

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :...../2019.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Energétique  
et Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Réalisé par:

Sadi Salah Eddine

Intitulé

La structure électronique et les propriétés optiques des  
semi-conducteurs ternaires de type I-III-VI<sub>2</sub>

Soutenu le 01 /07 /2019 devant le jury composé de:

Latelli H'mida

Charifi Zoulikha

Ghellab Torkia

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président

Rapporteur

Examineur

Année universitaire : 2018/2019

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

À mes frères,

À mes sœurs,

À toute ma famille

Je tiens à remercier l'ensemble de tous les étudiants  
et étudiantes de ma promotion,

En fin je dédie cette mémoire à mes collègues et  
tous ceux qui me sont chers.

Sadi Salah Eddine

## REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au département de physique.

En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce présent travail.

Je remercie vivement mon Encadreur **PR.CHARIFI Zoulikha** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.

Je remercie également monsieur **Pr.BAAZIZ Hakim** qui m'a donné le courage pour accéder à cette étape.

Je souhaite remercier l'ensemble du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit.

Tous mes remerciements, ma gratitude et mon respect à Mme **GHELAB Torkia** pour les efforts déployés pour m'aider à compléter mes recherches.

Sadi Salah Eddine

Introduction générale	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites</b>	
I.1. Introduction	03
I.2. L'énergie renouvelable	04
I.2.1. Les énergies renouvelables, c'est quoi ?	04
I.3. L'énergie photovoltaïque	06
I.3.1. La cellule solaire	06
I.3.2. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?	06
I.3.2. Principe de fonctionnement	06
I.3.3. Définition d'une couche mince	07
I.3.4. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces	07
I.4. Les matériaux chalcopyrites	08
I.4.1. La structure des matériaux chalcopyrites	09
<i>a- Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS)</i>	10
<i>b- Les chalcopyrites</i>	10
I.5. Les composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se) et leurs propriétés	11
I.5.1. Les avantages de la structure chalcopyrite $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se)	11
I.5.2. Les propriétés structurales des composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se)	11
Références	13
<b>Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	
II.1. Introduction	14
II.2. Equation de Schrödinger	14
II.3. L'approximation de Born Oppenheimer	16
II.4. L'approximation de Hartree	17
II.5. L'approximation de Hartree -Fock	18
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.6.2. Les équations de Kohn-Sham	20
II.6.3. Le cycle auto-cohérent	22
II.7. Différents types de fonctionnelles	24
II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	24
II.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	25

II.7.3. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ)	25
Références	27
<b>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	
III.1. Introduction	28
III.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	31
III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	32
III.3.2. Détermination des fonctions de base	32
III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	33
III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW	33
III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiple	34
III.5.2. Méthode LAPW+LO	35
III.5.3. Méthode APW + l o	35
III.6. Code de calculs Wien2k	36
Références	39
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
IV.1. Introduction	40
IV.2. Détails de calcul	41
IV.3. La structure cristalline des composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se)	42
IV.4. Les Propriétés structurales	44
IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux	44
IV.5. Les propriétés électroniques des composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se)	50
IV.5.1. Bandes d'énergie	51
IV.5.2. Densité d'états électroniques du $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se)	55
IV.6. Propriétés optiques	59
IV.6.1. Rappel théorique	59
IV.6.1.1. Interaction rayonnement-matière	59
IV.6.1.2. La réflexion des ondes planes	59
IV.6.2. Propriétés diélectriques	60
IV.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k	62

---

IV.6.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	64
IV.6.5. Coefficient d'extinction	65
IV.6.6. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	67
IV.6.7. Le spectre de réflectivité	70
IV.6.8. Le coefficient d'absorption	70
IV.6.9. La fonction de perte d'énergie	72
Références	74
Conclusion générale	76
Liste des Tableaux	
Liste des Figure	
Résumé	

**Introduction générale :**

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques .....etc .

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés physiques et optiques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire .

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- ✓ Les méthodes empiriques : exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus
- ✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement .
- ✓ Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En effet, on peut fabriquer des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Notre objectif dans ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  de type I-III-IV<sub>2</sub> dans la structure chalcopyrite. Ces matériaux ont un potentiel immense pour les applications photovoltaïques.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres : le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux chalcopyrites  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). Le deuxième chapitre est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW. Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions de nos calculs des propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique, et les propriétés optiques (l'absorption, la fonction diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) des composés chalcopyrites  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) dans la phase chalcopyrite, Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux expérimentaux disponibles.

**I.1. Introduction :**

Aujourd'hui, plus de 85% [1] d'énergie utilisée dans le monde provient de gisement de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique [2].

La limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves surtout à l'environnement, à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires [3]. Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre CO<sub>2</sub>.

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles). La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs.

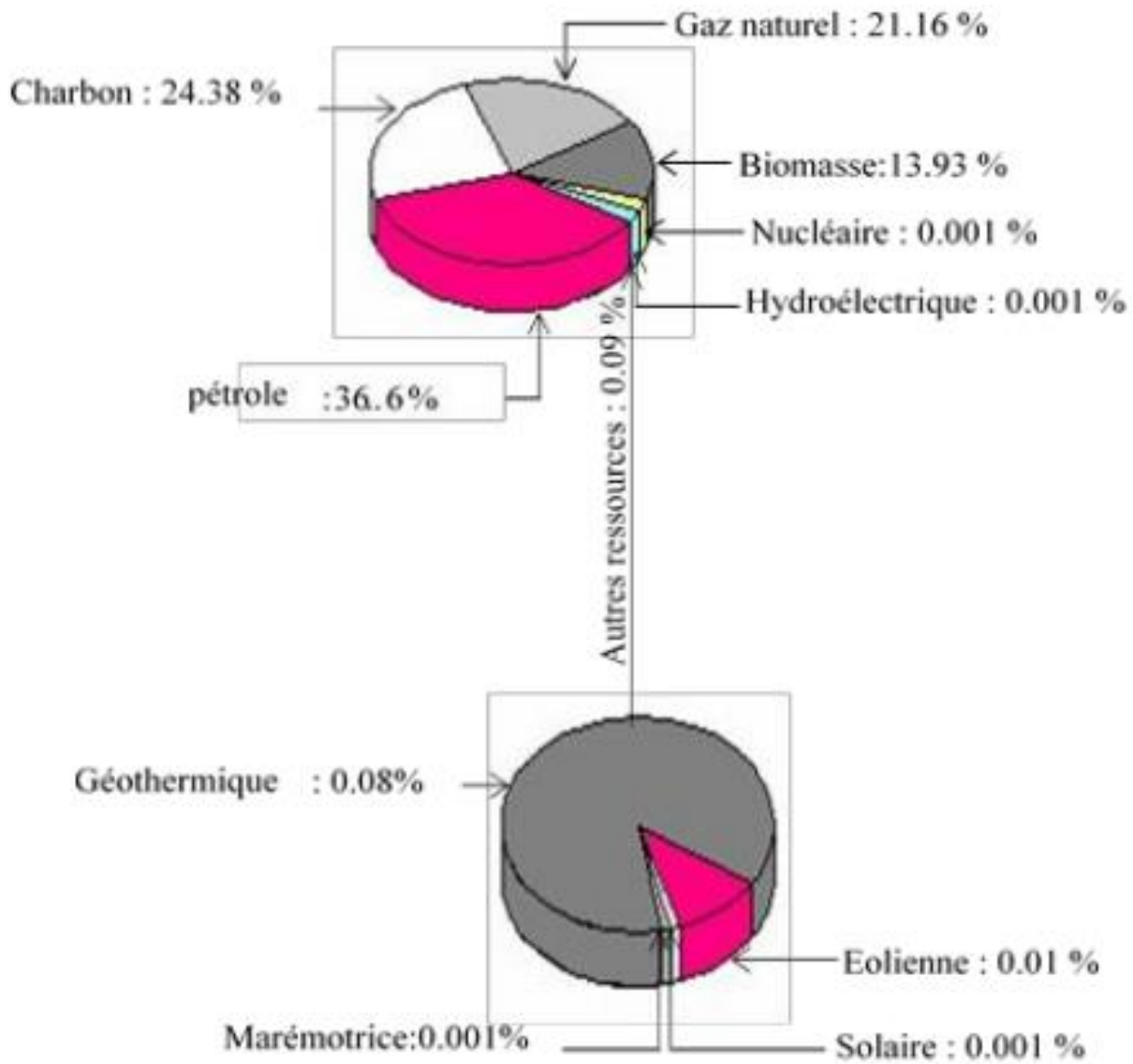
Les matériaux CuGaX<sub>2</sub> (X=S, Se) sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs dans le photovoltaïque choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, l'optique non linéaire à cause de leurs propriétés intéressantes [3].

## **I.2. L'énergie renouvelable :**

### **I.2.1. Les énergies renouvelables, c'est quoi ?**

Actuellement, le problème inhérent à l'utilisation des énergies non renouvelables, c'est leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental, ce qui a forcé l'humanité à rechercher des nouvelles sources d'énergie [4].

On considère qu'une énergie est renouvelable, toute source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable, On distingue plusieurs types de sources d'énergies renouvelables dont l'énergie solaire est la source la plus importante. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte. Parmi ces conversions photovoltaïque qui est considérée comme la plus jeune des énergies renouvelables parce qu'elle a l'avantage d'être non polluante, accessible, souple, fiable, silencieuse et n'entraîne aucune perturbation du milieu. Elles présentent aujourd'hui 14% environ de la production mondiale de l'énergie (voir **Figure (I-1)**).



**Figure (I-1) :** Répartition des ressources de production d'énergie mondiale [5].

### **I.3. L'énergie photovoltaïque :**

Nous allons maintenant aborder le cœur du phénomène photovoltaïque: provient de la conversion du rayonnement du soleil en énergie électrique. Cette conversion est effectuée par l'intermédiaire des composants électroniques à base des matériaux semi-conducteurs; dit des cellules solaires ou des cellules photovoltaïques.

Le groupement d'un ensemble des cellules solaires constitue le panneau solaire ou le panneau photovoltaïque [6]. Le mot « photovoltaïque », vient de la grecque « photo » qui signifie lumière et de « volta » du nom du physicien italien.

#### **I.3.1. La cellule solaire :**

#### **I.3.2. Qu'est-ce qu'une cellule photovoltaïque ?**

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique lorsqu'il est qui exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce au matériau semi-conducteur qu'elle contient [6].

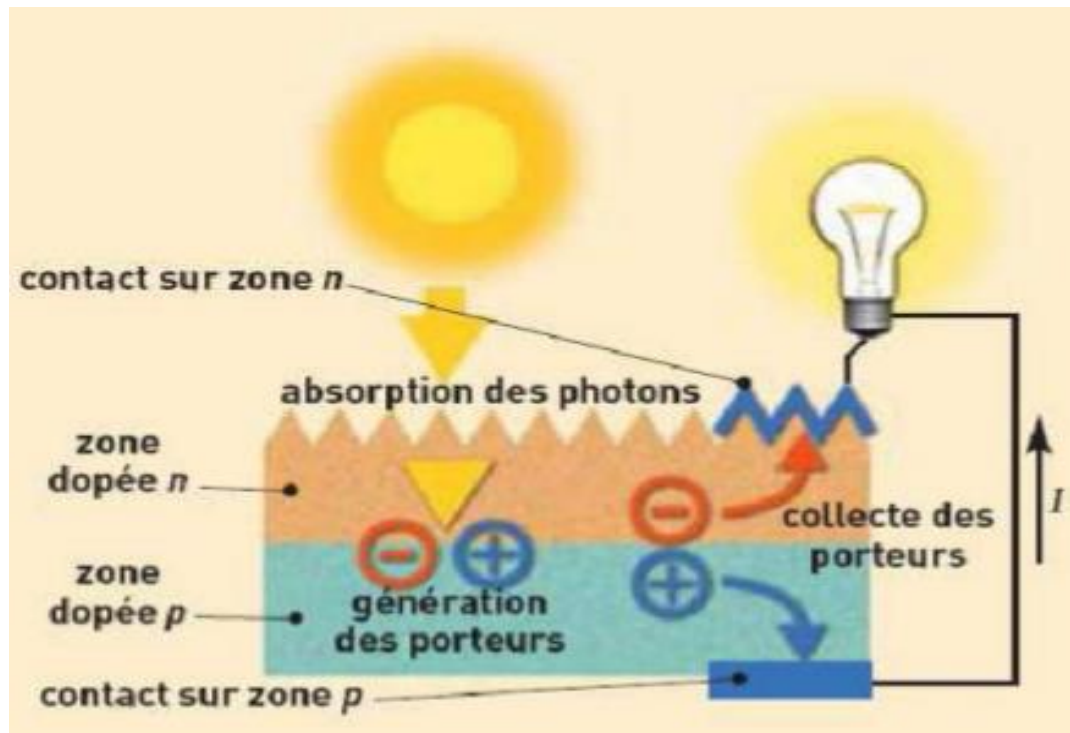
La conversion de l'énergie solaire en électricité, appelée "effet photovoltaïque" est découverte en **1839** par le physicien français **Alexandre-Edmond Becquerel** [7]. Toutefois, ce n'est qu'en **1954** qu'apparaît la première cellule photovoltaïque à haut rendement.

#### **I.3.2. Principe de fonctionnement :**

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction .

La cellule solaire est une jonction **p-n** dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire .

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.



**Figure (I-2) :** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

### I.3.3. Définition d'une couche mince :

Par principe une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [6, 8], très souvent un tel petit nombre des couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique.

### I.3.4. Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces :

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dit couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homo-jonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs

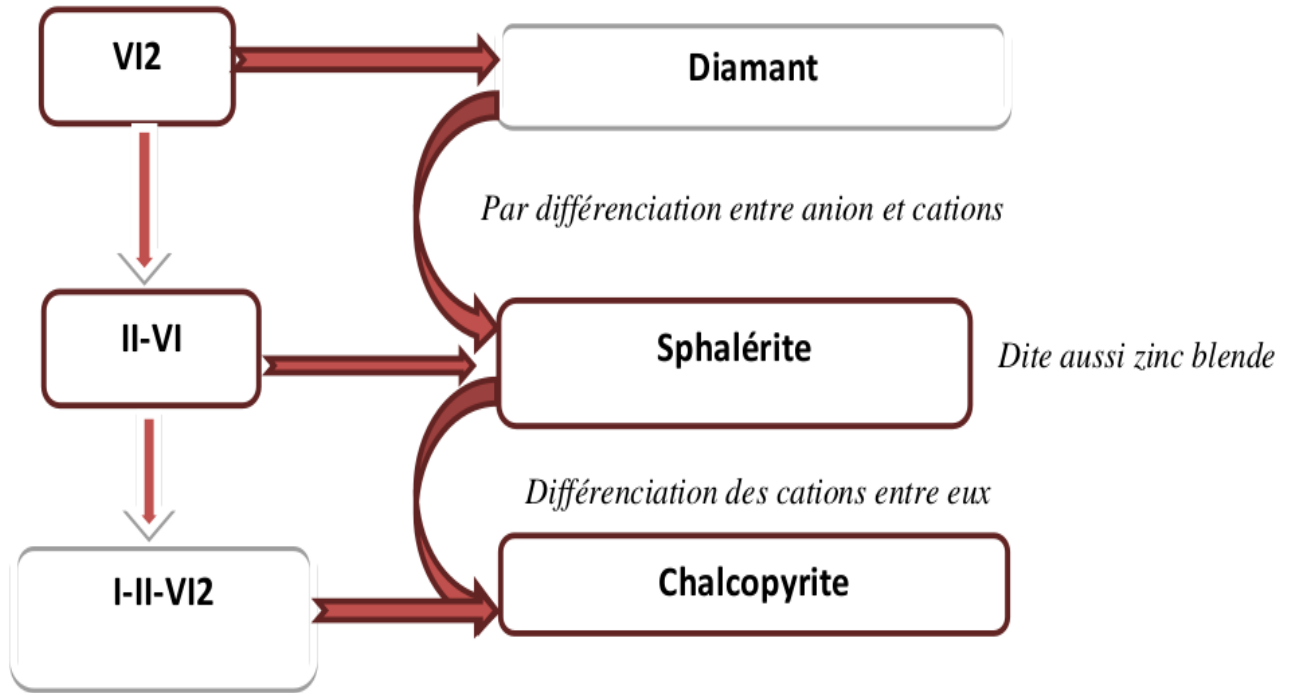
différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal-semi-conducteurs. Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

- La filière du silicium microcristallin et/ou amorphe.
- La filière Tellure de Cadmium / Sulfure de Cadmium.
- La filière des composés à structure chalcopyrite basée sur le CIGS.

