson, dite MBJ, qui a prouvé rapidement ont son efficacité par rapport aux modes de calcul les plus souvent utilisés tel que LDA [16]et GGA [13], La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [17] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mbj}(r) = c v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.47)$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] : \text{Le potentiel de Becke-}$$

Roussel

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien. $x_{\sigma}(r)$

Est déterminée par une équation non -linéaire impliquant $\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho_{\sigma}}, \nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ}

La fonction b_{σ} est donnée par :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [17]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c=1 on retombe

surla fonctionnelle de Becke et Johnson [17]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.48)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

L'approximation MBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [18], contrairement aux approximations LDA et les GGAs qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mbj couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code *WIEN 2K* [18,19].

Références

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de science, université de Ferhat Abas-Sétif (2011).
- [2] E. Schrödinger, Phys.Rev, vol.28, p.1049-1070 (1926).
- [3] W. Kohn, Rev.Mod.Phys.71, 1253-1266(1999).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Am. Phys,87,457(1927).
- [5] R.G. Parr, W. Yag, Oxford **University** press, Oxford, (1989).
- [6] Xavier ROCQUEFELTE, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes ,2011
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [8] V. Fock, Z.Phys., 61, 795(1930).
- [9] déterminant Slater.
- [10] L. H. Thomas. The calculation of atomic, Proc, Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [11] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, In homogeneous electrons gas. Physical review. B 136, 864 (1964).
- [13] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).

- [14] Norman H. March, *Electron Density Theory of atoms and Molecules*, Elsevier Science & Technology Books, 339 (1997).
- [15] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, 376(1930).
- [16] Perdew, J. P, & Wang, Y. (2018). Erratum : Accurate and simple analytical representation of the electron-gas correlation energy (Phys.Rev. B45,13244. *Physical Review B*, 98(78),079904, (1992).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.*124, 221101 (2006).
- [18] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* 19, 196208(2007).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, 2008).

Chapitre II

*La Méthode des Ondes Planes
Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)*

II.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Sont :

- Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques. La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*).

II.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) 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 :

- ❖ Des sphères appelées (Muffin-tin) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome a de rayon R_{MT} .
- ❖ Une région inertielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisée :
- ❖ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (Muffin-tin) (région I).
- ❖ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

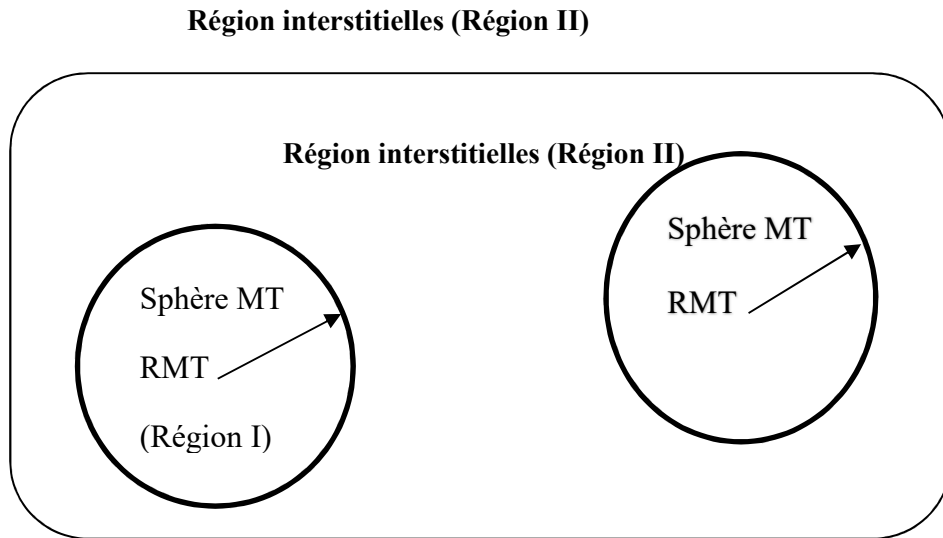


Figure.II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les deux régions (sphérique et interstitielle) sont définies par Les fonctions d'ondes $\phi_i(r)$ et $\phi_s(r)$ qui sont écrit sous la forme suivante

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_i(r) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \phi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, A_{lm} et C_G sont des coefficients de développement en harmoniques sphérique.

$Y_{lm}(r)$ Et la solution régulière de l'équation de $U_{lm}(r)$ *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

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

Où est E_l l'énergie de linéarisation.

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

Les fonctions radiales définies par cette équation (I.50) sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [3] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (I.51) et en intégrant par parties :

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en noton que :

- ❖ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ❖ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1 |R_{MT}|} \sum_G C_G j_l(|K + G| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.4})$$

j_l : Sont les fonctions sphériques de Bessel, 4π provient de la surface des sphères Muffin-Tin [4].

A partir de cet équation (II.4), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G

deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW_S).

Les fonctions (APW_S) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point K) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.4) contiennent le terme $U_l(r)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et Andersen [1].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par

$$\text{rapport à l'énergie } E_l, \text{ soit : } \dot{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l} \quad (\text{II.5})$$

Donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.4. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales. $U_l(r)Y_{lm}(r)$ Et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base (LAPW) [6] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\left. \begin{array}{l} \left\{ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \right. \\ \left. \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mathbf{r} \in \text{I} \\ \mathbf{r} \in \text{S} \end{array} \quad (\text{II.7})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont les coefficients Correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*.

Les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui base sur la série de Taylor [7] la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \quad (\text{II.8})$$

Où, $0 \left((E - E_l)^2 \right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Le passage vers cette méthode introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E et où la solution sera obtenue séparément [8].

II. 5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FPLAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.6. Constructions des fonctions radiales

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- ❖ Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- ❖ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tel que

$R_{MT}G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_{MT}G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II.6.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [9] est :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (\text{II.10})$$

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ donné :

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II.11})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\left\| \dot{U} \right\|, |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.12})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- ❖ On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

- ❖ On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- ❖ On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [10].

II.6.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est grande. Puisque les bandes d'énergies qui ont intérêt dans les solides sont étroites. Ceci signifie que les effets relativistes d'être incorporés seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, près du noyau. Dans la méthode LAPW. Ceci signifie que les effets modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et composantes de l'hamiltonien qui y opèrent.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.9) et (I.10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harmon [11] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if'_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

χ_{kv} Représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [11] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g_k' \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Avec :} \quad M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \quad (\text{II.15})$$

g_k' est la dérivée de g_k . Et m est la masse.

C est la vitesse de la lumière dans le vide.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm [1] tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \left[\begin{array}{c} g_k Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g' + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) \end{array} \right] Y_{lm} \chi_s \quad (\text{II.16})$$

Où orbite non relativiste (spin haut, spin bas).-est la composante spin χ_s

Définissant $P_l = rg_l$ et $Q_l = rC \phi_l$ l'équation séculaire relativiste devient :

$$P_l' = 2MQ + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.17})$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.18})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur -correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{C} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{C} \right)} \quad (\text{II.19})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (I-17).

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$P_l^{\bullet'} = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} P_l^{\bullet} \quad (\text{II.20})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$Q_i^\bullet = -\frac{1}{r} Q_i^\bullet \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_i^\bullet - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_i \quad (\text{II.21})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (I.11) de normalisation par le terme : $g^2 + f^2$.

II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [1]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure.I.4).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

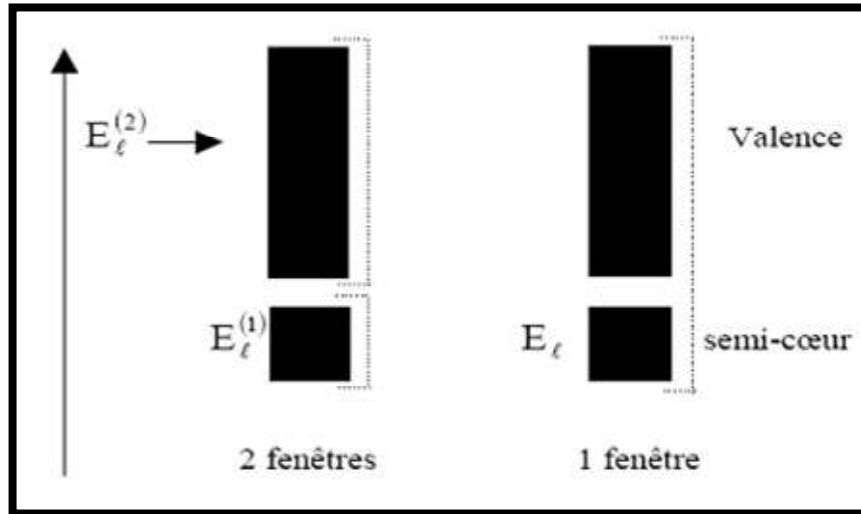


Figure.II.2 : les fenêtres d'énergies multiples.