#### **I.4. Les matériaux chalcopyrites :**

A température ambiante les composés de type I-III-VI<sub>2</sub> avec I, III, et VI (représentent des éléments dans les colonnes du tableau périodique) avec I = Cu, Ag, Au - III = In, Ga, Al et VI = Se, S, Te, se cristallisent dans la phase chalcopyrite. en général les matériaux chalcopyrite ABX<sub>2</sub> sont : CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuGaTe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlTe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlS<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub> et AgAlT<sub>2</sub>.

Les composés chalcopyrite les plus importants pour les applications photovoltaïques sont: CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand de l'ordre 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. Dans certaines conditions expérimentales des nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (dite aussi zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne VI, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes, cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous



**Figure (I-3)** Diagramme de substitution cationique.

#### I.4.1. La structure des matériaux chalcopyrites :

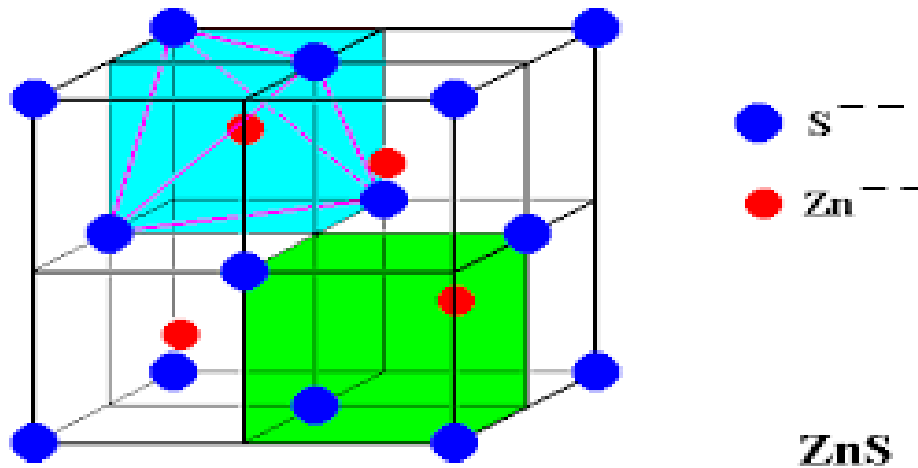
Les matériaux semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite  $I-III-VI_2$ , sont constitués de trois éléments : les éléments de troisième colonne tel que indium ou galium, le cuivre (un métal de transition) et les chalogène sélénium ou soufre, sont des matériaux cristallisent dans le groupe spatial **I-42d** de type quadratique  $a=b \neq c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . La structure des chalcopyrites est une sur structure de la structure zinc blende ( $ZnS$ ), en doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite.

Dans les cristaux de chalcopyrite plus réel, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à deux, alors que dans une structure idéale chalcopyrite, le rapport de l'unité c la longueur des cellules à un est égal à deux. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec  $sp^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

Les semi-conducteurs ternaires se présentent sous deux formes allotropiques qui sont :

### a- Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la **figure (I-4)**. Dans cette structure les cations (atomes de Cu et In ou Ga) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de Se, S, Te) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Le groupe d'espace associé à cette structure est  $F\bar{4}3m$ .



**Figure (I-4) :** Structure sphalérite.

### b- Les chalcopyrites :

Les composés ternaires de type I-III-VI<sub>2</sub> stabilisent dans la structure chalcopyrite dans une température ambiante, cette structure appartient au système quadratique présentée sur la **Figure (I-5)**. Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée quand à l'atome de (Se, S, Te), il occupe un site tétraédrique lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium ou galium.

Les groupes d'espace de la chalcopyrite sont :

- Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>  $I\bar{4}2d \bar{4}2m$ .
- Eskebornite CuFeSe<sub>2</sub>  $I\bar{4}2d \bar{4}2m$ .
- Gallite CuGaS<sub>2</sub>  $I\bar{4}2d \bar{4}2m$ .
- Roquesite CuInS<sub>2</sub>  $I\bar{4}2d \bar{4}2m$ .

- Lenaite  $\text{AgFeS}_2$   $p4_2mc$  4mm .
- Laforetite  $\text{AgInS}_2$   $I\bar{4}2d$   $\bar{4}2m$  .

### **I.5. Les composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se) et leurs propriétés :**

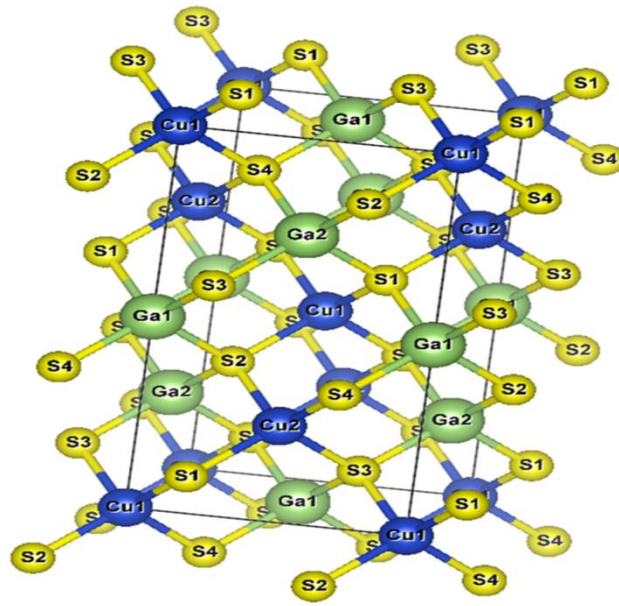
#### **I.5.1. Les avantages de la structure chalcopyrite $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se) :**

- 1- Les chalcopyrites sont fabriquées en couches minces.
- 2- Ce sont généralement des semi-conducteurs à gap direct.
- 3- Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air.
- 4- Ils ont un gap d'énergie situé dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier ans le visible et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires les diodes électroluminescentes ou les détecteurs infrarouges [9] .

#### **I.5.2. Les propriétés structurales des composés $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se) :**

Les composés  $\text{CuGaX}_2$  (X= S, Se) se cristallisent dans la structure tétragonale de chalcopyrite, avec le groupe d'espace  $I-42d$  (classé dans le Tableau international de la cristallographie).

La représentation schématique de cette structure est comme suit :



**Figure (I-5)** La structure des chalcopyrites  $\text{CuGaS}_2$ .

L'ensemble des résultats expérimentaux des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) sont rassemblés dans le Tableau (I-1).

Les composés	a (Å)	c (Å)	c/a	U	Référence
$\text{CuGaS}_2$	5.33	10.47	1.96	0.275	[10]
$\text{CuGaSe}_2$	5.614	11.02	1.96	0.295	[11]

**Tableau (I-1)** : Les paramètres cristallins a, c, c/a et u expérimental.

**Références :**

- [1] Laboratoires de Systèmes Energétiques, [www.fifel.ch/includes/asp](http://www.fifel.ch/includes/asp), (2001).
- [2] A. L'utilisation des énergies renouvelables pour l'électrification rurale décentralisée des pays en développement, PAGES, Octobre. (2000).
- [3] S-H. Wei, S. Chen and X.G. Gong, Phys. Rev B. 75, 205209. (2007).
- [4] Bouraoui..Thèse doctorat, Univ Mentouri - Constantine. Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Électrodéposition. (2009).
- [5] L. Abassi, F. Gaglian, A. Manero, J. Rodriguez, M. Sheeran, Projet de deuxième année, Ecole Nationale des ponts et chaussées. (2005).
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/couche-mince>.
- [7] E. Bequerel, Comptes Rendus, Vol.9, P. 561. (1839).
- [8] P. Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris. VII. (1988).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140. (1965).
- [10] P.W. Yu, Y.S. Park, S.P. Faile, J.E. Ehret, Appl. Phys. Lett. 26 .717. (1975).
- [11] S. Shirakata, S. Chichibu, S. Isomura, Jpn. J. Appl. Phys. 36. 7160. (1997).

## II.1. Introduction :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) [1] est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2K en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

## II.2. Equation de Schrödinger :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

avec :

$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  : est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

$H_T$  : L'hamiltonien totale, associe à un système possédant plusieurs particules en interaction.

$\vec{R}_I, \vec{r}_i$  : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$  correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass  $m_e$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.4})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass  $M_n$  :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_n} \quad (\text{II.5})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

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

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} \quad (\text{II.7})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.8})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II.9})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\approx 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de  $\approx 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

### II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  et l'énergie

potentielle noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [4].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-10})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-11})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-12})$$

A cause des interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps ,donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

#### II.4. L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-13})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$  : L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$  : Le potentiel d'Hartree.

## II.5. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [7] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitalaire qui consiste à écrire la fonction d'onde  $\psi$  à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde  $\psi_i$  dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique  $m_s$  valant  $\pm 1/2$ . Le produit d'une orbitale. et d'une fonction de spin constitue un spin orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales  $\psi_i$  [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : Facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques  $\psi_i$ . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Où  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel d'Hartree et  $V_X(\vec{r})$  est le terme d'échange défini par :

$$V_X \psi(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-17})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de **Hartree-Fock** : c'est la corrélation électronique.

## II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [10] et Hartree-Fock [11]. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [12]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [13] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

### II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [1].

1. La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  associée au niveau fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ .

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-18})$$

Où

$\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$  : représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$  : est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Où :

$T[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  : est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-20})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons Si la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

## II.6.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de Kohn-Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en

interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-22})$$

Où

$T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H$  Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

$V_{XC}$  Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II-22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

### II.6.3. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (II-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (II-1)**. La procédure débute par la définition d'une densité de départ  $\rho_{in}$  (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques  $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$ ). Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-27})$$

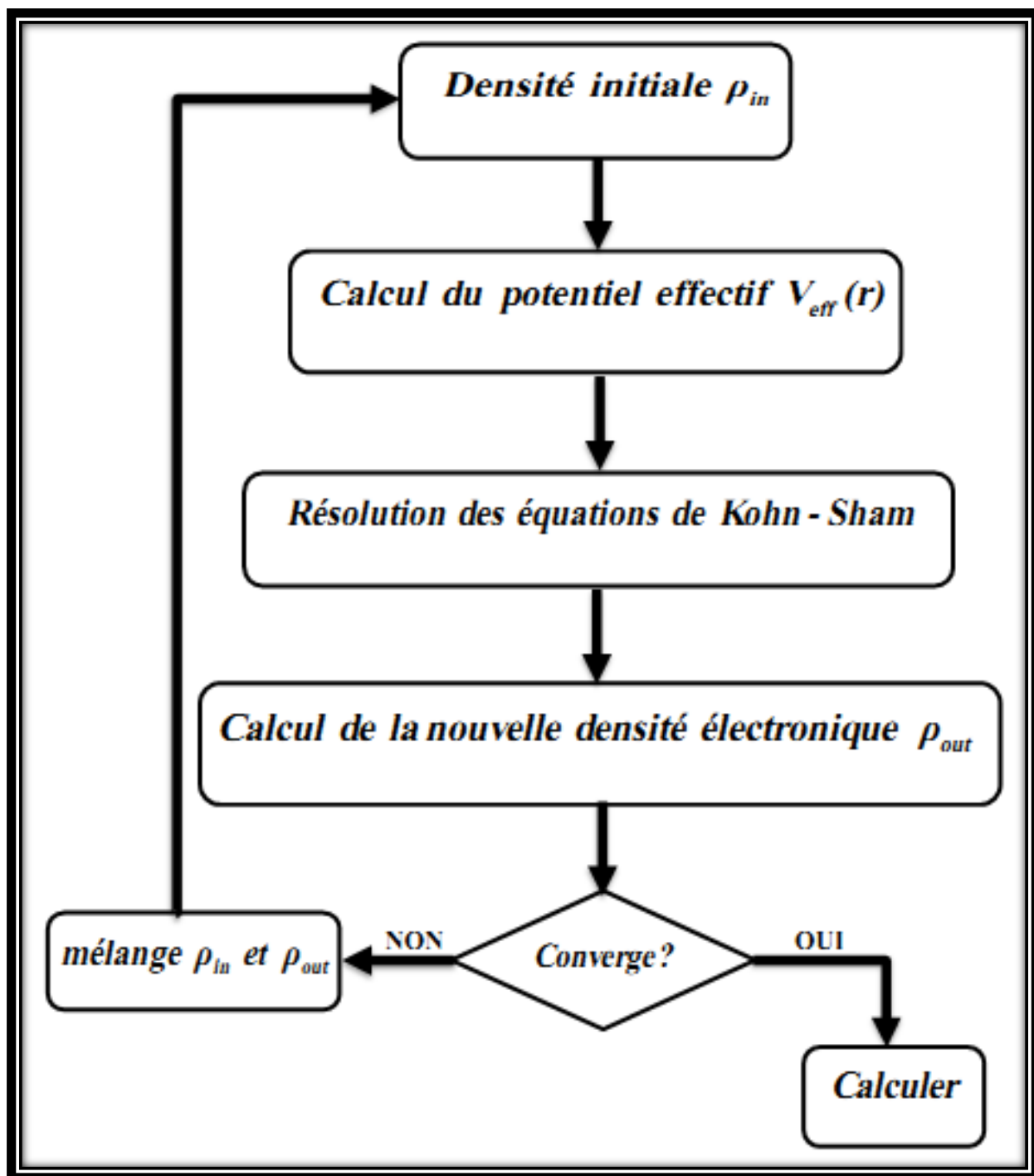
Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

$i$  : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : paramètre de mélange.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (test de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (II-1)**



**Figure (II-1)** : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

## II.7. Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

### II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée  $r_1$ . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante qui fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-30})$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II-29) peut être approximé par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-31})$$

Où :

$\varepsilon_X^{LDA} [\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_c^{LDA} [\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [15] :

$$\varepsilon_X^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-32})$$

### II.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA Généralised Gradient Approximation ) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{XC}$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [16]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{XC}$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

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

### II.7.3. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [17], a été récemment publiée par **Tran** et **Blaha** [18]. C'est la fonctionnelle **mBJ** (modifié **Becke Johnson**) (dit aussi le potentiel TB : **Tran-Blaha**) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio **Wien2k**.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [14] et GGA [11]. Messieurs **Tran** et **Blaha** proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [17], sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-34})$$

avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i\sigma}^*(r)|^2 : \text{La densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i\sigma}(r) : \text{La densité de l'énergie cinétique.}$$

$V_{X\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[ 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]$  : est le potentiel de Becke-**Roussel** (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $x_{\sigma}$  a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$ . Tandis que le terme  $b_{\sigma}(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left( \frac{X_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-35})$$

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

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cellule}} \int_{\text{cellule}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-36})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres.

$V_{\text{cellule}}$  : Le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$  sans dimension.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ .

**Références :**

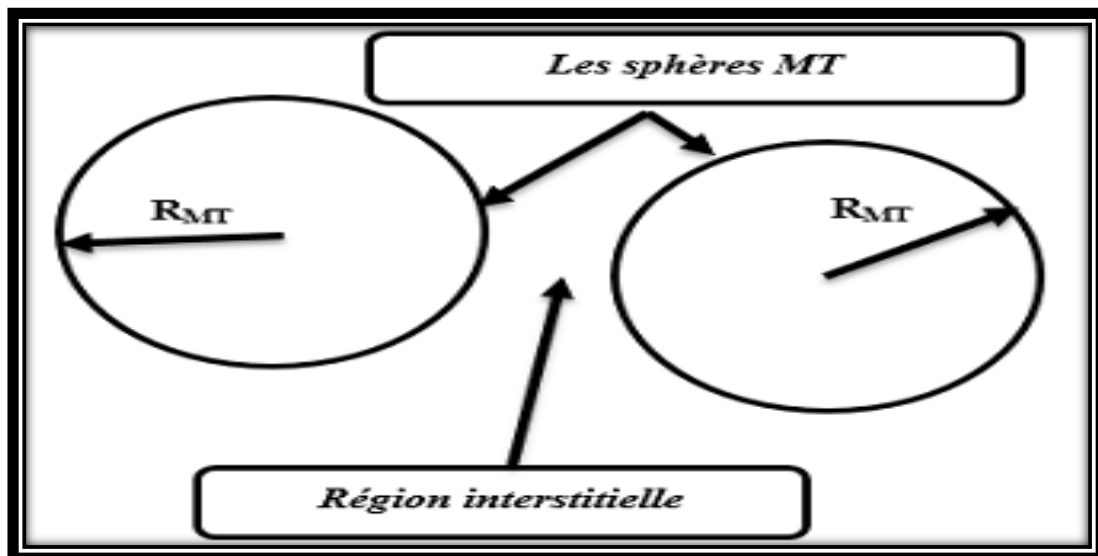
- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864 .136. (1964).
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A1133. 140. (1965).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87. 457. (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) ISBN 90-807215-1-4. (2002)
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24. 89. (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61. 126 (1930), 62. 795. (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81. 385. (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College. (1976).
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89. 111. 42624. (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys.62. 795. (1930).
- [12] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc. 26. 376. (1930).
- [13] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres). (1929).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138. 140. (1965).
- [15] P. A. M. Dirac, “ Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048. (1981).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101. (2006).