II.7.2. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [12] 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 ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.22})$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.8. Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW, implémentée dans le code Wien2k. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [13]. Ce code a

permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [14], les minéraux [15], les surfaces des métaux de transition [16], les oxydes non ferromagnétiques [17], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [18]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (*Figure I.5*) qui sont liés par C. Shell Script :

II.8.1. L'initialisation

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

- ❖ **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ❖ **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.
- ❖ **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- ❖ **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- ❖ **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.8.2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
- ❖ **LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
- ❖ **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- ❖ **LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

I.2.8.2. Détermination des propriétés

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

- ❖ **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- ❖ **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- ❖ **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

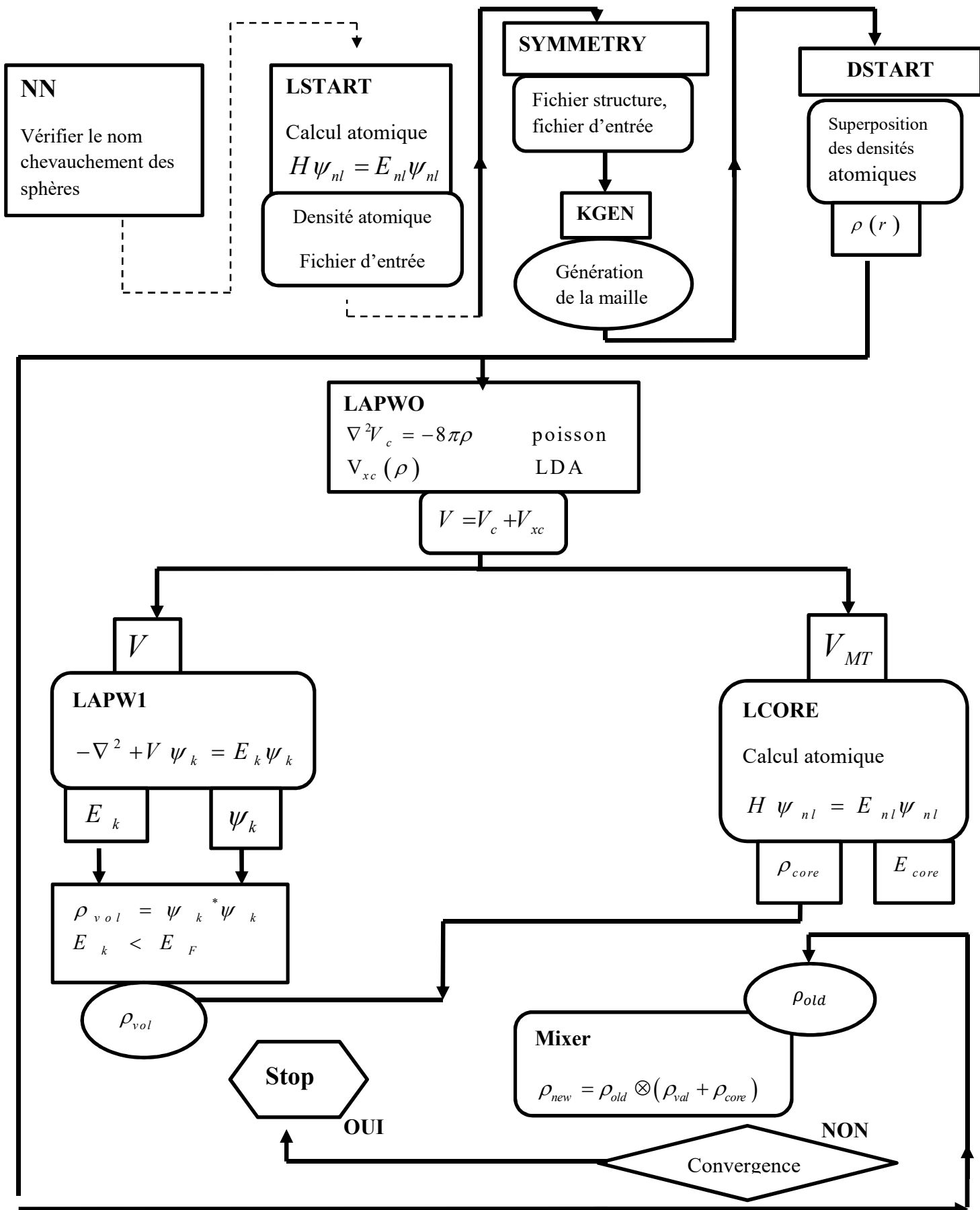


Figure.II.3 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060(1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846(1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**,35 (1964).
- [4] Adrian P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [5] S. Goedecker, K. Marschke, Phys. Rev. B. **42**,8858 (1990).
- [6] J.M. Thijssen.Delft University of Technology, *computationnel Physics*, Cambridge University press (1999).
- [7] H.C.Hwang.and J. Henkel, Phys.Rev. B**17** ,4100(1978).
- [8] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, Phys.Rev. B**33**, 823 (1986).
- [9] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys.Rev. B**16**, 1748 (1977).
- [10] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [11] D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107(1977).
- [12] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43**, 6388(1991).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [14] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **42**,**2051** (1990).
- [15] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.***81**, 545(1996).
- [16] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.***81** ,545(1996).
- [17] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.***74** ,1387(1995).
- [18] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**,1038(1998).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Le but de travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le Module de compressibilité, et sa dérivées...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états), pour le deux composés Nb_2Se_2C et Ta_2Se_2C .

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K [1] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA, et l'approximation Mbj (Modified Becke-Johnson) [2-4].

III.2 La structure cristallines des composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta)

Les deux composés Nb_2Se_2C et Ta_2Se_2C sont disposées sur deux réseaux cristallines Hexagonal avec le groupe d'espace 146-P-3m1-, Les (atomes Nb (Ta), Se, C) occupant des positions bien déterminer définies par des coordonnées suivantes :

C: (0 0 0)

Nb (Ta): (0.3333, 0.66667, 0.88089); (0.66667, 0.3333, 0.11911)

Se: (0.3333, 0.66667, 0.30393); (0.66667, 0.3333, 0.69607)

La configuration électronique des éléments Nb, Ta, Se, C est :

Nb ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 4d^4 5S^1$)

Ta ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 4d^{10} 5S^2 5P^6 4f^{14} 5d^3 6S^2$)

Se ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^4$)

C ($1S^2 2S^2 2P^2$)

La configuration des électrons de valence prises dans Notre travail sont :

Nb ($4d^4 5S^1$) **Ta** ($4f^{14} 5d^3 6S^2$) **Se** ($3d^{10} 4S^2 4P^4$) **C** ($2S^2 2P^2$)

III.3. Détails de calcul

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab- initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- ❖ L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].
- ❖ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- ❖ Approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de R_{mt} .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Avec un rayon de coupure $R_{mt} * K_{max}$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère atomique, et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première étape consiste à préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

- ✓ Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) (**Tab. III.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R_{mt} * K_{max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour M_2Se_2C (M=Nb, Ta) (**Tab. III.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [5,6].

Tableau (III.1) : les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{point} , R_{mt} de Nb, Ta et Se, C pour les composés M_2Se_2C (M=Nb, Ta).