### III.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [2- 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### III.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, **Slater** a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [4]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la **Figure (III-1)**.



**Figure (III-1) :** Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où :

$R_{MT}$  : Le rayon de la sphère.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire.

$A_{lm}, C_G$  : Les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : sont les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

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

avec :

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

$E_l$  : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Et  $U_1, U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au

potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G j_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III-4})$$

avec :

$j_l$  : La fonction de Bessel.

$R_{MT}$  : est le rayon de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode **APW**. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [7] et Andersen [8]. La modification

consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l^*(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

### III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode **APW** développée par Andersen [5], koelling et arbman [7].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l Y_{lm}$  et leurs dérivées  $U_l^* Y_{lm}^*$  Par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec  $E_l$  fixe et la fonction  $U_l^*$  doit satisfaire la condition suivante [9] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l^*(r) \quad (\text{III-5})$$

Les fonctions radiales  $U_l^*$  et  $U_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [10], ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où :

$\beta_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . Comme dans la méthode **APW**, les fonctions **FP-LAPW** sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [11] :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l^*(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III-7})$$

Avec :  $O(E - E_l)^2$  est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode **FP-LAPW** assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions **FP-LAPW** forment une bonne base permettant, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode **APW**.

### III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode **LAPW** est réduite à la méthode **APW**. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $U_l^*(r)Y_{lm}^*(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode **LAPW** dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases **LAPW** conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [13].

### III.3.2. Détermination des fonctions de base :

La méthode **FP-LAPW** utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $U_l^*(r)$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $\beta_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires  $l_{\max}$  et pour la représentation du coefficient  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{MT}$  tels que :  $R_{MT}, G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique [14].

#### III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

- ✓ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**. Alors que dans la méthode **APW**, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode **APW**.

#### III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode **FP-LAPW** est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $U_l$  [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $U_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $U_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple les matériaux avec des orbitales  $4f$  [12, 13] et les éléments des métaux de transition [15,16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.

- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie  $E_\ell$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (III-2).

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  $E_\ell$  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  $U_\ell$  et  $U_\ell^*$  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 [17].

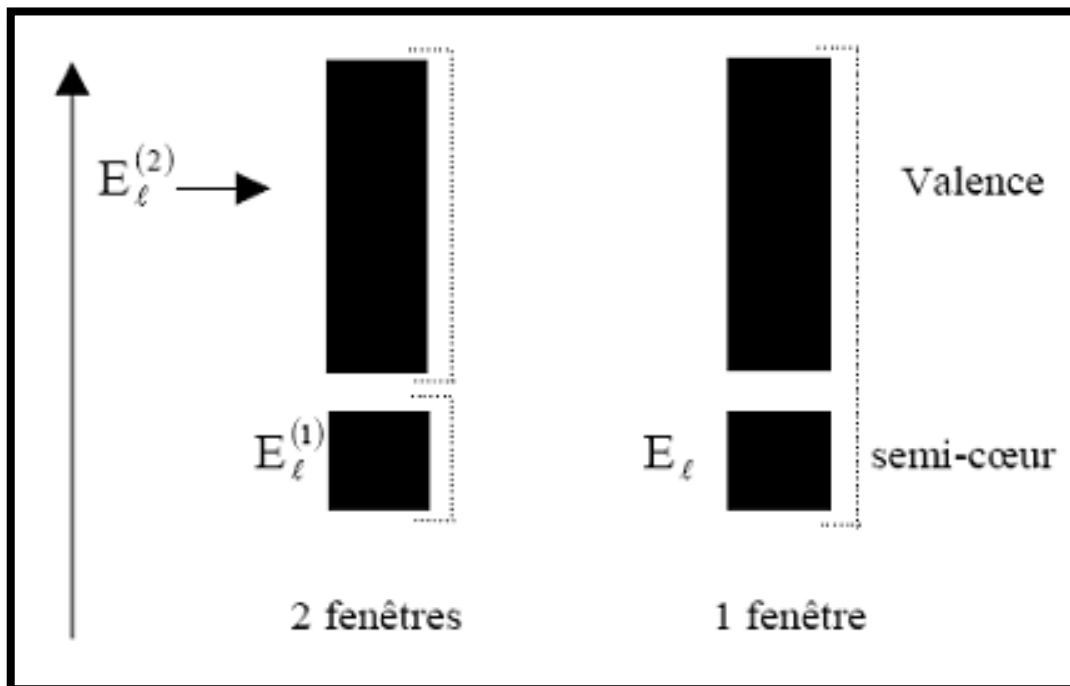


Figure (III-2) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### III.5.2. Méthode LAPW+LO :

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_{1l}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{1l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode **LAPW** est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode **LAPW** dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### III.5.3. Méthode APW + l o :

Le problème rencontré dans la méthode (**APW**) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (**LAPW+LO**) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (**APW**) et (**LAPW+LO**) acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted**, **Nordström** et **Singh** [22] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (**APW**) et ceux de la méthode (**LAPW+LO**). Cette méthode est appelée « **APW + l o** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode **LAPW+LO**) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (**APW**). Elle consiste à utiliser une base (**APW**) standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « **APW +l o** » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (**APW**) avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

- Des orbitales locales mais d'un type différent de celui de la méthode (**LAPW+LO**) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}^* U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Pour trouver des résultats précis l'ensemble de la base (**APW +l o**) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (**APW**). C'est moins que dans la méthode (**LAPW+LO**), On utilise (**APW +l o**) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire à celle de la méthode (**APW**), et le calcul converge rapidement.

### III.6. Code de calculs Wien2k :

Le code **Wien2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [19]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant **Figure (III-3)**.

**NN** : est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié . Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1**: Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

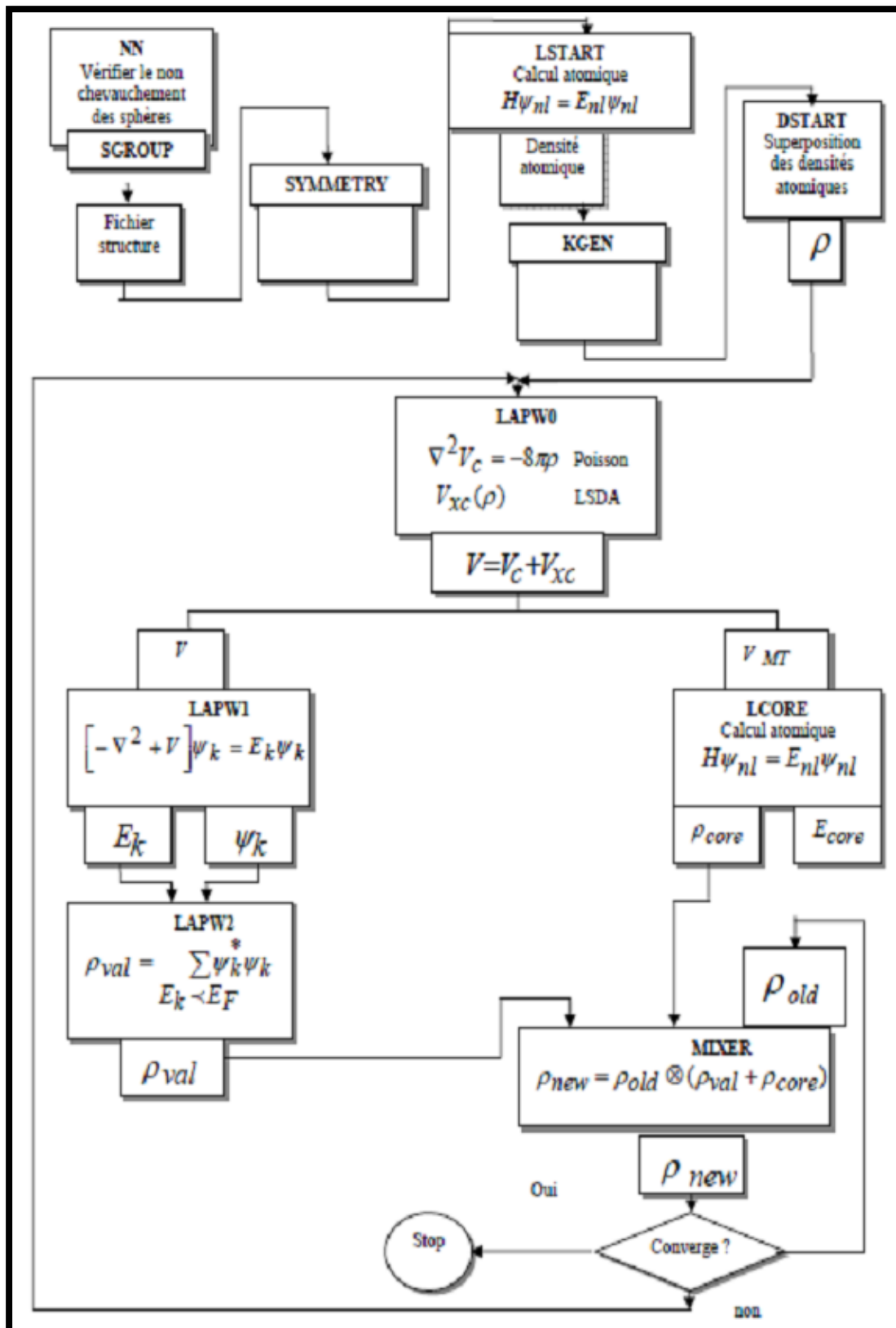


Figure (III-3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

**Références :**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52. 555. (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids ». V2, Ch. 8. (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57. 1169. (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51. 846. (1937).
- [5] O. Andersen, Phys. Rev. B, vol. 12, p. 3060. (1975).
- [6] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1. p. 35. (1964).
- [7] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5. 2041. (1975).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12. 2041. (1975).
- [9] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi- conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN : Mn and GaN:Mn systems. Thèse, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [10] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics. Cambridge University press. (1999).
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium). ISBN 90-807215-1-4. (2002).
- [12] D.J .Singh. Phys.Rev.B44. 7451. (1991).
- [13] S. Goedecker , K .Maschke. Phys. Rev. B42. 8858. (1990).
- [14] C.SIFI .Thèse Doctorat, Université d'Annaba. (2010).
- [15] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43. 1441. (1991).
- [16] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34. 694. (1984).
- [17] T. Takeda, J. Phys. F 9. 815. (1979).
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43. 6388. (1991).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna. (1997).

### IV.1. Introduction :

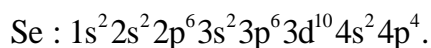
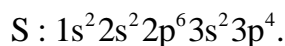
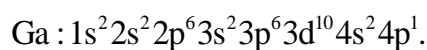
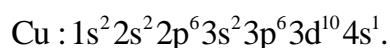
Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calcul, peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), les propriétés électroniques et les propriétés optiques des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ).

Les positions des atomes : Cu, Ga, S, Se :

- Cu : ( 0 ,0 ,0) ; (0 ,0.5 ,0.25).
- Ga : ( 0 ,0 ,0.5) ; (0 ,0.5 ,0.75).
- S : ( u ,0.25,0.125) ; (0.25 ,1-u ,0.875) ; ( 1-u ,0.75 ,0.125) ;( 0.75 ,u ,0.875).
- Se : ( u ,0.25 ,0.125) ; (0.25 ,1-u ,0.875) ; ( 1-u ,0.75 ,0.125) ;(0.75 ,u ,0.875).

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



## IV.2. Détails de calcul :

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de la 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) [2].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

-L'approximation du gradient généralisé (GGA : Généralised Gradient Approximation ) paramétrisées par **Perdew, Burke et Ernzerhof** [3].

-L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisées par Perdew et Wang [4].

-L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [5].

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

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

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmonique sphérique 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 cutoff (rayon de coupure)  $R_{MTmin}K_{max}$  (ou  $R_{MTmin}$  est le plus petit rayon de la sphère atomique,  $K_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de 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 utilisées pour  $CuGaX_2$  (**Tableau (IV-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).
3. Le paramètre de coupure  $R_{MTmin} K_{max}$  et le nombre de point K.

Les valeurs que nous avons utilisées pour Cu, Ga, S, Se (**Tableau (IV-1)**) représentent un bon choix pour notre calcul.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point 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 [6,7]**.

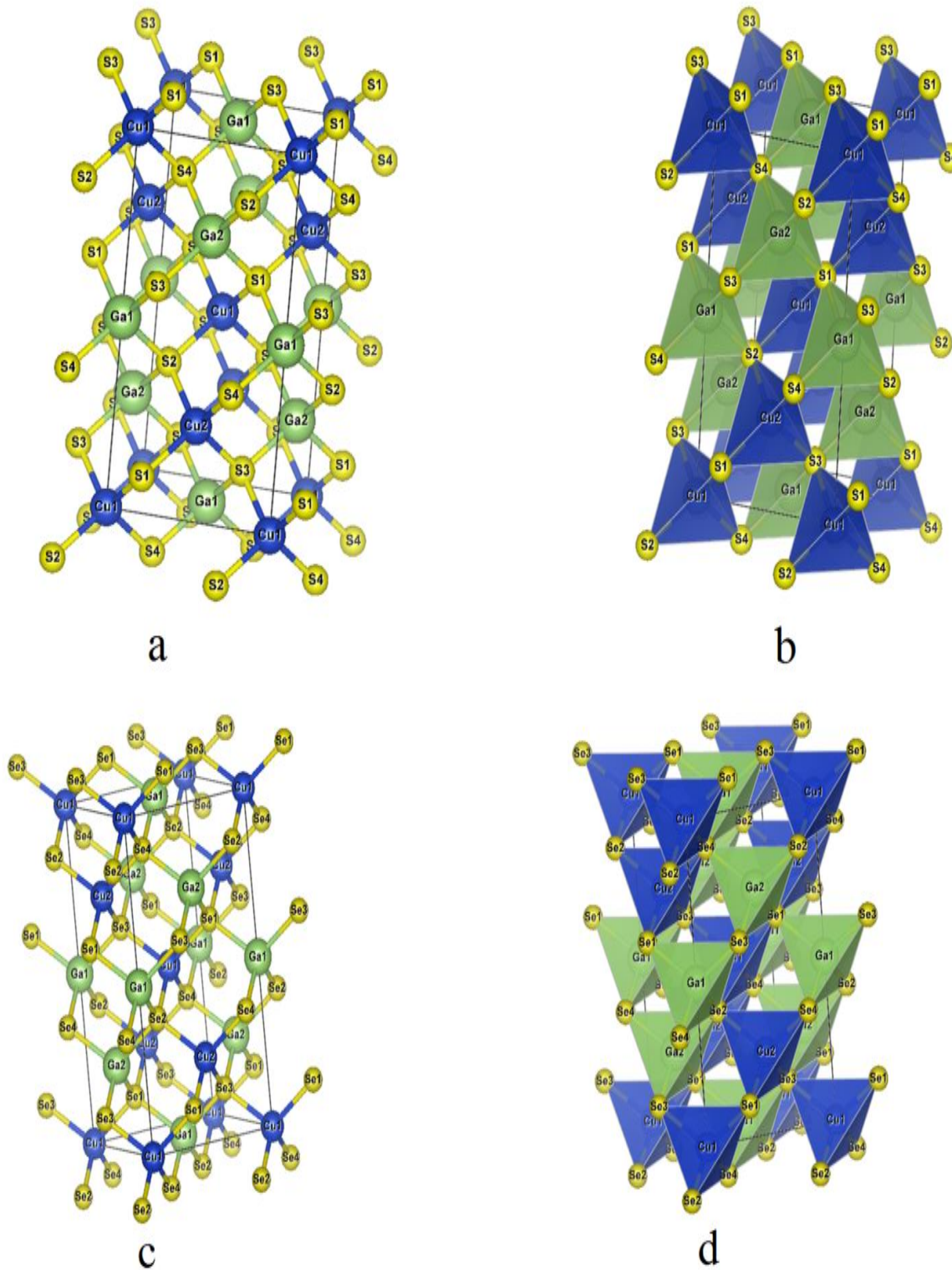
Composés	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT}(Cu)$	$R_{MT}(Ga)$	$R_{MT}(S)$	$R_{MT}(Se)$
$CuGaS_2$	GGA	9	800	2.13	2.10	1.74	-
	LDA	8.5	800	2.11	2.10	1.72	-
$CuGaSe_2$	GGA	9.5	600	2.17	2.14	1.74	2.06
	LDA	9	600	2.17	2.14	1.72	1.96

**Tableau (IV-1) :** Les valeurs des  $R_{MT}$ ,  $K_{points}$  et  $R_{mt} * K_{max}$  des composés  $CuGaX_2$  (X= S, Se).

### IV.3. La structure cristalline des composés $CuGaX_2$ (X= S, Se) :

Les composés  $CuGaX_2$  (X=S,Se) se cristallisent dans la structure tétragonale de chalcopyrite, avec le groupe d'espace I-42d (classé 122 dans le Tableau international de la cristallographie).

La représentation schématique de cette structure est comme suit :



**Figure (IV-1) :** La structure cristalline du  $\text{CuGaS}_2$  (a , b) et  $\text{CuGaSe}_2$  (c , d).

#### IV.4. Les Propriétés structurales :

##### IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , nous avons suivi les étapes ci-dessous :

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale.

L'étape suivante consiste à déterminer  $a, V, E, B$  et  $B'$ . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de **Murnaghan [8]** :

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

Où  $E, V, B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

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

Et la dérivée du module de compressibilité  $B'$  :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ .

Les positions des atomes : Cu, Ga, S, Se :

Cu : (0, 0, 0), (0, 0.5, 0.25).

Ga : (0,0,0.5), (0, 0.5, 0.75).

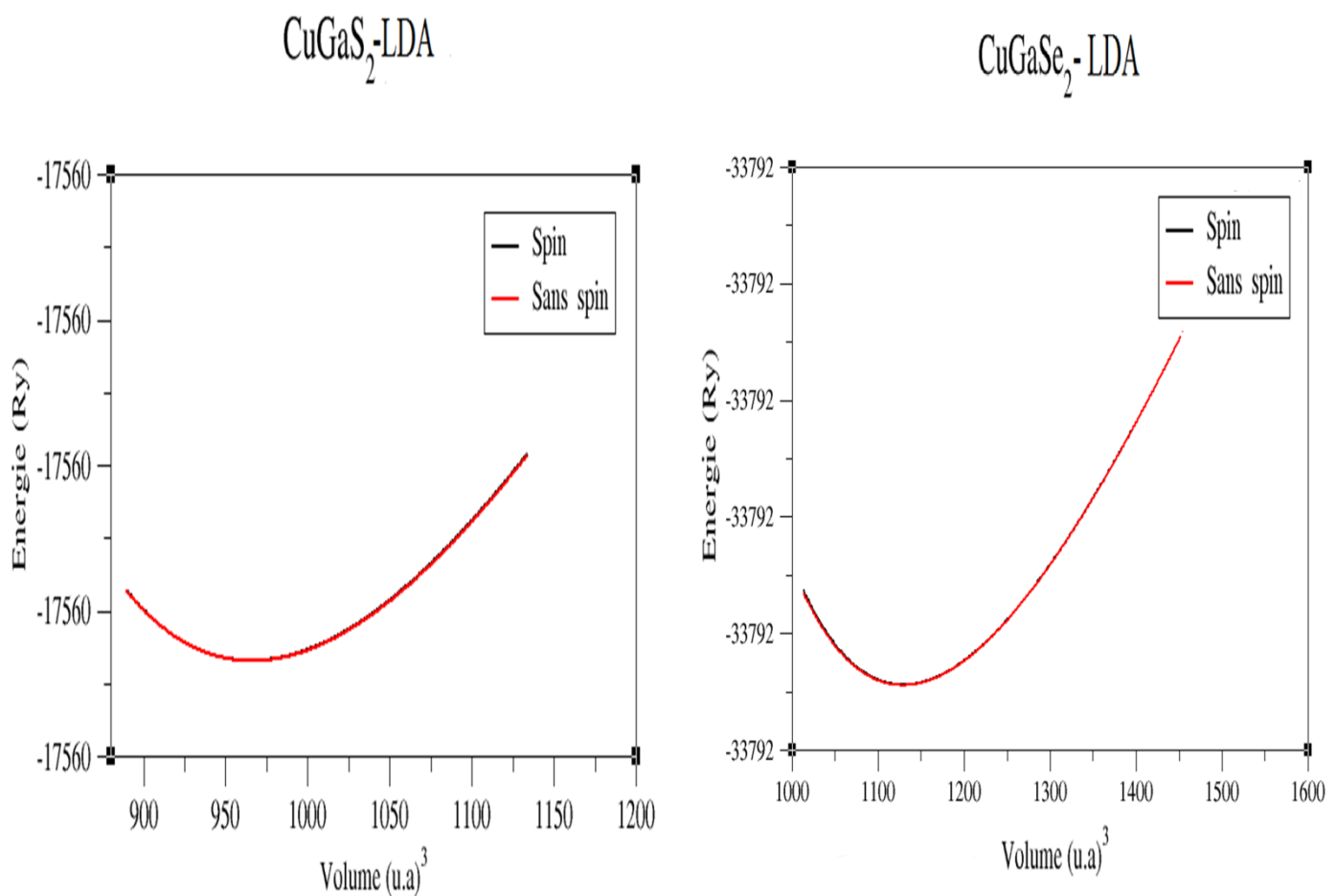
S : (u, 0.25, 0.125), (0.25, 1-u, 0.875), (1-u, 0.75, 0.125), (0.75, u, 0.875).

Se : (u, 0.25, 0.125), (0.25, 1-u, 0.875), (1-u, 0.75, 0.125), (0.75, u, 0.845).

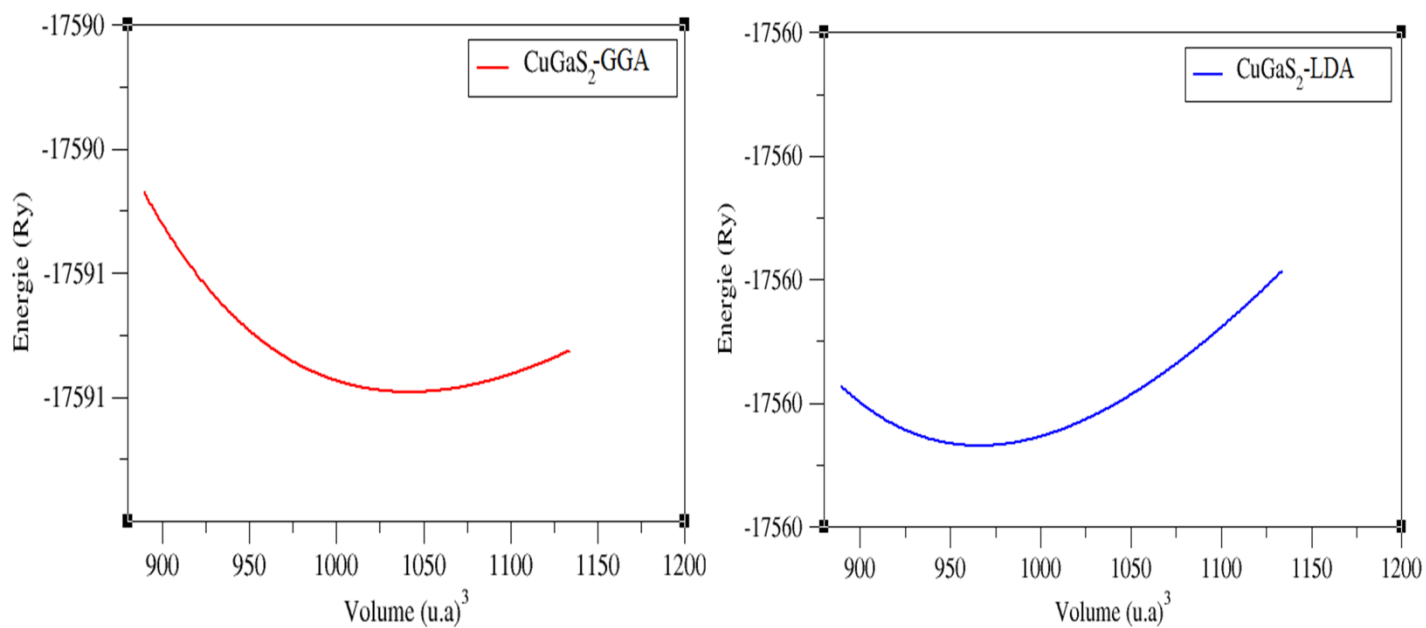
Le volume  $V$  et l'énergie  $E$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ . Les **Figures (IV : 2, 3, 4)** représente l'interpolation des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan (IV.1)** pour les composés  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont rassemblés dans le **Tableau (IV-2)**.

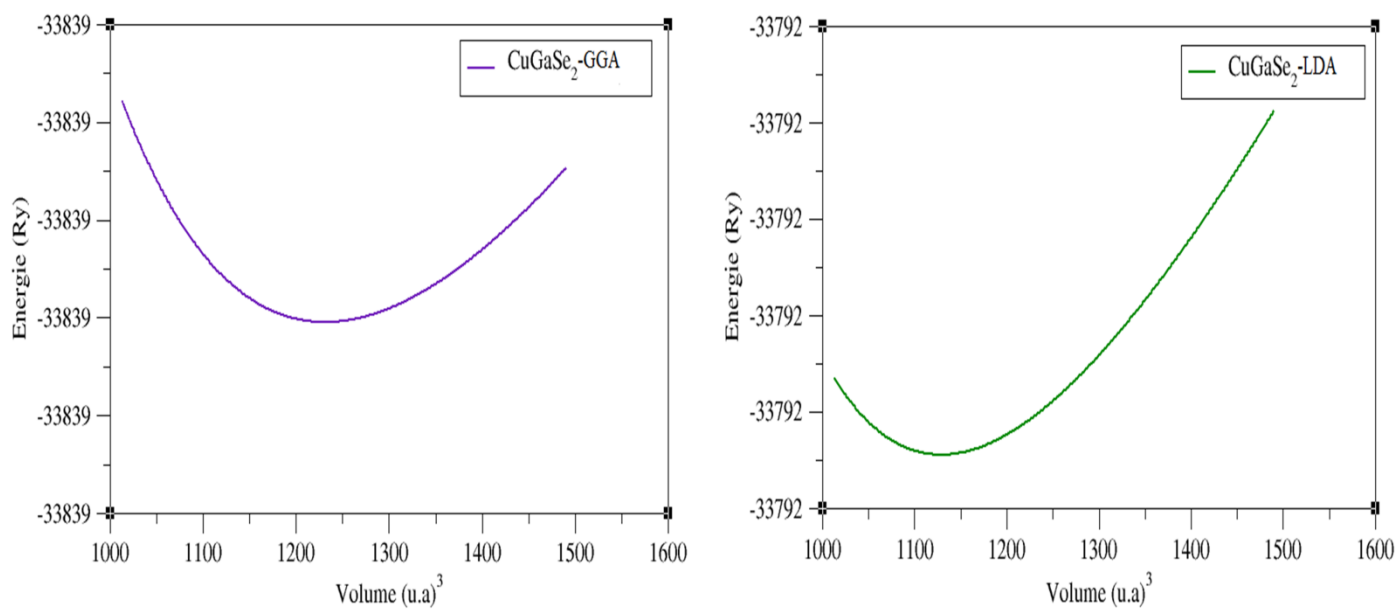
Nous avons effectué deux type de calcul magnétique (avec spin) et non magnétique (sans spin polarisé), s'après les figures, on constate que les matériaux sont non magnétiques.



**Figure (IV-2) :** La variation de l'énergie en fonction du volume des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se}$ ) calculée par LDA.



**Figure (IV-3) :** La variation de l'énergie en fonction du volume le compose  $\text{CuGaS}_2$  calculée par LDA et GGA.



**Figure (IV-4) :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par GGA et LDA.

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Expérimental	Erreur relative %	
					GGA	LDA
<i>CuGaS<sub>2</sub></i>	a (Å)	5.401	5.267	5.33 [9]	1	-1.52
	c (Å)	10.688	10.422	10.47 [9]	2	0.5
	c/a	1.978	1.978	1.96 [9]		
	u (Å)	0.247	0.247	0.275 [9]		
	<i>B</i> (GPa)	72.729	98.6951	-		
	B'	5.879	5.3104	-		
	<i>E<sub>min</sub></i> (Ry)	-17590.5	-17559.6	-		
<i>CuGaSe<sub>2</sub></i>	a (Å)	5.810	5.657	5.61 [10]	2	-3
	c (Å)	11.138	10.844	11.00 [10]	0.96	-1.7
	c/a	1.917	1.9169	1.961 [10]		
	u (Å)	0.246	0.246	0.260 [10]		
	<i>B</i> (GPa)	61.364	85.296	-		
	B'	5.377	6.260	-		
	<i>E<sub>min</sub></i> (Ry)	-33838.8	-33792.2	-		

**Tableau (IV-2) :** Les paramètres structuraux des composés  $\text{CuGaX}_2$  (X= S, Se) calculées par les approximations GGA et LDA.

Dans le Tableau (IV-2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau et le rapport  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité et de sa première dérivée et l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA .

Nous avons aussi reporté dans le tableau les valeurs expérimentales calculées par la même méthode pour faciliter la comparaison.

Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille .En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 1.31 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1.19 % par rapport à valeurs expérimentales.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$  avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille En effet les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 3.4 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 0.83 % par rapport à valeurs expérimentales.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$  avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales..

Il existe deux types de liaison dans les composés de type chalcopryrite,  $\text{CuGaX}_2$  ( $X= \text{S}, \text{Se}$ ) . L'une est une liaison  $\text{Cu-X}_2$  et une autre est une liaison  $\text{Ga-X}_2$  . Nos calculs de la longueur de la liaison dans le tableau suivant :

avec :

Où la relation (A) a été calculé dans la relation suivante : 
$$u - \frac{1}{4} = \frac{(R^2_{\text{Cu-Y}} - R^2_{\text{X-Y}})}{a^2}$$

Tel que :

$u$  : Paramètre de déplacement anion.

$R_{\text{Cu-Y}}$  : Distance entre l'atome Cu et Y.

a: Le paramètre du réseau.

CuGaX <sub>2</sub>	Nos calculs		Théoriques [11]		Expérimental [12]		u (A°)	Approximation
	Cu-X <sub>2</sub>	Ga-X <sub>2</sub>	Cu-X <sub>2</sub>	Ga-X <sub>2</sub>	Cu-X <sub>2</sub>	Ga-X <sub>2</sub>		
CuGaS <sub>2</sub>	2.36 (A°)	2.38 (A°)	2.33 (A°)	2.36 (A°)	2.38 (A°)	2.22 (A°)	0.247	GGA
	2.24 (A°)	2.38 (A°)	2.27 (A°)	2.32 (A°)			0.247	LDA
CuGaSe <sub>2</sub>	2.58 (A°)	2.60 (A°)	2.40 (A°)	2.45 (A°)	2.41 (A°)	2.41 (A°)	0.246	GGA
	2.41 (A°)	2.41 (A°)	2.38 (A°)	2.45 (A°)			0.245	LDA

**Tableau (IV-3)** Les calculs et les valeurs théorique et expérimental de la longueur de la liaison dans CuGaX<sub>2</sub> (X= S, Se).

À travers les résultats dans le Tableau (IV-3) :

Pour le composé CuGaS<sub>2</sub>, notez la différence de longueur de liaison Cu-Y<sub>2</sub> nous trouvons que la méthode LDA donne moins de résultat que GGA. En les comparant aux résultats théoriques et expérimentaux, nous trouvons que le résultat est approximatif GGA plus proche que LDA. La longueur du lien Ga-Y<sub>2</sub> notez que la valeur de la longueur de la liaison n'a pas changé dans les deux approximations, et les comparer avec les résultats théoriques nous trouvons le résultat plus proche avec GGA.