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	$R_{mt}(Nb/Ta)$	$R_{mt}(Se)$	$R_{mt}(C)$
Nb ₂ Se ₂ C	GGA	8	1000	2.09	2.23	1.71
	LDA	8	1000	2.09	2.23	1.71
Ta ₂ Se ₂ C	GGA	8	1000	2.25	2.29	1.75
	LDA	8	1000	2.25	2.29	1.75

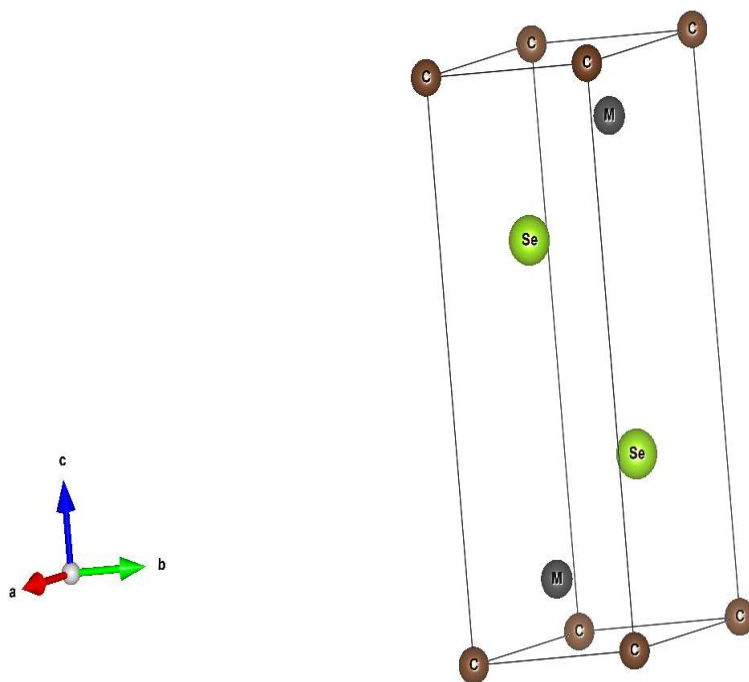


Figure (III-1) : Structure Cristalline du composé M_2Se_2C ($M=Ta, Nb$).

III.4. Les Propriétés Structurales

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$), les calculs des énergies totales en fonction du volume ont été effectués en utilisant les approximations GGA et LDA pour déterminer les valeurs d'équilibre du réseau cristallin caractérisant les deux matériaux M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$), les paramètres de maille a , le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B' , correspondant à l'énergie totale minimale E_0 , les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [7] donnée par :

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

Où V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

$E_{tot}(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume V .

E_0 est l'énergie totale à l'équilibre.

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

B' : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés Nb_2Se_2C et Ta_2Se_2C deux approximations GGA et LDA

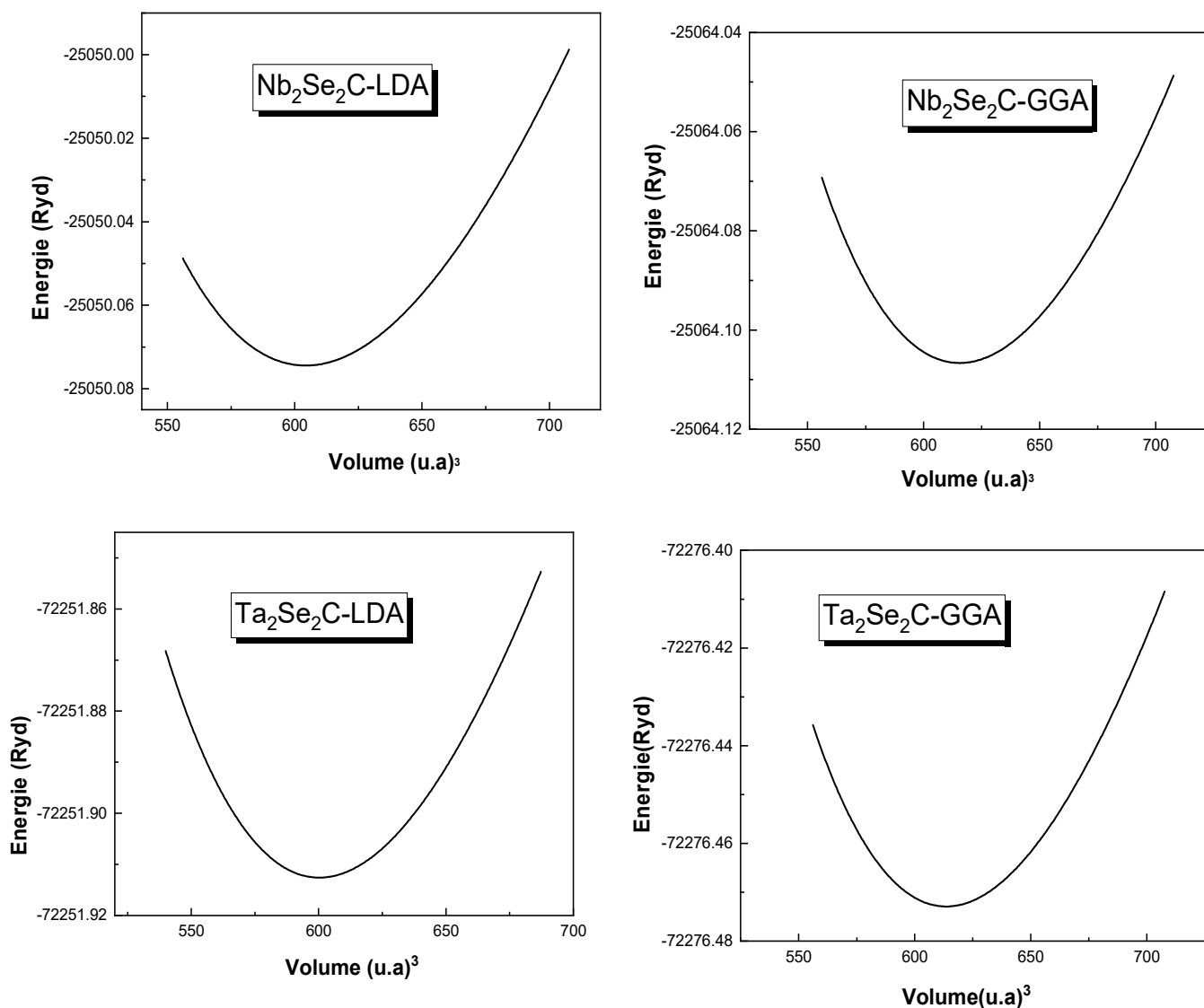


Figure (III-2) : La variation de l'énergie en fonction de volume pour les deux matériaux Ta₂Se₂C et Nb₂Se₂C calculés par les deux approximation LDA et GGA.

L'évolution de l'énergie totale en fonction de volume du deux matériaux par deux méthodes D'approximation GGAet LDA, la Figure (III-2), Montre clairement qu'en utilisant le procédé GGA, les deux composées paraient plus stable que l'approximation LDA. On en déduit que la méthode d'approximation GGA est la plus appropriée pour ce calcul puisqu'elle nous donne un graphique d'énergie plus faible que celui calculée avec la méthode LDA.

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques
Nb ₂ Se ₂ C	a(A ⁰)	3.29702	3.277246	3.315 [9]
	C (A ⁰)	9.7508	9.6885979	9.997 [9]
	C /a	2.9575	2.956323	
	B(GPa)	159.1387	167.3383	
	B'	4.4080	4.3224	
	E _{min} (Ry)	-25064.106686	-25050.074439	
Ta ₂ Se ₂ C	a(A ⁰)	3.293683	3.272261	3.32614 [8]
	C (A ⁰)	9.6562255	9.602014694	9.77336 [8]
	C /a	2.931741	2.934367	
	B(GPa)	169.4883	178.0277	
	B'	4.2949	4.2851	
	E _{min} (Ry)	-72276.472903	-72251.912612	

Tableau III.2: les paramètres structuraux du M₂Se₂C (M=Nb, Ta), constante du réseau a, c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{min} (Ry) calculé par les approximations GGA, LDA.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamentale des deux matériaux M₂Se₂C (M=Ta, Nb) sont rassemblés dans le Tableau III.2, en comparaison avec les autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles, module de compressibilité B, ainsi sa dérivée des composés M₂Se₂C (M=Nb, Ta) en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison :

L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du remplacement de Ta par Nb quelle que soit l'approximation utilisée.

Le module de compressibilité diminue d'une façon remarquable lors du remplacement d'un atome Ta, par Nb quelle que soit l'approximation appliquée.

III.5. Les Propriétés électroniques des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$)

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide, cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électronique. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$). Le calcul des résultats obtenu par l'approximation GGA.