Pour le composé CuGaSe<sub>2</sub>, notez que l'approximation GGA augmente la longueur des liaisons, en comparant les résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux, et pour la approximation LDA, nous avons constaté que les résultats correspondaient aux résultats expérimentaux.

Lors de la comparaison des valeurs du paramètre interne u dans le Tableau (IV-3) calculée par relation (A) avec les valeurs du position atomique, nous avons constaté qu'il est égal

Les valeurs des angles entre les atomes dans la structure chalcopyrite ternaires de composés  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  par les approximations GGA et LDA

$\text{CuGaX}_2$	Cu– Ga– Cu angle	Cu-Ga-X angle	Ga-X-Ga angle	Théorique [11]			Approximation
				Cu-Ga-Cu	Cu-Ga-X	Ga-X-Ga	
$\text{CuGaS}_2$	90.00°	108.91°	108.68°	110.45°	109.43°	107.43°	GGA
	90.00°	109.18°	108.68°	111.46°	109.67°	105.78°	LDA
$\text{CuGaSe}_2$	89.99°	107.52°	107,56°	111.14°	109.52°	107.03°	GGA
	90.00°	108.40°	107,56°	112.04°	109.60°	107.67°	LDA

**Tableau (IV-4)** Les calculs et les valeurs théorique de angles  $\text{CuGaX}_2$  entre les différents atomes pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par GGA et LDA.

A traverse le **Tableau (IV-4)** :

On peut constater que la liaison des angles de tous les composé augmente de Cu–Ga–Cu à Ga–X–Ga. Alors que nous notons cette valeur de liaison des angles de tous les composé fixé pour les deux approximation.

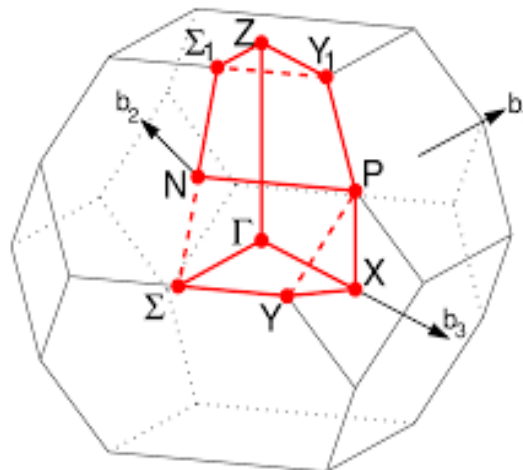
#### IV.5. Les propriétés électroniques des composés $\text{CuGaX}_2$ (X=S,Se) :

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 électroniques. 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.

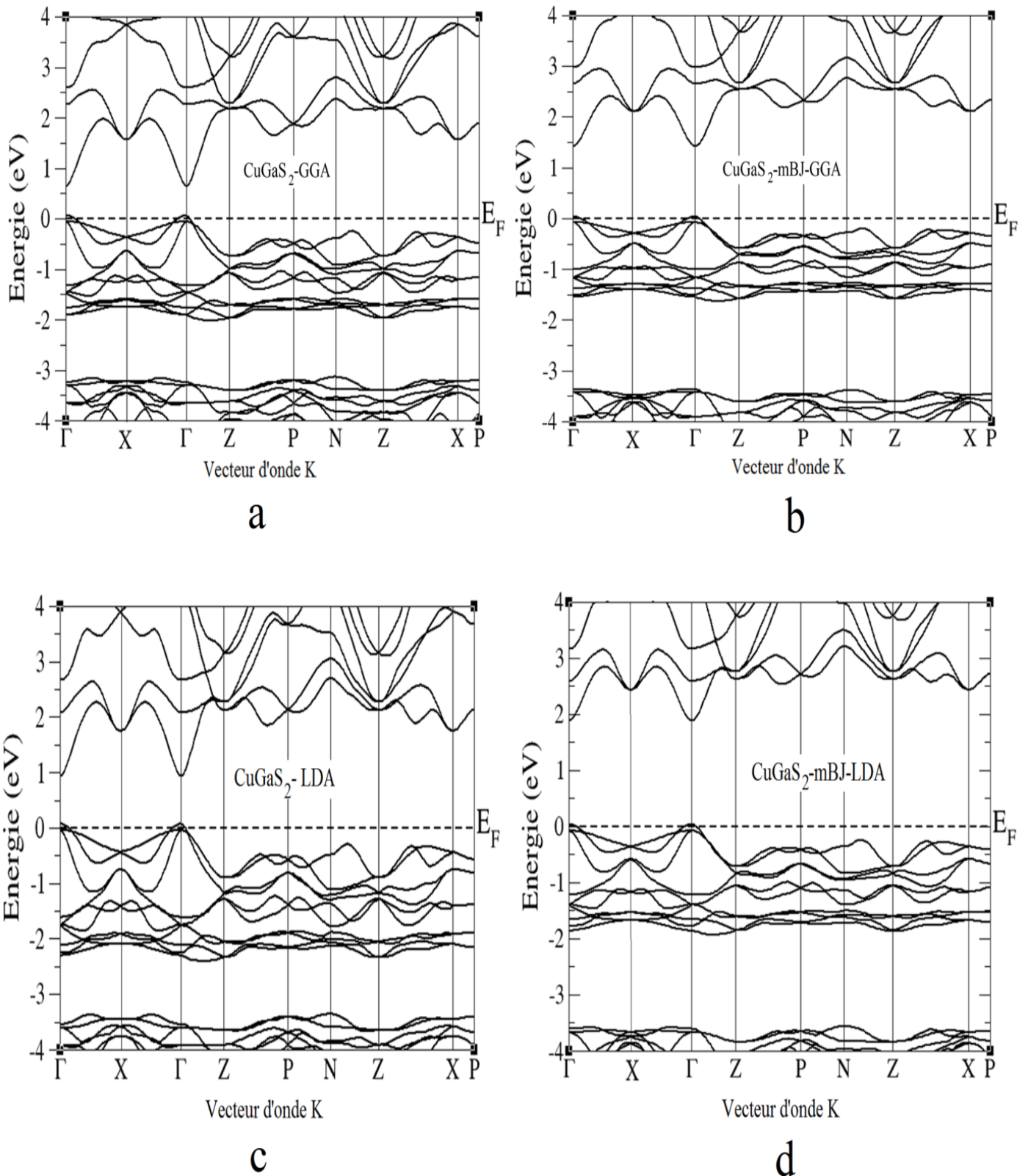
Dans cette partie, on a étudié les propriétés électroniques des composés  $\text{CuGaX}_2$  (X= S, Se) , le calcul des résultats obtenu est effectué par les trois approximations GGA, LDA, mBJ .

### IV.5.1. Bandes d'énergies :

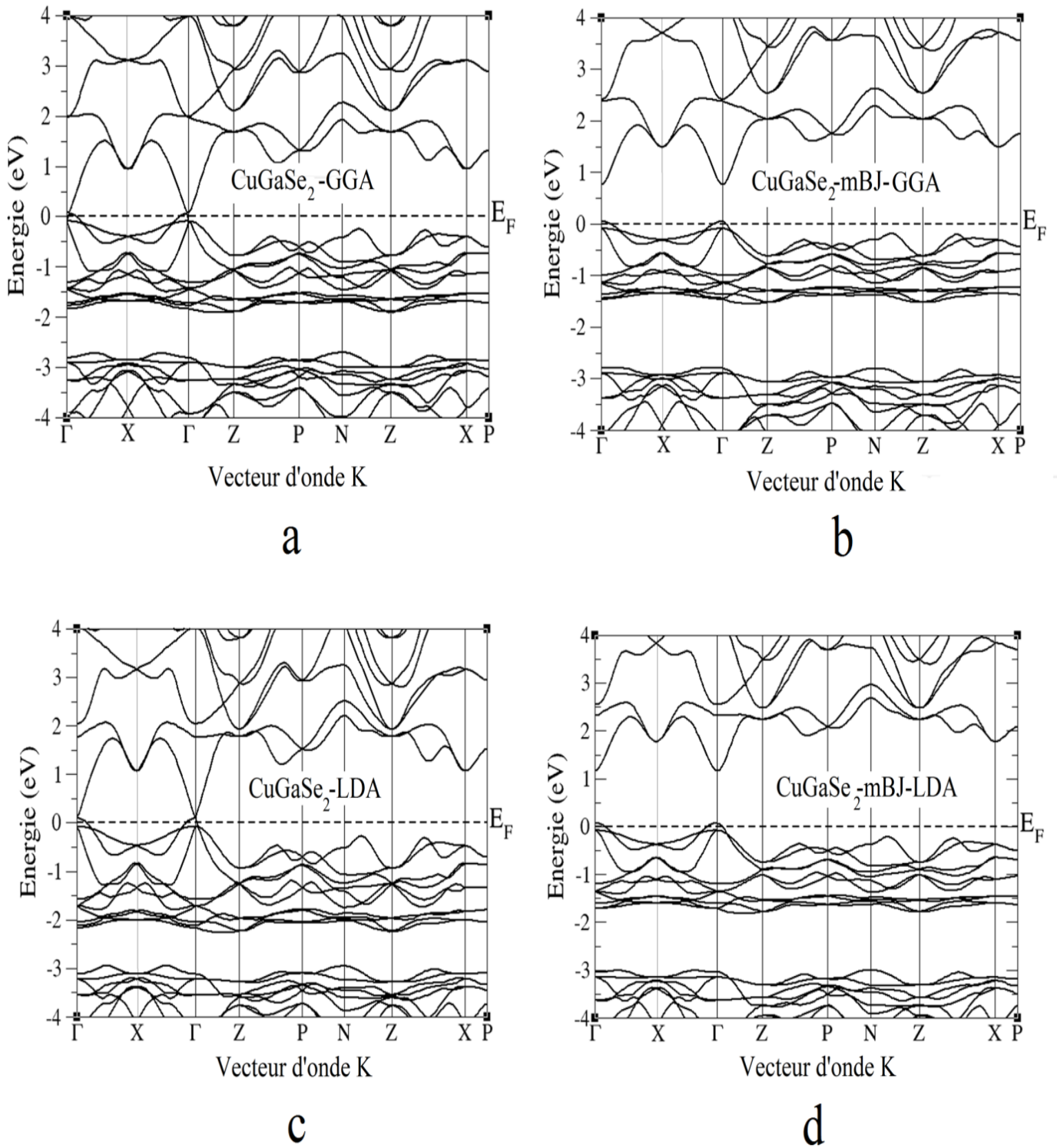
En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin du chalcopyrite (**Figure (IV-5)**).



**Figure (IV-5) :** Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite



**Figure (IV-6) :** La structure de bandes du  $\text{CuGaS}_2$  en utilisant a) GGA ,b) mBJ –GGA et c) LDA , d) mBJ-LDA.



**Figure (IV-7) :** La structure de bandes du  $\text{CuGaSe}_2$  en utilisant a) GGA ,b) mBJ-GGA et c) LDA ,d) mBJ-LDA.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA. Les courbes de structures des bandes obtenues des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont représentés sur les **Figures (IV : 6, 7)**

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Nous résultats du gap d'énergie sont présentes sur le **Tableau (IV-5)**.

**A partir du :**

**Figure (IV-6) et (IV-7)**, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au même point  $\Gamma$ , En conséquence les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  sont caractérisés par un gap direct.

Composés	Gap direct				
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	Expérimental
$\text{CuGaS}_2$	0.582	0.855	1.392	1.862	1.948 [13]
$\text{CuGaSe}_2$	0	0	0.707	1.094	1.62 [14] 1.68 [15]

**Tableau (IV-5) :** Les valeurs des gaps (eV) pour les composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X=\text{S,Se}$ ) calculées par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA et mBJ-GGA.

Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  :

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximation, car le gap énergétique expérimental est égal à  $E_g=1.948$  eV [13], et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à  $E_g = 1.8624$  eV.

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  :

La valeur obtenue dans l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximation, car le gap énergétique expérimental est égal à  $E_g=1.62$  eV [14] et  $E_g=1.68$  eV [15], et le gap énergétique calculé est égal à  $E_g = 1.09$  eV.

A travers le **Tableau (IV-5)** nous pouvons remarquer que :

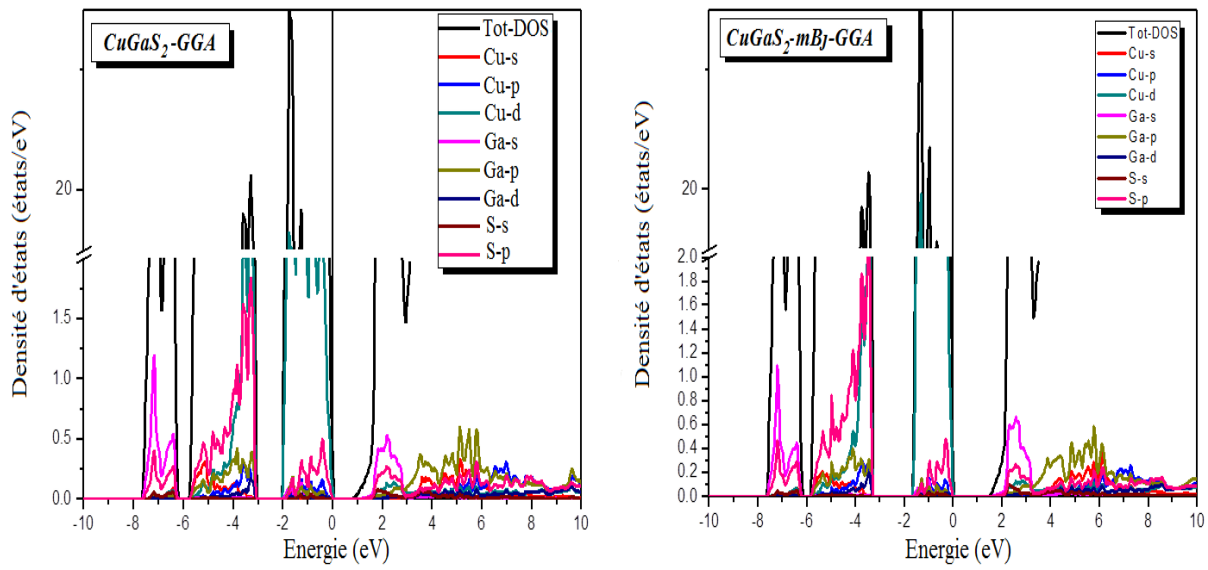
Nous trouvons que le gap augmente lors du remplacement de l'atome Se par l'atome S.

- ✓ l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations.

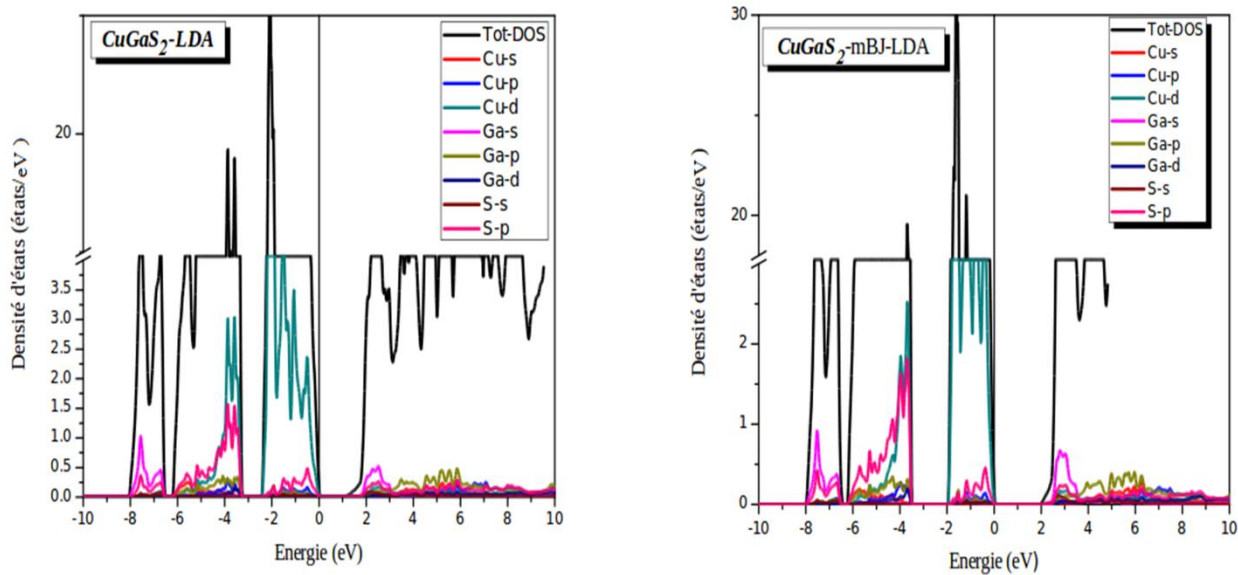
#### **IV.5.2. Densité d'états électroniques du $\text{CuGaX}_2$ (X= S, Se) :**

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) des composés  $\text{CuGaX}_2$  (X= S, Se) en utilisant les approximations GGA, LDA et mBJ.