III.5.1. La structure de bandes d'énergie

La structure de bandes d'énergie est un niveau d'énergie qui sont permis ou interdits aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau solide, la dernière bande remplie est appelée bande de valence, supérieure bande de conduction, la bande d'énergie comprise entre les deux bandes est appelé bande interdite ou plus simplement "gap".

Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins.

La première zone de Brillouin de la structure M_2Se_2C ($M=Nb$ Ta) est illustrée dans la figure (III -3) :

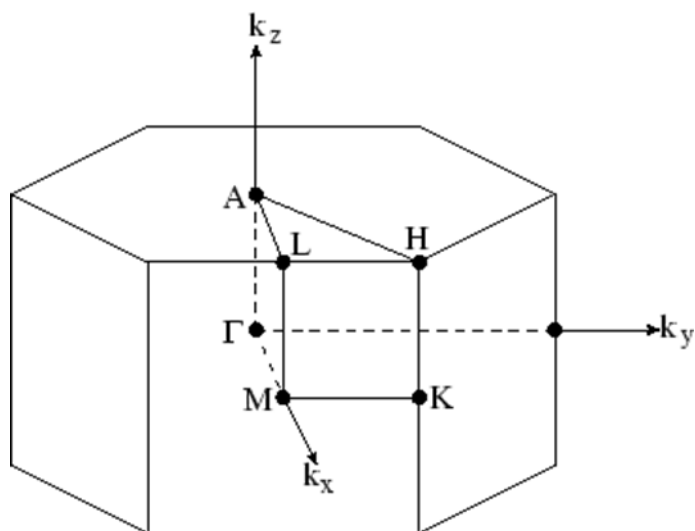


Figure III.3: la première Zone de Brillouin des structures (hexagonal).

La structure de bandes l'énergie calculée pour les deux matériaux M_2Se_2C (Nb Ta) suivant la Direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin associe, avec les paramètres de Maille obtenue par l'approximation GGA, est représenté sur les figures (III.4, III.5).

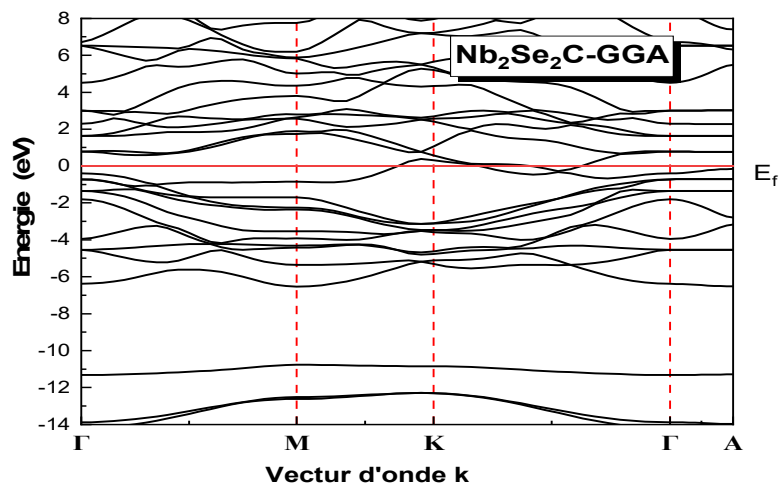


Figure (III.4) : La structure de bandes du composé Nb₂Se₂C calculé par GGA.

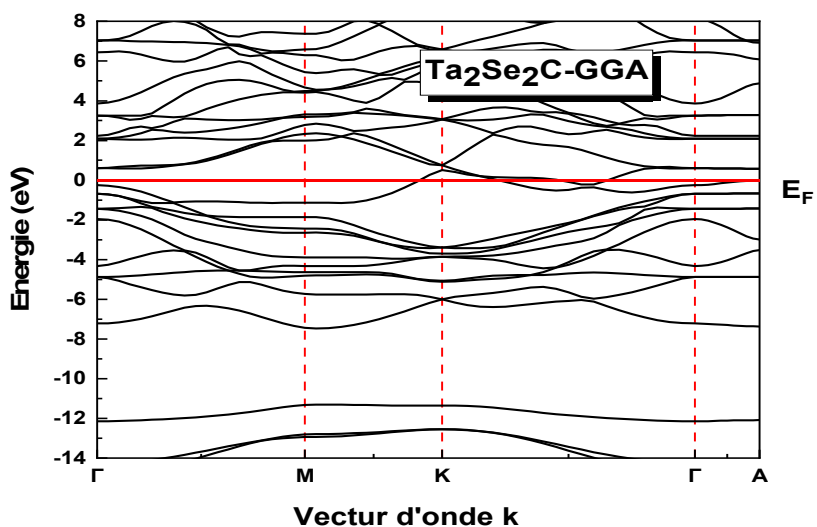


Figure (III.5) : La structure de bandes du composé Ta₂Se₂C calculé par GGA.

Selon les Figures (III.4) (III.5) de la structure de bande du composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) dans l'approximation GGA :

Il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, métal et conducteur selon la façon de répartition des bandes.

On remarque qu'il a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce qui signifie que le système présente un caractère métallique.

III.5.3. La densité d'états électronique

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. la plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant les taux occupation de chaque état atomique) et par conséquence, le transfert de charge entre les atomes.

En physique de solide, la densité d'états électronique quantifie le nombre d'états électronique possédent une énergie donnée dans le matériau considéré.

Pour avoir une idée Générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totales et partielles de M_2Se_2C ($M=Ta, Nb$) en utilisant l'approximations GGA.

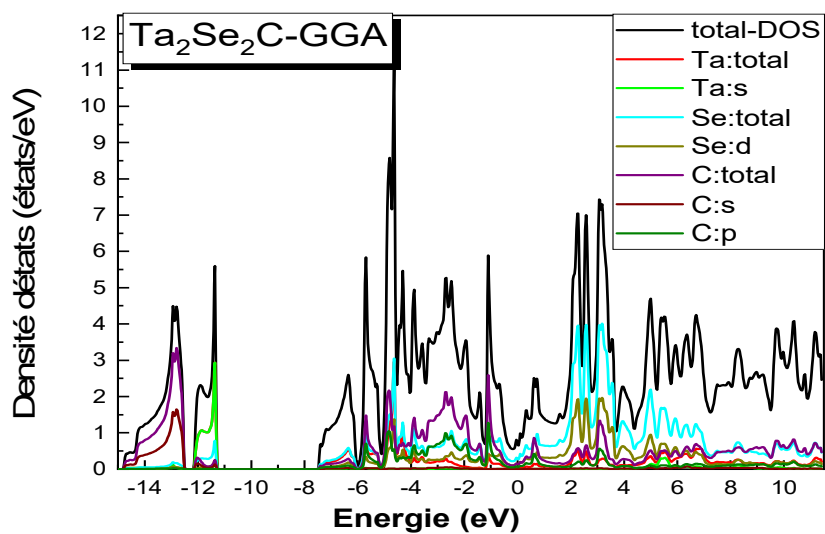


Figure (III.6) : La densité des états électronique du composé Ta₂Se₂C calculée par GGA.

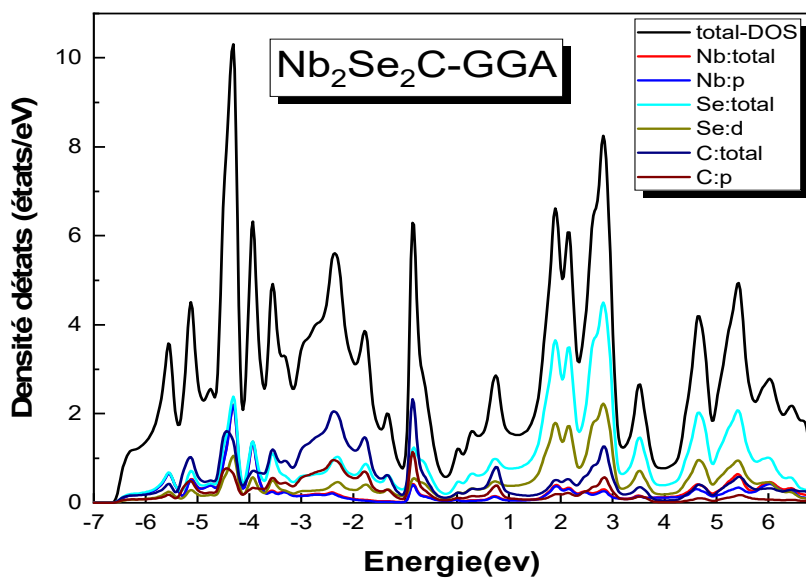


Figure (III-7) : La densité d'états électronique du composé Nb₂Se₂C calculée par GGA.

La Figure (III-6) représente la densité d'états totales et partielles du Ta₂Se₂C calculée par GGA

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, quatre régions :

- ❖ 1^{ère} Régions entre (-14 eV et -12 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s du Ta avec l'orbitale s du C et contribution totale de C.
- ❖ 2^{ème} Régions entre (-8eV et -4eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du C avec contribution totale de Se et C.
- ❖ 3^{ème} Régions entre (-2 eV et 0 eV) est dominée par la contribution totale de C et Se avec une faible contribution de l'orbitale p du C.
- ❖ 4^{ème} Région entre (0 eV et 4eV) est dominée par la contribution totale de Se avec la contribution de l'orbitale d de Se.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution totale de Se et C.

La Figure (III- 7) représente la densité d'états totales et partielles du Nb₂Se₂C calculée par GGA

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions :

- ❖ 1^{ère} Régions entre (-7 eV et -4 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Nb avec l'orbitale p du c et une contribution de l'orbitale d du Se avec la contribution totale du Se.
- ❖ 2^{ème} Régions entre (-2 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Nb avec l'orbitale p du C.
- ❖ 3^{ème} Régions entre (0 eV et 4 eV) est dominée par la contribution totale du Se avec La contribution de l'orbitale d du Se avec une faible contribution de l'orbitale p du Nb.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution totale du Se avec la contribution d l'orbitale d du Se. Avec une faible contribution de l'orbitale p du Nb.

III.6. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière [10].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [11].

III.6.1. Rappel théorique

III.6.1.1. Interaction rayonnement-matière

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [12] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III-5})$$

III.6.1.2. La réflexion des ondes planes

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III-6})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-7})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III-8})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [13].

III.6.2. Propriétés diélectriques

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électromagnétique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides. Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig. La constante diélectrique complexe est donnée par [14-15] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III. 9})$$

Elle relie le vecteur du champ électrique par la relation \vec{D} au déplacement dans le solide \vec{E}

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III. 10})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [16-17] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III. 11})$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états : initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_i) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [18, 19] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III. 12})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III. 13})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III. 14})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III. 15})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III. 16})$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [20, 21]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.17})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [22, 23] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III-19})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [24] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{III-20})$$

III.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code *Wien2k*

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de *Brillouin*. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », *SCF*), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans *Wien2k* pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la **Figure (III-8)**

- La routine « *optic* » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{jk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$.
- Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de *Brillouin* sont effectués par la routine « *joint* », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40

eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitélaire de chaque bande, il est

- possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.
- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la routine « *kram* ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel *Wien2k*. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

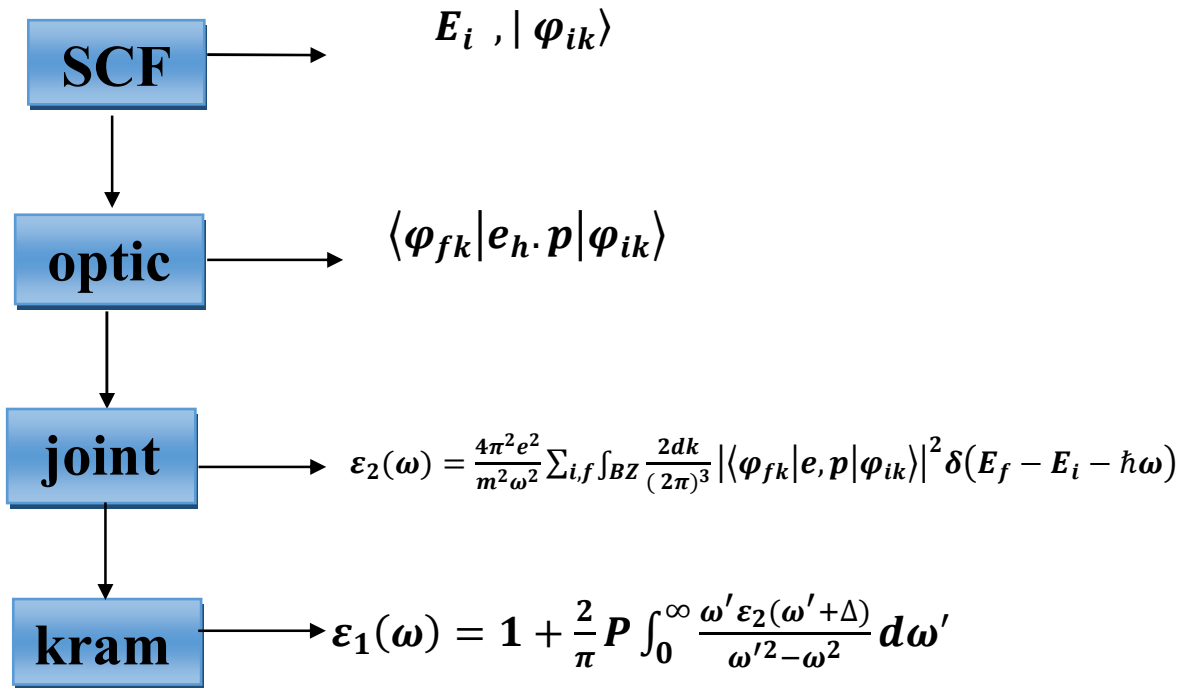


Figure (III.8): Schéma des différentes étapes de calcul la fonction diélectrique complexe.

III.7. Résultats et discussions

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution interbande à la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de *Brillouin*, et la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être extraite à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement des composés $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation *GGA* dans une gamme d'énergie allant de 0 à 42 eV.

III.7.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure (III.9)**. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes.

La symétrie tétragonale donne naissance à deux composantes des fonctions diélectriques $\varepsilon_2^{\text{xx}}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{\text{zz}}(\omega)$.

La **Figure (III.9)** illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$.

Le maximum de l'absorption pour les deux composés est situé à 0.6269 eV et 0.9461 eV pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ respectivement. Une légère anisotropie est observée entre les composantes de $\epsilon_2(\omega)$ pour les deux composés. Le pic majeur se produisant à 0.6269 eV (0.9461) eV, le long de l'axe x , pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ ($\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$) respectivement.

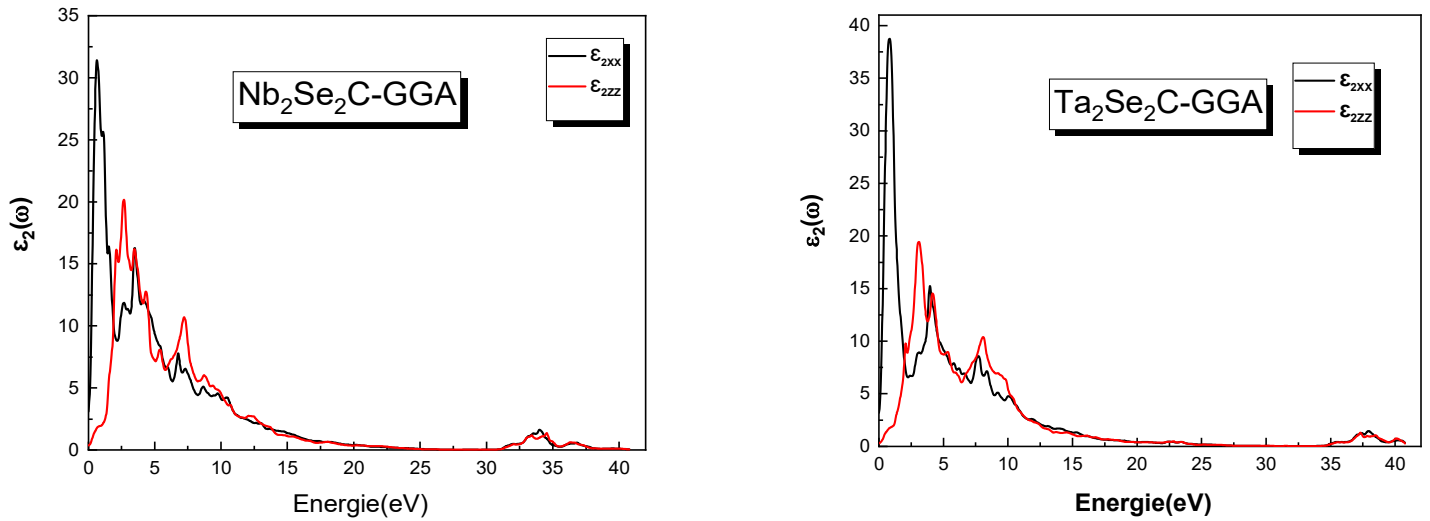


Figure (III-9) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ par l'approximation GGA.