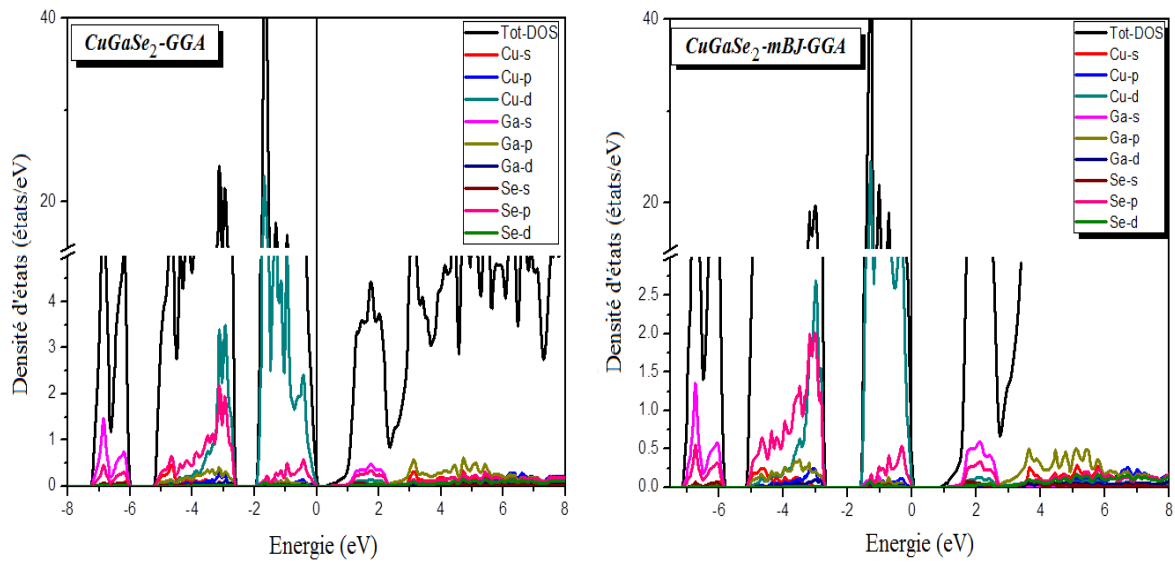
Les Figures (**IV : 8, 9, 10, 11**) représentent la densité d'états totales et partielles des composés  $\text{CuGaX}_2$  (X= S, Se) :



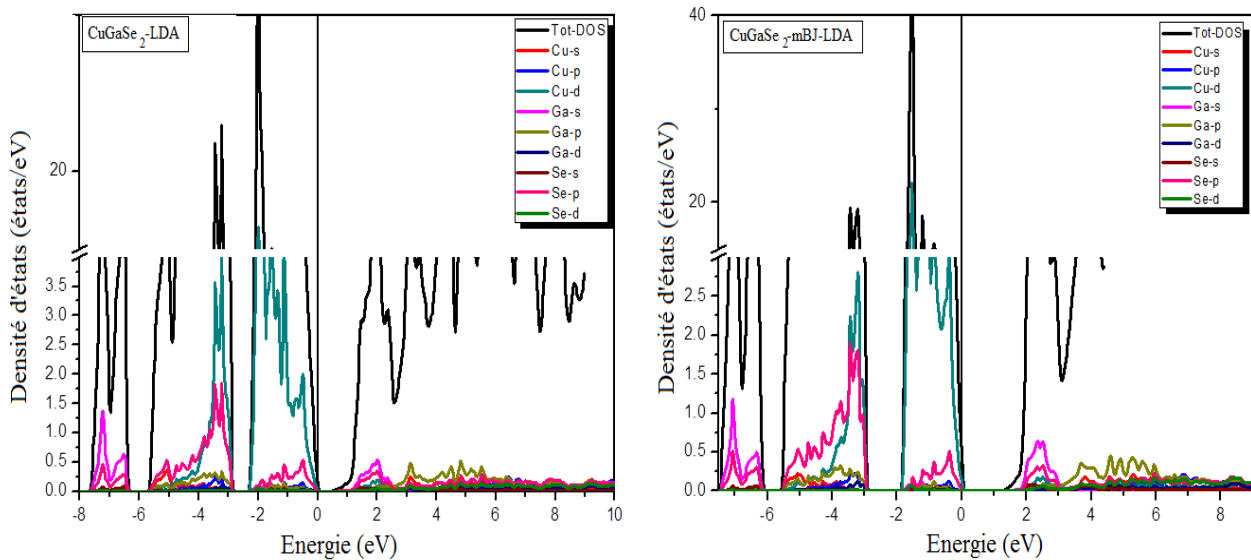
**Figure (IV-8)** : La densité d'états électroniques du  $\text{CuGaS}_2$  calculée par GGA et mBJ-GGA.



**Figure (IV-9)** : La densité d'états électroniques du  $\text{CuGaS}_2$  calculée par LDA et mBJ-LDA.



**Figure (IV-10)** : La densité d'états électroniques du  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par GGA et mBJ-GGA.



**Figure (IV-11)** : La densité d'états électroniques du  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par LDA et mBJ-LDA.

Les Figures (IV : 8 et 9) représente la densité d'états totales et partielles du  $\text{CuGaS}_2$  calculée par les approximations GGA,LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences nous avons trois régions :

- 1<sup>ère</sup> régions entre (-8 eV et -6 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s du Ga avec une faible contribution de l'orbitale p du S.
- 2<sup>ème</sup> régions entre (-6 eV et -3 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Cu avec l'orbitale p du S et une faible contribution de l'orbitale p et d du Ga
- 3<sup>ème</sup> régions entre (-2 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Cu avec une faible contribution de l'orbitale s du Ga.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p du Ga avec l'orbitale p du S et une faible contribution du s du Cu.

La Figure (IV:10 et 11) représente la densité d'états totales et partielles du  $\text{CuGaSe}_2$  calculée par les approximations GGA , LDA et mBJ-GGA , mBJ-LDA. Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences, trois régions

- 1<sup>ère</sup> régions entre (-7.1 eV et -6.1 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s du Ga avec l'orbitale p du Se une très faible contribution de l'orbitale d du Se.
- 2<sup>ème</sup> régions entre (-5 eV et -2.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Cu avec l'orbitale p du Se et une faible contribution de l'orbitale d et p du Se.
- 3<sup>ème</sup> régions entre (-1.6 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Cu avec une faible contribution de l'orbitale p du Se et très faible contribution de l'orbitale d du Se.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des conceptions qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p du Ga et Se avec l'orbitale s du Ga et une faible contribution du p du Se et Cu.

## IV.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 [16].

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 [17].

### IV.6.1. Rappel théorique :

#### IV.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 [18] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{IV-4})$$

#### IV.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 :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV-5})$$

$n(\omega)$  : 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 :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV-6})$$

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

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

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [19].

#### IV.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 [20-21] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{IV. 8})$$

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

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{IV. 9})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  pour une fréquence  $\omega$  est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar\omega$  [22-23] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV. 10})$$

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 [24, 25] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (\text{IV. 11})$$

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

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

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV. 13})$$

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  $\varepsilon$  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 :

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

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{IV. 15})$$

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 [26, 27] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 16})$$

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

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  obtenu directement à partir de la relation [28, 29] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV-18})$$

Le spectre de la réflectivité  $R(\omega)$ , pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [30] :

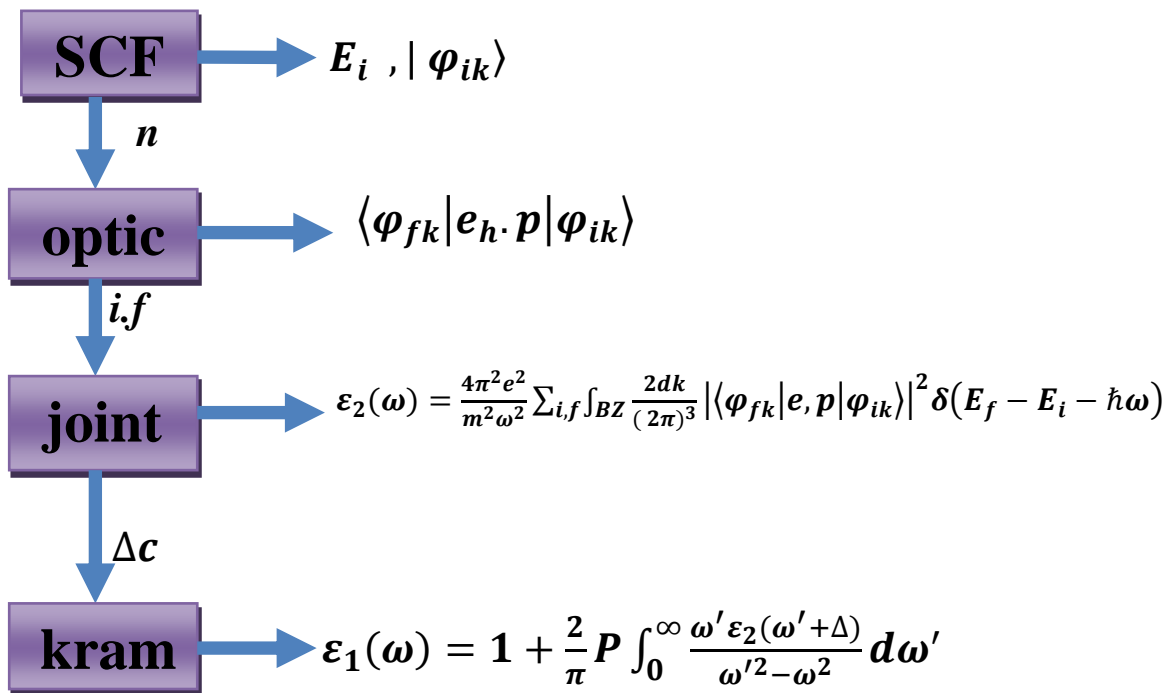
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{IV-19})$$

### IV.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 (IV-12)**.

- 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  $\langle \varphi_{jk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$ .
- 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 orbitalaire 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 »  $\Delta c$ . 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 (IV-12) :** Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

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  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  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 mBJ-LDA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV.

#### IV.6.4. 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 (IV-13)**. 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  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$   $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ .

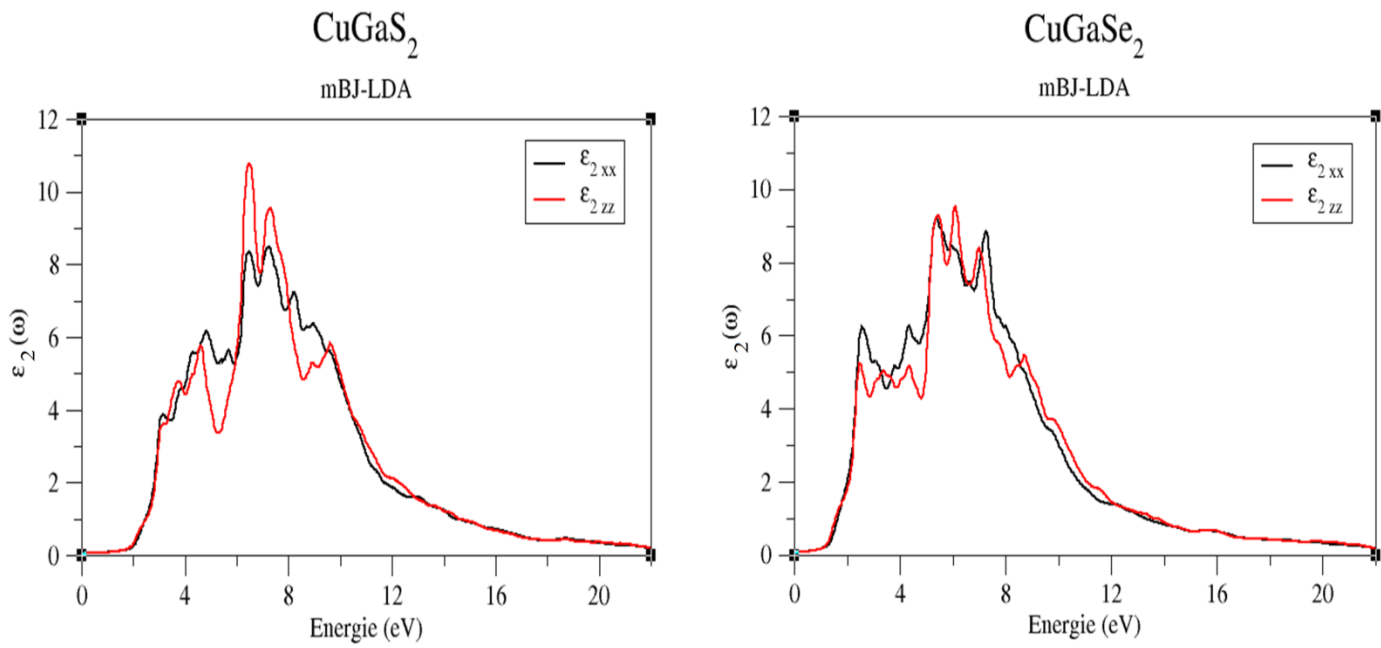
La **Figure (IV-13)** illustre la variation de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ .

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 1.77, 0.94 eV pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement, (**Figure (IV-13)**). Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directes ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ). Le maximum de l'absorption pour les deux composés est situé à 6.48 et 6.09 eV pour  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement.

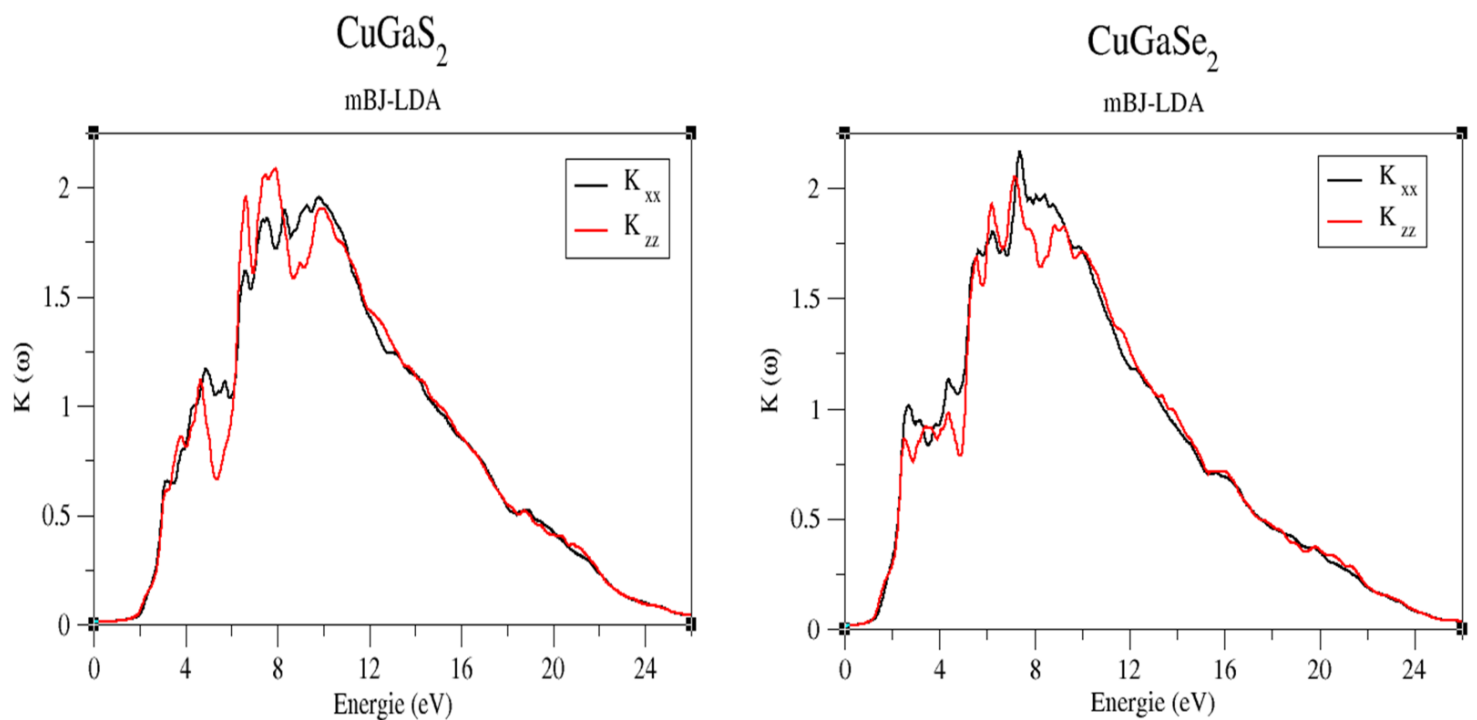
Une légère anisotropie est observée entre les composantes de  $\varepsilon_2(\omega)$  pour  $\text{CuGaS}_2$ . Le pic majeur se produisant à 6.48 eV (6.09 eV), le long de l'axe  $z$ , pour  $\text{CuGaS}_2$  ( $\text{CuGaSe}_2$ ) respectivement.