III.7.2. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la **Figure (III-10)**. Les spectres sont similaires avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 1.2381 eV pour le composé $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ selon l'axe x, et 1.0748 eV pour le composé $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ selon l'axe x, correspond au zéro de $\epsilon_1(\omega)$. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

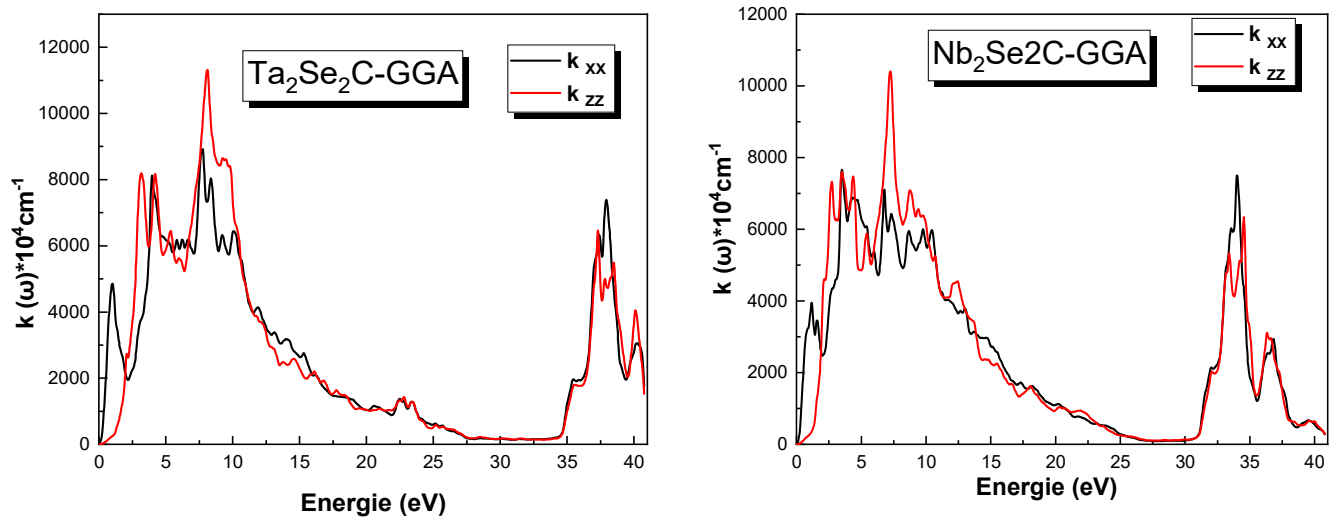


Figure (III-10) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ avec GGA.

III.7.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [25] comme le montre la **Figure (III-11)**. Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle de $\varepsilon_1(\omega)$ ont été calculées et elles sont listées dans le **Tableau (III-3)**.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). La **Figure (III-11)** montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$. Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

La **Figure (III-11)** montre qu'à partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ à environ 21.3473 et 21.2929 eV respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 4.4218 eV pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et 7.7144 eV pour $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro.

De la **Figure (III-11)**, on peut voir une grande anisotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les deux composés à proximité du pic principal.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (III-1)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par

$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont anisotropes.

Les composes	$\varepsilon_1(0)$		$n(0)$	
	ε_{xx}	ε_{zz}	n_{xx}	n_{zz}
Nb ₂ Se ₂ C	44.346	17.038	6.6633	4.1279
Ta ₂ Se ₂ C	46.3413	15.4794	6.8114	3.9345

Tableau (III-3) : Les valeurs du $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ des composés Nb₂Se₂C et Ta₂Se₂C calculés par GGA GGA.

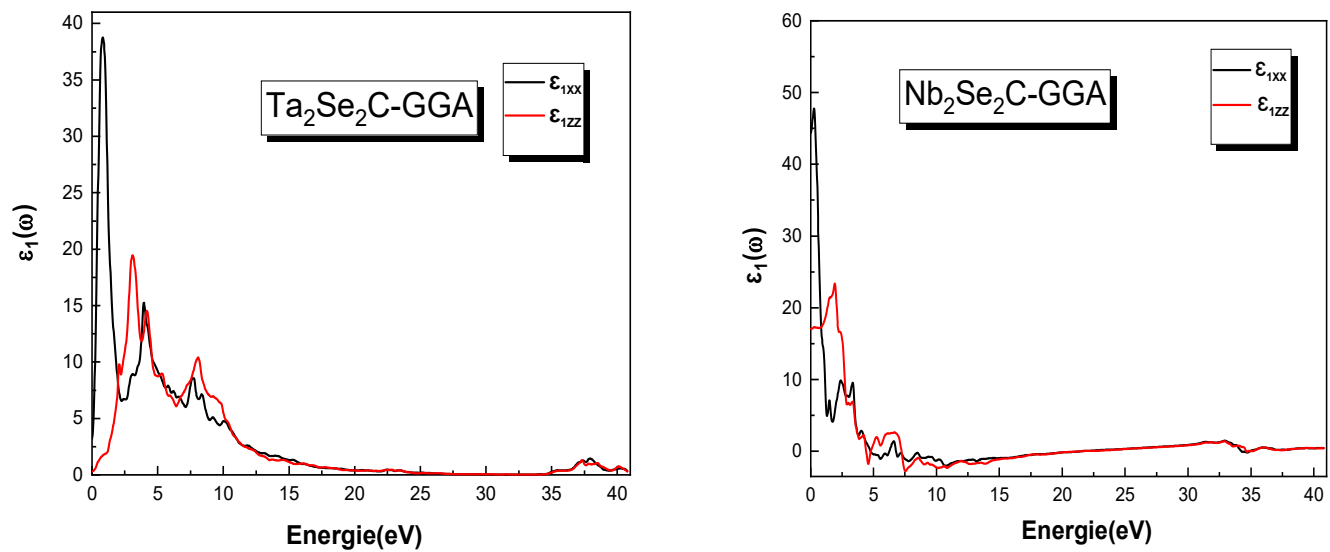


Figure (III-11) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction l'énergie pour les composés Nb₂Se₂C et Ta₂Se₂C calculés par GGA.

III.7.4. Le spectre de réflectivité

Selon la **Figure (III-12)**, on observe que, à basses énergies ces matériaux possèdent une grande réflectivité. Elle commence à 54.65 % pour Nb₂Se₂C et environ 55.38 % pour Ta₂Se₂C puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées.

Le maximum de la réflectivité se produit selon l'axe x qui se produit aux énergies 0.53062 eV et 1.0204 eV pour les composés Nb₂Se₂C et Ta₂Se₂C respective.

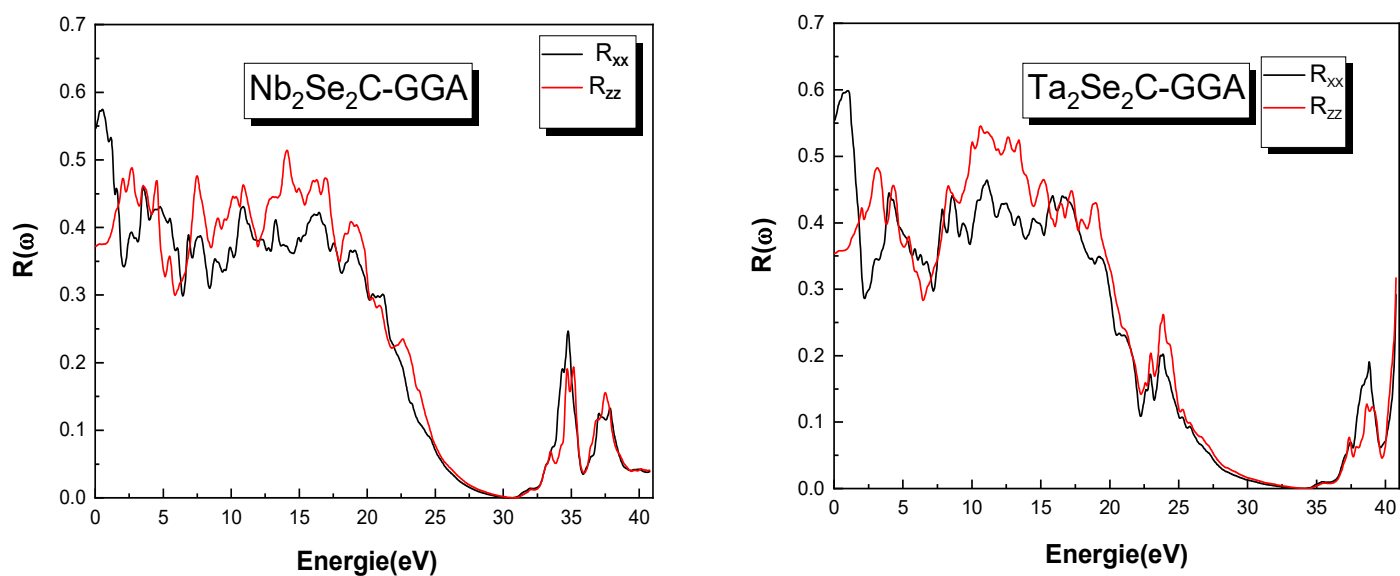


Figure (III-12): Spectres de réflectivité des composés Nb₂Se₂C et Ta₂Se₂C calculé par GGA.

III.7.5. Le coefficient d'absorption

Les coefficients d'absorption de $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ sont présentés à la **Figure (III-13)**. Nous notons que dans les basses énergies, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à des énergies plus élevées.

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est plus grand (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ le pic fort est observé à 34.2183 eV le long de l'axe x. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 33.29-37.12 eV et pour $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ le pic fort est observé à 38.1911 eV le long de l'axe x. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 37.157-40.776 eV

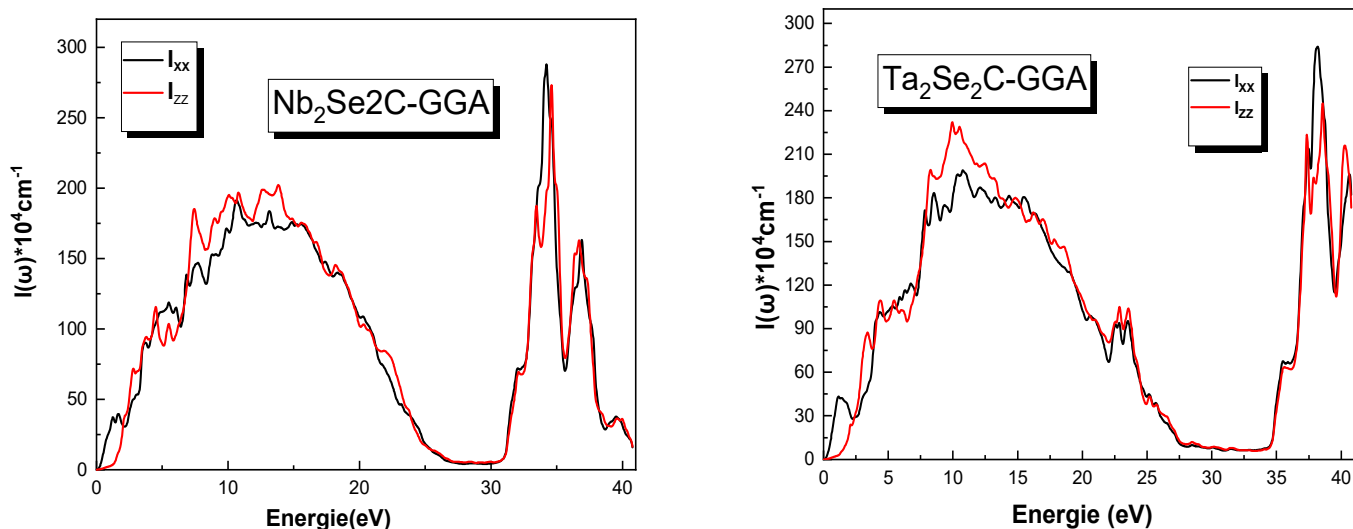


Figure (III-13) : Le coefficient d'absorption des composés $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ calculé par GGA.

III.8. La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité de courant $j(\omega)$ de la manière suivante [26] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{III.21})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante

$$[\text{25}] : \quad \sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{III.22})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV.12). Pour le composé $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ ($\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$), le pic principal se produit à une énergie 7.25 eV (8.09 eV) selon l'axe z et un autre pic apparaisse à une énergie 33.97 eV (37.94 eV) selon l'axe x dans la région ultra-violette.

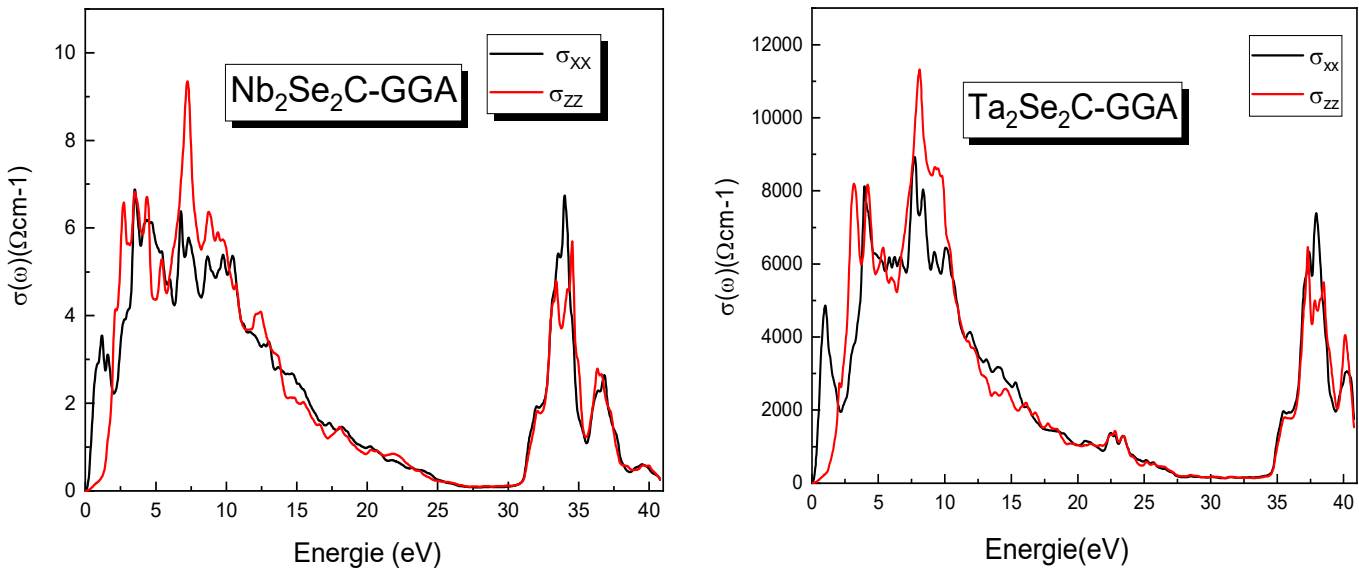


Figure (III-14) : Spectres de conductivité optique des composés $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ calculé par GGA.

III.9. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être évaluée à partir de la fonction diélectrique. Elle peut être décrite par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III.23})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III.24})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (III.15)**.

Pour les composés $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ sa gamme d'énergie 20.47-23.95 eV, et 19.76-24.83 eV respectivement se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe z est le plus élevé à une énergie de 23.06 eV pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$, et le pic le long de l'axe z est le plus élevé à une énergie de 24.39 eV pour $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$.

Notons que pour les composés, $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ le pic majeur survient lorsque $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint de nouveau le zéro. Le pic moyen de la fonction de perte d'énergie est la fréquence plasmatique ω_p . Par conséquent, à titre d'exemple l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pointe est 23.06 eV, 24.39 eV pour $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{C}$ et $\text{Ta}_2\text{Se}_2\text{C}$ respectivement.