#### IV.6.5. Coefficient d'extinction :

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la **Figure (IV-14)**. 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 7.91 eV pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  selon l'axe  $z$ , et 7.37 eV pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  selon l'axe  $x$ , correspond au zéro de  $\varepsilon_1(\omega)$ . L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.



**Figure (IV-13) :** Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.



**Figure (IV-14) :** Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.

#### IV.6.6. 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 [31] comme le montre la **Figure (IV-15)**. 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 (IV-9)**.

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 (IV-15)** montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive)  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . 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 (IV-15)** 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  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  à environ 20.8 et 22.52 eV respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 7.64 eV pour  $\text{CuGaS}_2$  et 7.15 eV pour  $\text{CuGaSe}_2$ . 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.

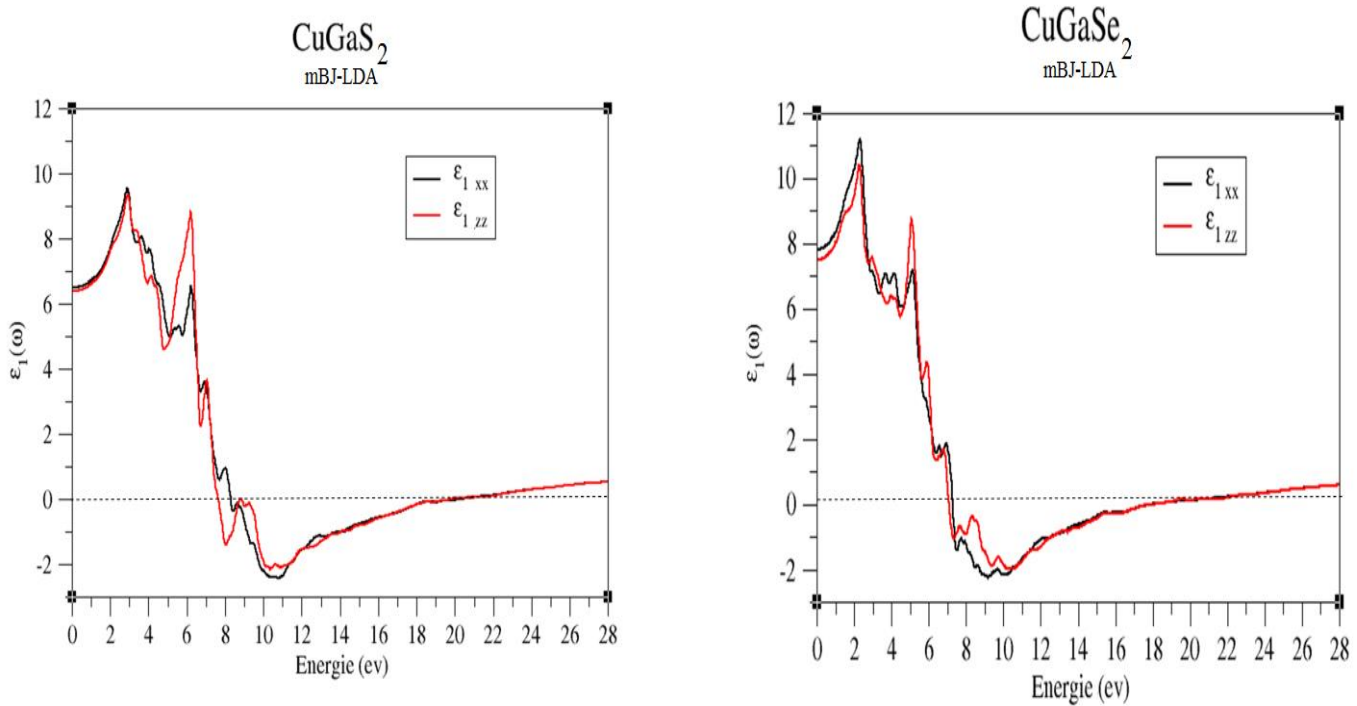
De la **Figure (IV-15)**, on peut voir une légère anisotropie dans la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour les deux composés à proximité du pic principal. à partir du modèle de Penn  $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left( \frac{\hbar\omega p}{E_g} \right)^2$  [32], la bande interdite de  $\text{CuGaS}_2$  est plus grande que celle du composé  $\text{CuGaSe}_2$ . C'est-à-dire on constate qu'un faible gap énergétique **Figure (IV-15)**, donne une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ .

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  $R(\omega)$ .

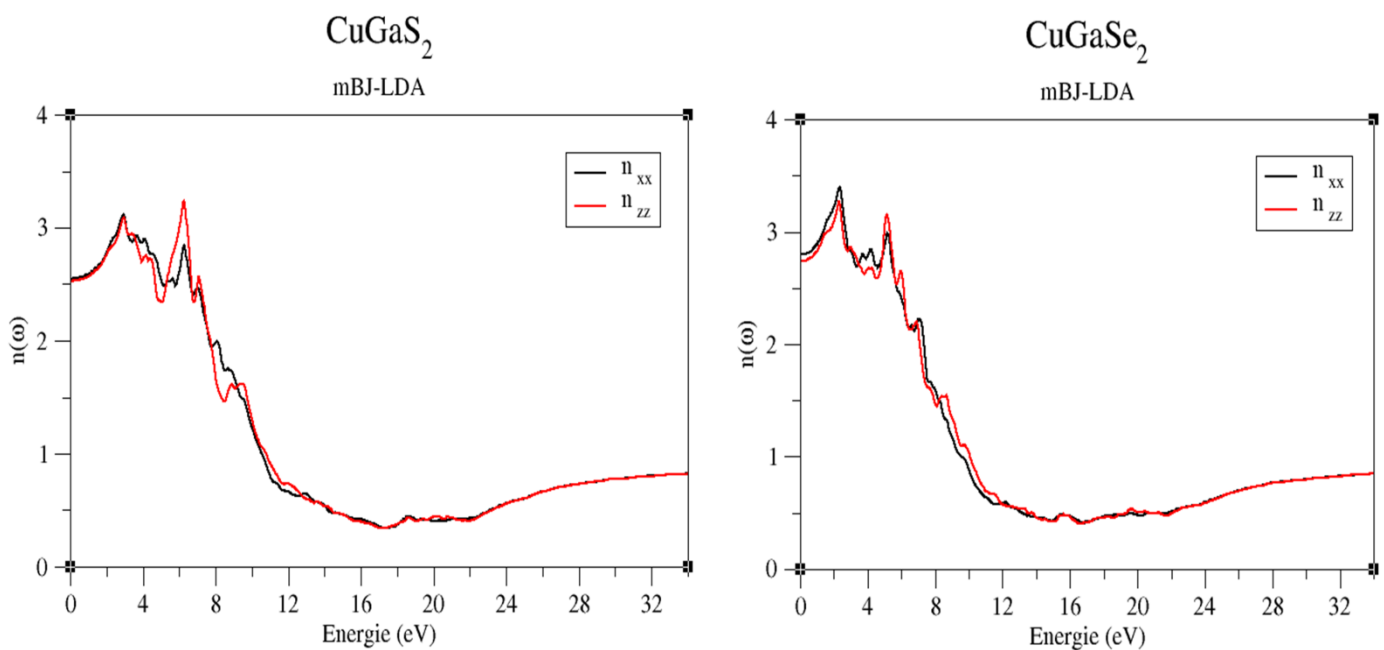
L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (IV-15)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}$ . L'indice de réfraction statique calculé  $n(0)$  est résumé dans le même tableau avec  $\varepsilon_1(0)$ . Notez dans le **Tableau (IV-6)** à titre d'exemple que le  $\text{CuGaS}_2$  avec son gap énergétique plus petit que  $\text{CuGaSe}_2$  a des valeurs les plus élevées de la constante diélectrique statique et de l'indice de réfraction statique. 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 légèrement anisotropes.

Les composés	$\varepsilon_1(0)$		$n(0)$		Valeur théorique [11]	
	$\varepsilon_{xx}$	$\varepsilon_{zz}$	$n_{xx}$	$n_{zz}$	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$
$\text{CuGaS}_2$	6.49	6.39	2.54	2.52	6.88	2.62
$\text{CuGaSe}_2$	7.82	7.49	2.79	2.79	7.98	2.82

**Tableau (IV-6)** :  $\varepsilon_1(0)$  calculé et  $n(0)$  des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.



**Figure (IV-15) :** Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.



**Figure (IV-16) :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.

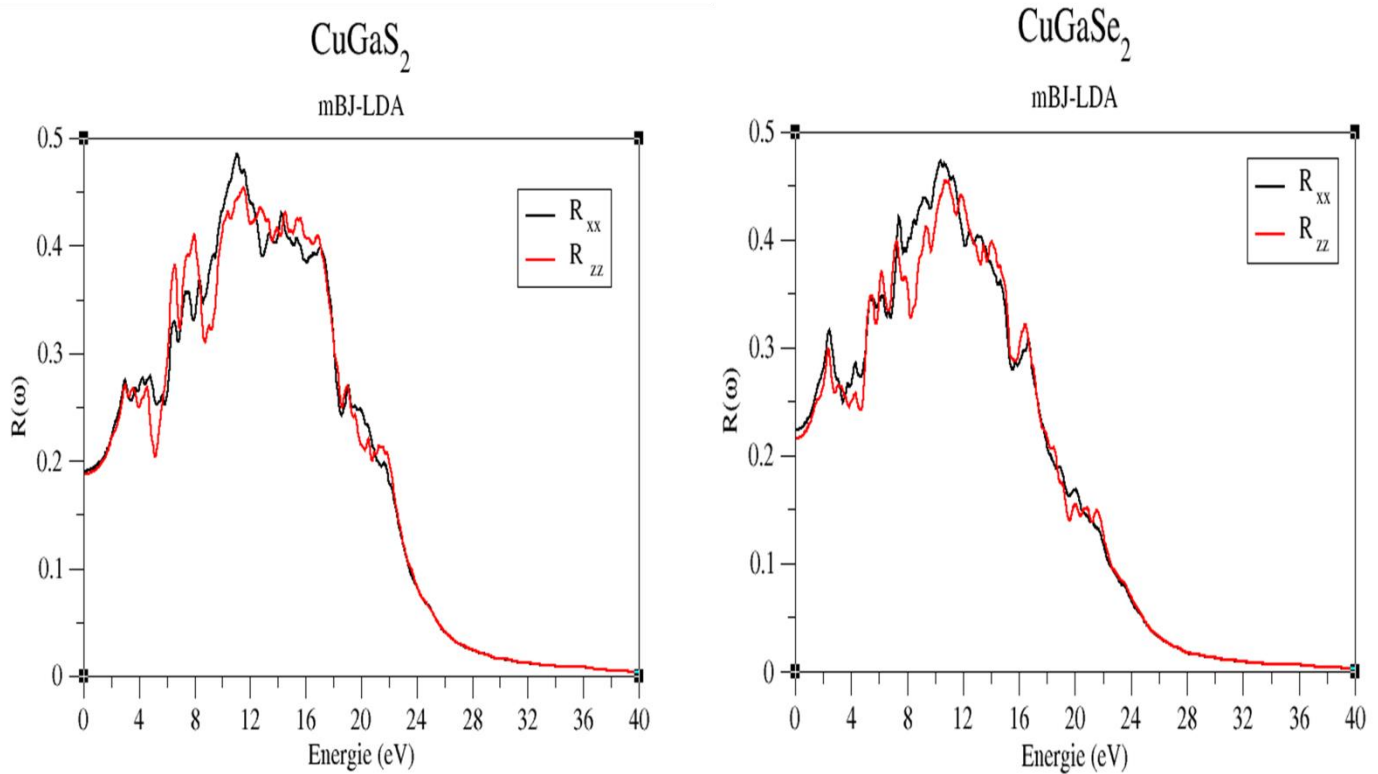
#### IV.6.7. Le spectre de réflectivité :

Selon la **Figure (IV-17)**, on observe que, à basses énergies ces chalcopyrites possèdent une petite réflectivité. Elle commence à 19 % pour  $\text{CuGaS}_2$  et environ 21% pour  $\text{CuGaSe}_2$ , puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. Le maximum de réflectivité forte se produit à des énergies plus élevées autour de 11.05 eV pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  et 10.40 pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$ . Ces maximales de réflectivité résultent de transitions inter-bandes.

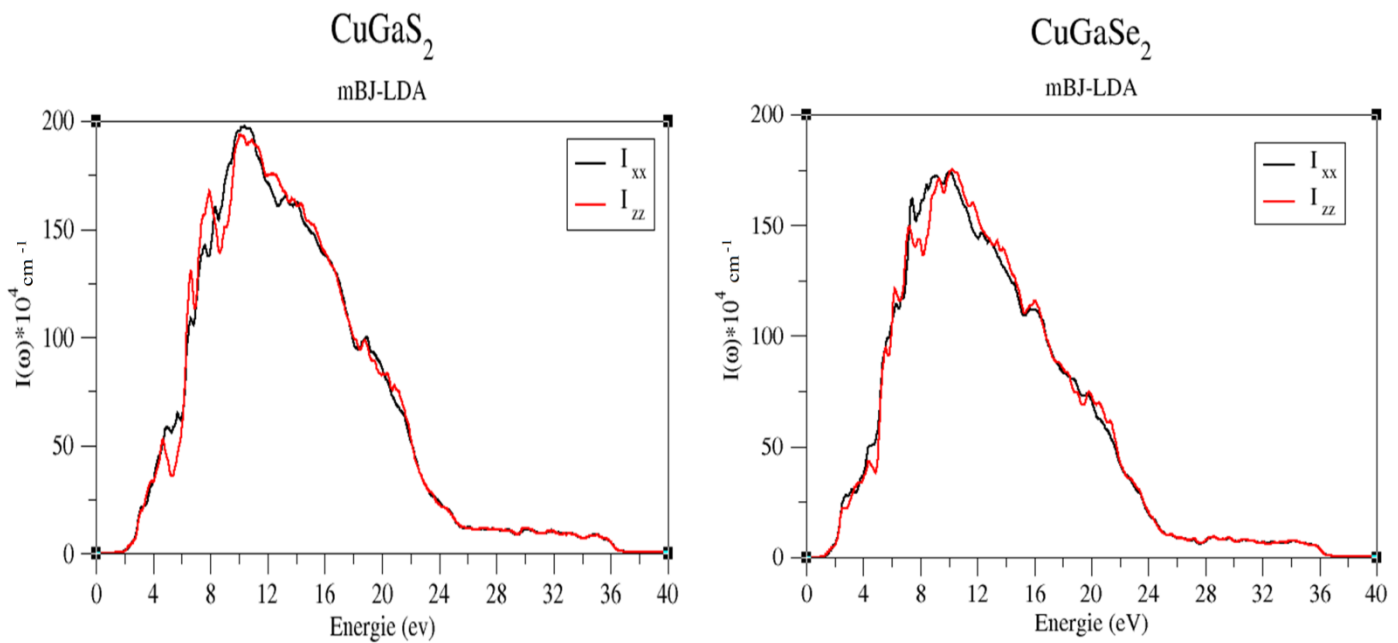
#### IV.6.8. Le coefficient d'absorption :

Les coefficients d'absorption de  $\text{CuGaS}_2$  et de  $\text{CuGaSe}_2$  sont présentés sur la **Figure (IV-18)**. 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 ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et augmente rapidement. Pour,  $\text{CuGaS}_2$  le pic fort est observé à 10.24 eV le long de l'axe  $x$ . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 10.24-10.75 eV et pour  $\text{CuGaSe}_2$  le pic fort est observé à 10.26 eV le long de l'axe  $x$ . Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 10.26-10.92 eV.