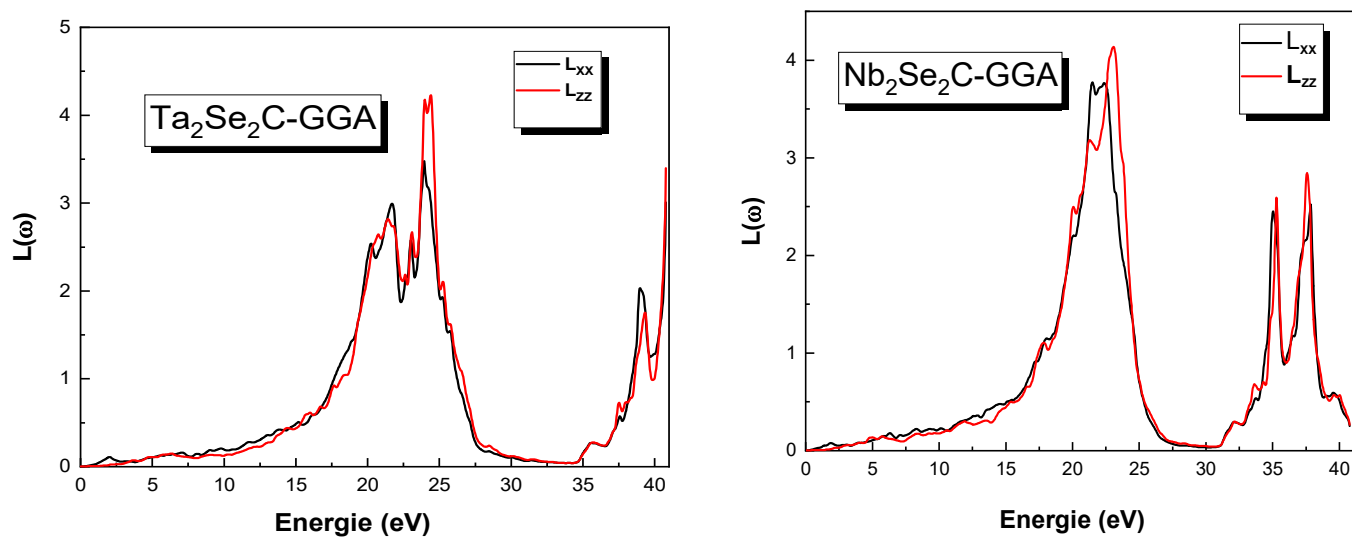


Figure (III-15) : Spectres de perte d'énergie des composés Ta_2Se_2C et Nb_2Se_2C calculé par GGA.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat , Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101(2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [8] <https://materialsproject.org/materials/>,2022.
- [9] Xn. Pang, Tong Wu, Yuhao Gu, Dong Wang, Xiangli Che Du Suna and Fuqiang Huang ChemComm (DOI : 10.1039/d0cc03282d) 2020.
- [10]. B. Chalmers, Structure et Proprieties des Solides, Ed Masson, Paris, New York,65 (1987).
- [11] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61, 4869(1987).
- [12] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420, (1998).
- [13] C. Kittel, Physique de état solide, Ed. Dunod Universite, 325,287 (1983).
- [14] J.S. Tell, Phys. Rev. 1760104 (1956).
- [15] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 547, 12 (1926).
- [16] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [17] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [18] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag,2331999.

- [19] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54, 1673, (1996).
- [20] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [21] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58,71(2012).
- [22] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B125016, (1975).
- [23] D.R. Hartree. Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [24] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82, 1221(1999).
- [25] D. R. Penn, Phys. Rev.B 128 ,2093, (1962).
- [26] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440(2016).
- [27] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1, 175(2006).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre les approximations suivantes : LDA, GGA. Pour ce faire nous sommes intéressés à étudier les dichalcogénures de métaux de transition (TMD et MXene) grâce à leurs intérêts technologiques et industriels. Les composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure hexagonal avec un groupe d'espace 146-P-3m1.

Afin d'étudier la stabilité des phases des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$), nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant les deux approximations LDA, GGA. Tandis que l'état le plus stable quand on utilise l'approximation GGA.

L'approximation du gradient généralisée (GGA) conduit à des résultats en bon accord avec les données expérimentales en termes de paramètres de réseau. Le module de compressibilité à été calculé.

Nous avons utilisé l'approximation GGA pour les calculs des propriétés électronique.

- ❖ L'étude des structures de bandes électroniques avec l'approximation GGA, nous a permis de conclure que les composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) sont métallique.
- ❖ La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes (Nb, Ta, Se, C) pour des différentes orbitales (s, p, d) dans la structure électronique. Fais-Nous avons calculé la densité d'états (DOS) totales et partielle en utilisant l'approximation GGA.

Parallieur, L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission ...) avec l'approximation GGA.

Nous avons également présenté les fonctions diélectriques complexes des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$), nous avons noté que les résultats $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Le coefficient d'absorption $I(m)$ des composés M_2Se_2C ($M=Nb, Ta$) est plus grand (10^4cm^{-1}) et augmente considérablement pour attendre sa valeur maximale à des énergies plus élevées.

Le spectre de réflectivité, elle commence à 54.65% pour Nb_2Se_2C et environs 55.38% pour Ta_2Se_2C , augmentation rapide de la réflexion se produit intermédiaires et élevées.

Ce travail ouvre des perspectives en sciences des matériaux pour intégration de ces composés les dichalcogénures de métaux de transition , il est évident que les dichalcogénures de métaux de transition étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications pour stockage des énergies.

ملخص

تطور علم المواد في تصميم واكتشاف مواد جديدة من خلال دراسة العلاقة بين بنية المادة وخصائصها باستخدام فيزياء الكم.

عمل هذه المذكرة هو جزء داخل الاطار العام لدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية لمركبات جديدة كمزيج من ثنائي كالكوجيد معدني انتقالي (MXene, TMD)، التي جذبت اهتماما كبيرا في السنوات الاخيرة بسبب ادائها الممتاز في تخزين الطاقة و تحويلها. باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل والمدمجة في برنامج WIEN2K و لك في اطار نظرية دالية الكثافة (DFT). نتائجا التي توصلنا اليها في دراسة الخصائص البنيوية متوافقة مع النتائج التجريبية و دراسة الخصائص الالكترونية تبين ان هذه المركبات معدنية لها خصائص ضوئية اهمها امتصاص الضوء وانعكاسه.

الكلمات المفتاحية: DFT، تخزين الطاقة، معدن، امتصاص الضوء.

Résumé

Le développement de la science des matériaux dans la conception et la découverte de nouveaux matériaux en étudiant la relation entre la structure de la matière et leurs propriétés à l'aide de la physique quantique. Les travaux de ce mémoire s'inscrivent dans le cadre général d'une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux composés en tant que mélange de dichalcogénure métallique de transition (MXène, TMD), qui a suscité un grand intérêt ces dernières années car de ses excellentes performances dans le stockage et la conversion d'énergie. Utilisation de la méthode des ondes planes Augmentées Linéarisées et pleine latence et intégrée dans le programme WIEN2K dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT). Nos résultats que nous avons obtenus dans l'étude des propriétés structurales sont compatibles avec les résultats expérimentaux. Résultats et l'étude des propriétés électroniques montrant que ces composés métalliques ont des propriétés optiques dont la plus importante est l'absorption et la réflexion de la lumière.

Mots clés : DFT, stockage d'énergie, métal, absorption lumineuse.

Abstract

The development of materials science in the design and discovery of new materials by studying the relationship between the structure of matter and their properties using quantum physics. The work of this thesis is part within the general framework of a theoretical study of the structural, electronic and optical properties of new compounds as a mixture of transitional metallic (MXene, TMD), which has attracted great interest in recent years because of its excellent performance in energy storage and conversion. Using the FP-LAPW and full latency and integrated in WIEN2K program within the framework of density function theory (DFT). Our results that we reached in studying structural properties are compatible with experimental results and studying electronic properties showing that these metallic compounds have optical properties, the most important of which is light absorption and reflection.

Key words: DFT, energy storage, metal, light absorption.