**Figure (IV-17) :** Spectres de réflectivité des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.



**Figure (IV-18) :** Le coefficient d'absorption des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  avec mBJ-LDA.

#### IV.6.9. La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est un facteur important décrivant la perte d'énergie des photons 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 :

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV-20})$$

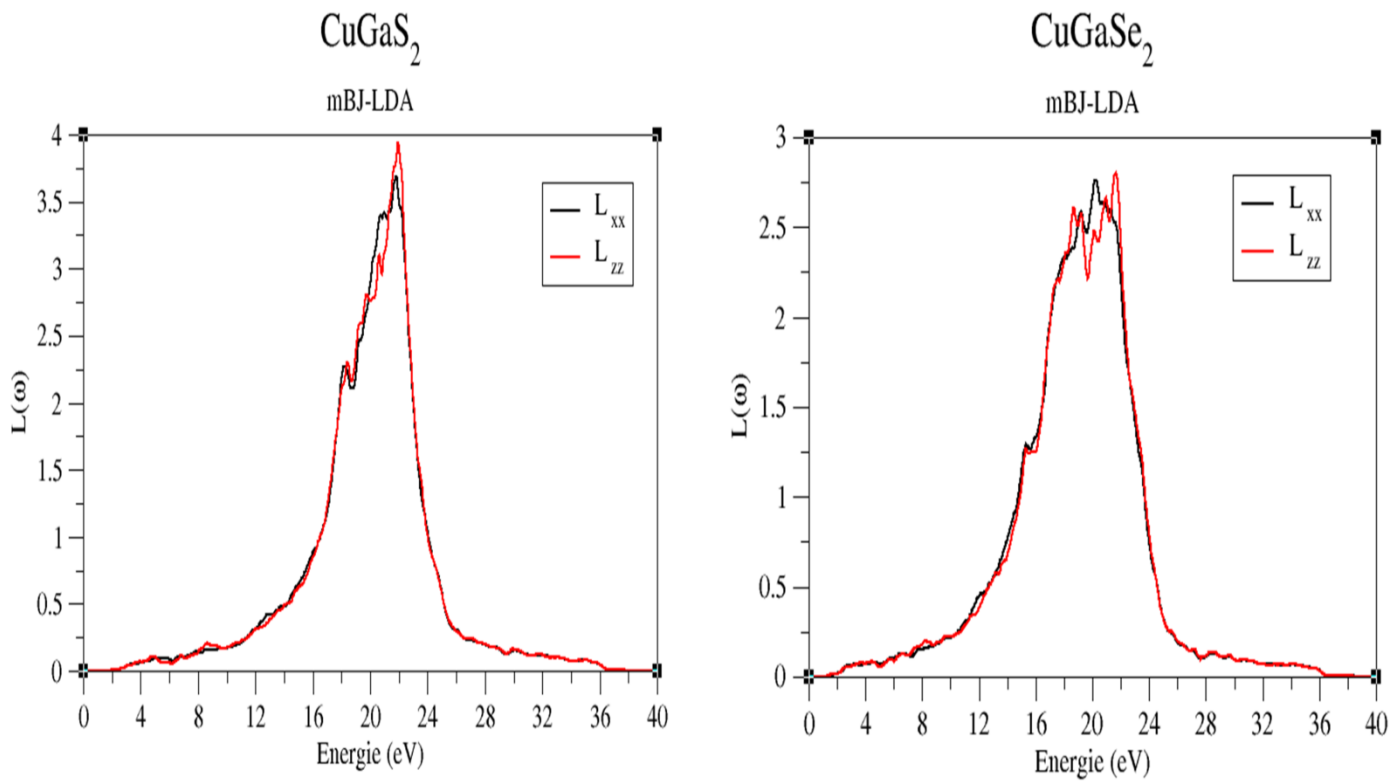
Qui peut aussi être écrite comme suit

$$L(\omega) = \left( \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV-21})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (IV-19)**.

Pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , sa gamme d'énergie 20.88-22.01 eV, et 20.78-21.85 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 21.94 eV pour  $\text{CuGaS}_2$ , et le pic le long de l'axe  $z$  est le plus élevé à une énergie de 21.69 eV pour  $\text{CuGaSe}_2$ .

Notons que pour les composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , 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  $\omega_p$ . Par conséquent, à titre d'exemple l'énergie plasmatique  $\hbar\omega_p$  de sa position de pointe est 21.94, 21.69 pour  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement.



**Figure (IV-19) :** Spectres de perte d'énergie des composés CuGaS<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> avec mBJ-LDA.

**Références :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat.Vienna, Austria. (2001).
- [2] O. K. Anderson. Phys. Rev. B 42. 3060. (1975).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865. (1996).
- [4] J. P. Perdew, and Y. Wang. Phys. Rev. B 45. 13244. (1992).
- [5] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124. 221101. (2006).
- [6] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16. 1748. (1977).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13. 5188. (1976).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30. 244. (1944).
- [9] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59. 5415. (1973).
- [10] Landolt-Börnstein, in Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors.
- [11] P. Nayebi et al. / Physica B 416 .55-63. (2013).
- [12] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse. Phys. Rev. B 62 (2000) 13546. [12] J.E. Jaffe and A.Zunger. Phys Rev. B 29. Number 4. 1982. (1984).
- [13] J.E. Jaffe and A.Zunger, Pys. Rev . B 29. Number, 4. 1982. (1984).
- [14] V. V. Kindyak, A. S. Kindyak, V. F/Gremenok, I. A. Vicrorov, Thin. Solide Films 293. 75. (1989).
- [15] L. Martil, Vacuum. 42. 570. (1991).
- [16] B. Chalmers, Structure et Proprietes des Solides, Ed Masson, Paris, New York, 65. (1987).
- [17] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61. 4869. (1987).
- [18] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants electronique, 4 Ed. Masson 21. 23. 24. 25. 33. 419. 420. (1998).
- [19] C. Kittel, Physique de l'etat solide, Ed. Dunod Universite 287, 325. (1983).
- [20] J.S. Tell, Phys. Rev. 104. 1760. (1956).
- [21] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 547. (1926).
- [22] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford. (1973).

- [23] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck. Phys. Rev. B 60. 8610. (1999).
- [24] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished. (1998).
- [25] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag. 233. (1999).
- [26] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54. 1673. (1996).
- [27] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [28] 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).
- [29] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B 12. 5016. (1975).
- [30] D.R. Hartree. Proc.Camb. Philos. Soc. 24. 89. (1928).
- [31] 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).
- [32] D. R. Penn. Phys. Rev. B 128. 2093. (1962).

### Conclusion générale :

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ) et les propriétés électroniques (structure de bandes et la densité d'états électroniques) et les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et la perte d'énergie) des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) du chalcopyrite. Ceci en utilisant la méthode ab-initio (méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations : LDA, GGA et mBJ.

✓ Pour les propriétés structurales :

Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$ , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 1.31 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 1.19 % par rapport à valeurs expérimentales.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$  avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$ , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 3.4 % par rapport aux valeurs expérimentales, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 0.83 % par rapport à valeurs expérimentales.

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$  avec les deux approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

Lors de la comparaison des valeurs du paramètre interne  $u$  dans le Tableau (IV-2) calculée par relation (A) avec les valeurs des positions atomiques de structure, nous avons constaté qu'il est égal.

Pour la longueur de la liaison dans  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) :

Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$ , notez la différence de longueur de liaison  $\text{Cu-X}_2$  nous trouvons que la méthode LDA donne moins de résultat que GGA. En les comparant aux résultats théoriques et expérimentaux, nous trouvons que le résultat est approximatif GGA plus proche que LDA

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$ , notez que l'approximation GGA augmente la longueur des liaisons, en comparant les résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux, et pour la approximation LDA, nous avons constaté que les résultats correspondaient aux résultats expérimentaux.

Les liaison des angles :

On peut constater que la liaison des angles de tous les composé augmente de  $\text{Cu-Ga-Cu}$  à  $\text{Ga-X-Ga}$ . Alors que nous notons cette valeur de liaison des angles de tous les composé fixé pour les deux approximation.

✓ Pour les propriétés électroniques:

Nos calculs montrent que  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  ont un gap direct au point ( $\Gamma$ ) qui sont calculées avec les approximations GGA, LDA et mBJ. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant mBJ-LDA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons trouvé que le gap augmente lors du remplacement de l'atome Se par l'atome S.

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S, Se}$ ) nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composé.

✓ Pour les propriétés optiques :

Nous avons calculé les propriétés optiques avec l'approximation mBJ-LDA où nous avons noté que les résultats  $\epsilon_1(0)$  et  $n(0)$  sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Nous avons également présenté les fonctions diélectriques complexes des composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S, Se}$ ). Nos résultats pour les parties imaginaires sont utilisés pour produire les parties réelles de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, la réflectivité et les coefficients d'absorption optique sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.

**Liste des Tableaux****Chapitre I:**

N° de Tableau	Titre	Page
<b>Tableau (I-1)</b>	Les paramètres cristallins $a$ , $c$ , $c/a$ et $u$ expérimental	12

**Chapitre IV:**

N° de Tableau	Titre	Page
<b>Tableau (IV-1)</b>	Les valeurs des $R_{MT}$ , $K_{points}$ et $R_{mt} * K_{max}$ des composés $CuGaX_2$ ( $X= S, Se$ )	42
<b>Tableau (IV-2)</b>	Les paramètres structuraux des composés $CuGaX_2$ ( $X= S, Se$ ) calculées par les approximations GGA et LDA.	47
<b>Tableau (IV-3)</b>	Les calculs et les valeurs théorique et expérimental de la longueur de la liaison dans $CuGaX_2$ ( $X= S, Se$ ).	49
<b>Tableau (IV-4)</b>	Les calculs et les valeurs théorique de angles $CuGaX_2$ entre les différents atomes pour les composés $CuGaS_2$ et $CuGaSe_2$ calculée par GGA et LDA.	50
<b>Tableau (IV-5)</b>	Les valeurs des gaps (eV) pour les composés $CuGaX_2$ ( $X=S, Se$ ) calculées par GGA, LDA, mBJ-LDA et mBJ-GGA.	54
<b>Tableau (IV-6)</b>	$\epsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ des composés $CuGaS_2$ et $CuGaSe_2$ avec mBJ-LDA.	68

## Liste des figures

### Chapitre I :

N°	Titre	Page
<b>Figure (I-1)</b>	Représentation des ressources de production d'énergie mondiale.	05
<b>Figure (I-2)</b>	principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	07
<b>Figure (I-3)</b>	Diagramme de substitution Cationique.	09
<b>Figure (I-4)</b>	structure Sphalérite.	10
<b>Figure (I-5)</b>	La structure de chalcopyrites $\text{CuGaS}_2$ .	12

### Chapitre II :

N°	Titre	Page
<b>Figure (II-1)</b>	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	23

### Chapitre III :

N°	Titre	Page
<b>Figure (III-1)</b>	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.	28
<b>Figure (III-2)</b>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	34
<b>Figure (III-3)</b>	L'organigramme des programmes du code <b>Wien2k</b> .	38

**Chapitre IV :**

N°	Titre	Page
<b>Figure (IV-1)</b>	La structure cristalline du $\text{CuGaS}_2$ (a ,b) et $\text{CuGaSe}_2$ (c,d).	43
<b>Figure (IV-2)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume des composés $\text{CuGaX}_2$ (X=S,Se) calculée par LDA .	45
<b>Figure (IV-3)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé $\text{CuGaS}_2$ calculée par LDA et GGA.	46
<b>Figure (IV-4)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé $\text{CuGaSe}_2$ calculée par GGA et LDA.	46
<b>Figure (IV-5)</b>	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin chalcopyrite.	51
<b>Figure (IV-6)</b>	La structure de bandes du $\text{CuGaS}_2$ en utilisant a) GGA ,b) mBJ –GGA et c) LDA , d) mBJ-LDA.	52
<b>Figure (IV-7)</b>	La structure de bandes du $\text{CuGaSe}_2$ en utilisant a) GGA ,b) mBJ-GGA et c) LDA ,d) mBJ-LDA.	53
<b>Figure (IV-8)</b>	La densité d'états électronique du $\text{CuGaS}_2$ calculée par GGA et mBJ-GGA.	56
<b>Figure (IV-9)</b>	La densité d'états électronique du $\text{CuGaS}_2$ calculée par LDA et mBJ-LDA .	56
<b>Figure (IV-10)</b>	La densité d'états électronique du $\text{CuGaSe}_2$ calculée par GGA et mBJ-GGA.	57
<b>Figure (IV-11)</b>	La densité d'états électronique du $\text{CuGaSe}_2$ calculée par LDA et mBJ-LDA.	57
<b>Figure (IV-12)</b>	Schéma des différentes étapes de calcul la fonction diélectrique complexe.	63

<b>Figure (IV-13)</b>	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ utilisant mBJ-LDA.	66
<b>Figure (IV-14)</b>	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	66
<b>Figure (IV-15)</b>	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	69
<b>Figure (IV-16)</b>	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	69
<b>Figure (IV-17)</b>	Spectres de réflectivité des composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	71
<b>Figure (IV-18)</b>	Le coefficient d'absorption des $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	71
<b>Figure (IV-19)</b>	Spectres de perte d'énergie des composés $\text{CuGaS}_2$ et $\text{CuGaSe}_2$ avec mBJ-LDA.	73

## **Résumé:**

Chalcopyrite est un groupe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'électronique " l'électronique et optique ". En raison de sa distinction des propriétés électroniques et la théorie linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs de la famille (Cu-III-VI<sub>2</sub>). Ce qui est devenu largement utilisé dans la recherche et le développement de nouvelles cellules solaires.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés électroniques et optiques des composés CuGaX<sub>2</sub>(X= S, Se) utilisés comme des matériaux dans les cellules solaires selon la méthode (FP-LAPW), dans le cadre du programme du code (Wien2k) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour calculer et analyser les propriétés électroniques et optiques.

## **Mots-clés**

Les cellules solaires- Propriétés électroniques - Propriétés optiques - (DFT) - (FP-LAPW) – Chalcopyrite.

## **Abstract:**

Chalcopyrite is a group of promising materials in the field of electronics "electronics and optics". Because of its distinction of electronic properties and linear and nonlinear theory. Among these materials, family semiconductors (Cu-III-VI<sub>2</sub>). What has become widely used in the research and development of new solar cells.

The objective of this work is to study the electronic and optical properties of compounds CuGaX<sub>2</sub>(X= S, Se) used as materials in solar cells according to the method (FP-LAPW), within the framework of the code (Wien2k) which is based on density functional theory (DFT) to calculate and analyze the electronic and optical properties.

**Key words :** Solar cells - Electronic properties - Optical properties - (DFT) - (FP-LAPW) - Chalcopyrite.

## المخلص :

الشلكوبيرايت هي مجموعة المواد الواعدة في ميدان الالكترونك "الالكترونك الضوئي او البصري" بسبب امتيازها بالخصائص الالكترونية ونضرية خطية وغير خطية من بين هذه المواد "شبه الموصل" من عائلة ( Cu-III-VI<sub>2</sub> ) والتي اصبحت واسعة الاستعمال في البحث وتطوير الخلايا الشمسية الجديدة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الالكترونية والخصائص الضوئية للعناصر CuGaX<sub>2</sub>(X= S, Se) المستعملة كمادة داخل

الخلية الشمسية باستعمال طريقة (FP-LAPW) ضمن برنامج الحساب (Wien2k) الذي يعتمد على نظرية (DFT) من اجل

حساب وتحليل خصائصها الالكترونية والضوئية.

## الكلمات المفتاحية :

الخلايا الشمسية - الخصائص الالكترونية - الخصائص الضوئية - (FP-LAPW) - (DFT) - الشلكوبيرايت.